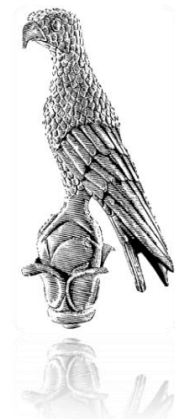


Μοριακοί καταλύτες-Fe για παραγωγή H₂ από μυρμηκικό οξύ



ΓΚΑΤΖΙΟΥΡΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ

"ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΣΗ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ"

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΑΡΙΑ ΛΟΥΛΟΥΔΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ & ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023

Περιεχόμενα

Abstarct.....	4
Περίληψη.....	5
Ευχαριστίες	6
1) Εισαγωγή	7
1.1)Υδρογόνο.....	8
1.2)Φορμικό οξύ	17
1.3)Καταλυτικές Αντιδράσεις.....	23
1.4)Γενικός καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης Φορμικού οξέος	27
1.5)Ομογενείς καταλύτες.....	28
1.5.1) Καταλύτες ευγενών μετάλλων	29
1.5.2) Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων	35
1.6) Ετερογενείς καταλύτες	40
1.6.1) Μονομεταλλικοί καταλύτες	42
1.6.2) Διμεταλλικοί καταλύτες.....	47
1.6.3)Τριμεταλλικοί καταλύτες.....	50
1.7) Σύγκριση.....	52
2) Σκοπός.....	53
3) Πειραματικό μέρος.....	54
3.1) Ετερογενές καταλυτικό σύστημα $Fe^{2+}/IGOPS/PP_3$	55
3.1.1) Χαρακτηρισμός IGOPS.....	55
3.1.2) Καταλυτική μελέτη.....	59
3.1.3) Εύρεση κατάλληλων συνθηκών.....	60
3.1.4) Μελέτη Δυναμικού Διαλύματος E_h	65
3.1.5) Σταθερότητα του καταλύτη.....	66
3.1.6) Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη.....	68
3.2) Ετερογενές καταλυτικό σύστημα $Fe^{II}/IPS/PP_3$ (1:2:1).....	72
3.2.1) Χαρακτηρισμός IPS.....	72
3.2.2) Καταλυτική μελέτη.....	76
3.2.3) Μελέτη δυναμικού διαλύματος E_h	77
3.2.4) Σταθερότητα του καταλύτη.....	78

3.2.5) Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη.....	81
3.3) Καταλυτική μελέτη του ομογενούς συστήματος Fe ^{II} /imidazole/PP ₃ (1:2:1).....	85
3.3.1) Εύρεση κατάλληλων συνθηκών.....	85
3.3.2) Μελέτη Δυναμικού Διαλύματος E _h	88
3.3.3) Σταθερότητα του καταλύτη.....	89
3.4) Σύγκριση της καταλυτικής δραστηρότητας των ετερογενών συστημάτων IGOPS και IPS με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα με ιμιδαζόλιο.....	92
3.5) Ετερογενές σύστημα Fe ²⁺ /Impyridine@SiO ₂ /PP ₃ (1:2:1).....	96
3.5.1) Χαρακτηρισμός Impyridine@SiO ₂	96
3.5.2) Καταλυτική μελέτη.....	100
3.5.3) Μελέτη δυναμικού διαλύματος E _h	101
3.5.4) Σταθερότητα του καταλύτη.....	102
3.5.5) Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη.....	104
3.6) Καταλυτική μελέτη του ομογενούς συστήματος Fe ^{II} /Impyridine/PP ₃ (1:2:1).....	108
3.6.1) Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E _h).....	108
3.6.2) Σταθερότητα του καταλύτη.....	109
3.7) Σύγκριση της καταλυτικής δραστηρότητας του ετερογενούς συστήματος Impyridine@SiO ₂ με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα με Impyridine.....	110
3.8) Σύγκριση μεταξύ όλων των καταλυτικών συστημάτων.....	112
4) Συμπεράσματα.....	115
5) Βιβλιογραφία.....	118

Abstarct

One of the most important issues, that concerns the scientific community in the last 10 years, is the use of hydrogen for energy production. Although the role of hydrogen in the future of energy isn't doubtful anymore, hydrogen itself isn't naturally ready for use molecule, but exists in other chemical compounds. In this context, Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) are the most known for their hydrogen carrying ability. Among them, formic acid and methanol, are the most superior in the catalytic dehydrogenation by metal complexes thus were used in the present thesis. In our present work, the chosen metal precursor is the Iron (Fe^{2+}), due to its low cost and catalytic ability. Furthermore, we examined a variety of heterogeneous catalytic systems and their homogeneous counterparts, likewise their comparison. The heterogeneous systems contain a metal precursor Fe^{2+} , an organic ligand (imidazole, Impyridine) that is immobilized on the surface of silica (SiO_2), a phosphine ligand (PP_3) and the substrate formic acid (FA, HCOOH). The catalysts are coded and their names are: IGOPS, IPS, Impyridine@ SiO_2 . All these systems, heterogeneous and homogeneous, are examined and compared by their catalytic performance (TONs, TOFs), stability and recyclability. Also characterized by thermal and spectroscopic analysis (Tg, FT-IR, RAMAN). Last but not least, we cite their possible catalytic mechanisms. According to stability, IGOPS was the best among heterogeneous catalysts, which produced 8.42 L of gasses (H_2+CO_2) with TONs= 22953 and TOFs= 5571 h^{-1} . According to recyclability, IPS was the best, which achieved 2 reuses alongside with 2,5 L of gasses. In contrast, IGOPS achieved 2 reuses but the total volume of produced gasses was 1,4 L. The homogenous system with imidazole ligand was the best catalytic system in terms of stability, with 9L of gasses and TONs= 24535 and TOFs= 5705 h^{-1} , but as all homogeneous systems, it can't be recyclable.

Περίληψη

Ένα από τα πιο σημαντικά θέματα που απασχολούν την ερευνητική κοινότητα τα τελευταία 10 χρόνια, είναι η χρήση του υδρογόνου για την παροχή ενέργειας. Παρόλο ο ρόλος του στο μέλλον την ενέργειας δεν αμφισβητείται πλέον, το υδρογόνο δεν είναι μόριο φυσικά έτοιμο προς χρήση, αλλά υπάρχει σε διάφορα άλλα χημικά μόρια. Σε αυτό το πλαίσιο, οι υγροί οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHCs) είναι οι πιο γνωστοί, διότι έχουν αποθηκευμένο υδρογόνο και μπορούν να το παράξουν μέσω της αντίδρασης της κατάλυσης. Ανάμεσά τους, το Φορμικό οξύ και η Μεθανόλη, αποτελούν τα πιο κατάλληλα υποστρώματα στην κατάλυση αφυδρογόνωσης από μεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρούσα διατριβή. Στη συγκεκριμένη έρευνα, η επιλεγόμενη πρόδρομη ένωση μετάλλου είναι ο σίδηρος (Fe^{2+}), λόγω του χαμηλού κόστους και της ικανότητας τους για κατάλυση. Στην παρούσα έρευνα εξετάζονται διάφορα ετερογενή καταλυτικά συστήματα και τα αντίστοιχα ομογενή τους, όπως επίσης και η μεταξύ τους σύγκριση. Τα ετερογενή συστήματα περιέχουν μια πρόδρομη ένωση μετάλλου του σιδήρου (Fe^{2+}), έναν οργανικό υποκαταστάτη (imidazole, Impyridine), ο οποίος είναι ακινητοποιημένος πάνω στην επιφάνεια της σίλικας (SiO_2), έναν υποκαταστάτη φωσφίνης (PP_3) και ένα υπόστρωμα το φορμικό οξύ (FA, HCOOH). Οι καταλύτες είναι κωδικοποιημένοι με τα εξής ονόματα: IGOPS, IPS, Impyridine@ SiO_2 . Όλα αυτά τα συστήματα εξετάστηκαν ως προς την απόδοσή τους (TONs, TOF) και την σταθερότητά τους αλλά και την ικανότητα για επαναχρησιμοποίηση. Χαρακτηρίστηκαν μέσω θερμικής και φασματοσκοπικής ανάλυσης (TG, FT-IR, RAMAN). Τέλος παραθέτουμε και τους πιθανούς καταλυτικούς μηχανισμούς. Σύμφωνα με την σταθερότητα, το IGOPS είναι το καλύτερο ανάμεσα στους ετερογενείς καταλύτες, το οποίο παρήγαγε 8,42L αερίων (H_2+CO_2) με TONs= 22953 και TOFs= 5571 h^{-1} . Σύμφωνα με την ικανότητα επαναχρησιμοποίησης, το IPS ήταν το καλύτερο, το οποίο κατάφερε να κάνει δύο επαναχρησιμοποιήσεις με 2,5L επιπλέον αερίων. Αντίθετα, το IGOPS πέτυχε και αυτό δυο επαναχρησιμοποιήσεις αλλά ο όγκος αερίων που παρήγαγε ήταν 1,4L. Το ομογενές σύστημα με υποκαταστάτη το ιμιδαζόλιο, ήταν το καλύτερο καταλυτικό σύστημα στα πλαίσια σταθερότητας, με 9L παραγόμενων αερίων και TONs= 24535 και TOFs= 5705 h^{-1} . Όμως, όπως όλα τα ομογενή καταλυτικά συστήματα, δεν μπορεί να ξανά χρησιμοποιηθεί.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά, την επιβλέπουσα και μέντορά μου, Καθηγήτρια Μαρία Λουλούδη, υπεύθυνη του εργαστηρίου Βιομηχανικής Κατάλυσης & Υβριδικών Υλικών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Μου παρείχε την ευκαιρία να ξεκινήσω και να ολοκληρώσω τη μεταπτυχιακή μου διατριβή καθώς επίσης να επεκτείνω τις γνώσεις μου και τις ικανότητές μου στον τομέα της Χημείας. Το ακούραστο πάθος της και οι βαθιές γνώσεις της στον τομέα αυτό με παρότρυναν να προσπαθήσω, καθώς και να αγαπήσω ακόμα περισσότερο το πεδίο της έρευνας. Οι ατελείωτες συζητήσεις στο γραφείο της για την χημεία και οι ακριβείς προβλέψεις της με έκαναν να εκτιμήσω ακόμη περισσότερο την χαρά, έστω και για την παραμικρή ανακάλυψη, παροτρύνοντάς με να συνεχίσω την μελέτη και τη διερεύνηση.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Μεταδιδάκτορα Μαρία Σολακίδου που είχε την υπομονή να με εκπαιδεύσει στο πεδίο της παραγωγής υδρογόνου, που είναι το θέμα αυτής της διατριβής. Η μεγάλη εμπειρία της, καθώς επίσης και οι ικανότητές της σε αυτό το πεδίο, επιτάχυναν την ανάπτυξη των κατάλληλων καταλυτών και την εκπόνηση αυτής εδώ της μεταπτυχιακής διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στα μέλη του εργαστηρίου, τους υποψήφιους Διδάκτορες Μαρίνο Θεοδωρακόπουλο Κατερίνα Γεμεντζή, την Φωτεινή Φράγκου, και την Αννίτα Θεοφάνους για την βοήθεια, το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και την υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω, στον Καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη και στη ερευνητική του ομάδα, για την εξαιρετική συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και το θερμό καλωσόρισμα στο εργαστήριό τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κοντινούς φίλους μου για την μεγάλη κατανόησή τους και την τεράστια πίστη που είχαν σε εμένα. Η μεγάλη υποστήριξη που μου παρείχαν ήταν ένας από τους κύριους λόγους για την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Τέλος, αλλά εξίσου σημαντικό για μένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τους γονείς μου Φρειδερίκη και Θεόδωρο, τον αδερφό μου, Κωνσταντίνο για την αγάπη τους και την συνεχή στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια δίνοντάς μου την δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα σημαντικό θέμα, όπως η έρευνα.

1) Εισαγωγή

Η κατανάλωση ενέργειας είναι στενά συνδεδεμένη με την παγκόσμια ανάπτυξη, τον πληθυσμό και το βιοτικό επίπεδο. Επί του παρόντος, περίπου το 90% του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, αλλά η εξάντλησή τους, η παγκόσμια αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας και οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με τη χρήση τους οδηγούν στην αναζήτηση εναλλακτικών και βιώσιμων πηγών ενέργειας. Το CO₂ είναι ένα σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου (μαζί με τους υδρατμούς). Το ανθρωπογενές φαινόμενο του θερμοκηπίου προκαλεί καταστροφικές συνέπειες, όπως η αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας, η όξυνση των ωκεανών, το λιώσιμο των πάγων της Αρκτικής, η μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών, οι ανθρώπινες ασθένειες και η θνησιμότητα κ.λπ. Δεδομένου ότι το CO₂ που παράγεται από τον ενεργειακό τομέα αντιπροσωπεύει περίπου το 65% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, είναι προφανές ότι είναι απαραίτητη μια μαζική αλλαγή στο τρέχον ενεργειακό σενάριο για να αποφευχθούν περαιτέρω μη αναστρέψιμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [2]. Στο πλαίσιο αυτό, η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) δήλωσε ότι η χρήση ορυκτών καυσίμων πρέπει να μειωθεί σταδιακά και η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας πρέπει να ανέλθει στο 80% του τομέα ηλεκτρικής ενέργειας έως το 2050, για να αποφευχθεί η καταστροφική κλιματική αλλαγή. Η σημασία των μη ορυκτών καυσίμων, όπως η ηλιακή ενέργεια, τα βιοκαύσιμα, ο άνεμος, η γεωθερμική θερμότητα, κ.λπ., σε ανακουφιστικά ενεργειακά ζητήματα έχει εκφραστεί σε αμέτρητες μελέτες, αλλά η ευρεία χρήση τους εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω του σχετικά υψηλού κόστους και των τεχνικών δυσκολιών τους σε ορισμένες χώρες [3].



Εικόνα 1- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Ο κεντρικός ρόλος του **υδρογόνου** στο μέλλον της ενέργειας δεν αμφισβητείται πλέον και, παρόλο που δεν είναι φυσικά διαθέσιμο ως έτοιμο προς χρήση μόριο, αλλά είναι μάλλον συνδεδεμένο σε χημικές ενώσεις με άλλα στοιχεία, η ιδανική του κατάσταση ως ενεργειακού φορέα πηγάζει από τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του. Ωστόσο, ζητήματα ασφάλειας που σχετίζονται με την αποθήκευση και τη μεταφορά του έχουν περιορίσει την εκτεταμένη χρήση του. Η αναζήτηση υλικών αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεή και υγρή κατάσταση έχει βρεθεί στο επίκεντρο γόνιμων ερευνών τις τελευταίες δεκαετίες. Παραδείγματα μερικών αντιπροσωπευτικών μορίων αποθήκευσης υδρογόνου περιλαμβάνουν βοράνιο αμμωνίας (NH_3BH_3), αμμωνία (NH_3), μεθανόλη (CH_3OH), βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), υδρίδιο μαγνησίου (MgH_2) και **μυρμηκικό οξύ (HCOOH)** με περιεκτικότητα σε υδρογόνο 19.5, 17.6, 12.6, 10.8, 7.6 και 4.4 wt% υδρογόνου, αντίστοιχα. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή ορισμένων από αυτά τα μόρια αποθήκευσης υδρογόνου είναι πολύ περιορισμένη λόγω της χαμηλής κινητικής τους για αναστρέψιμες αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης H_2 , της θερμοδυναμικής σταθερότητας, της χαμηλής εγγενούς θερμικής αγωγιμότητας, της υψηλής τιμής και της τοξικότητας [1,5,6].

Από τότε που αναφέρθηκε για πρώτη φορά η αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος σε ένα ομογενές καταλυτικό σύστημα το 1967, έχουν τεκμηριωθεί πολλές έρευνες που αφορούν την παρασκευή εξαιρετικά δραστικών και ισχυρών ομογενών καταλυτών (και αργότερα ετερογενών), που παράγουν επιλεκτικά H_2 και CO_2 από μυρμηκικό οξύ υπό ήπιες συνθήκες. Όπως το ρουθίνιο, το ρόδιο, τα σύμπλοκα ιριδίου είναι μερικοί από τους πιο αντιπροσωπευτικούς μελετημένους καταλύτες [7]. Γι αυτόν τον λόγο άρχισε σύνθεση καταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης όπως ο σίδηρος (Fe) κυρίως ομογενών και αργότερα ετερογενών.

Στο εργαστήριό μας έγιναν προσπάθειες για την σύνθεση καταλυτών (ετερογενών) οι οποίοι **θα είναι φιλικό προς το περιβάλλον, με χαμηλό κόστος αλλά να είναι σταθεροί και ανακυκλώσιμοι** και θα μπορούν να παράξουν υδρογόνο μέσω μοριακής καταλυτικής διάσπασης HCOOH. Στην συγκεκριμένη εργασία, οι τρεις υβριδικό καταλύτες με τους οποίους ασχοληθήκαμε προέκυψαν με ομοιοπολική σύνδεση ιμιδαζολίου ή παραγώγων του, σε τρεις σειρές επιφανειακά τροποποιημένης σίλικας και κωδικοποιούνται ως: [i] **IPS**, [ii] **IGOPS** και [iii] **Impyridine**. Τα παραπάνω υλικά χρησιμοποιήθηκαν σε αντίδραση αφυδρογόνωσης HCOOH σε ένα σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, όπου PP_3 μια πολυφωσφίνη.

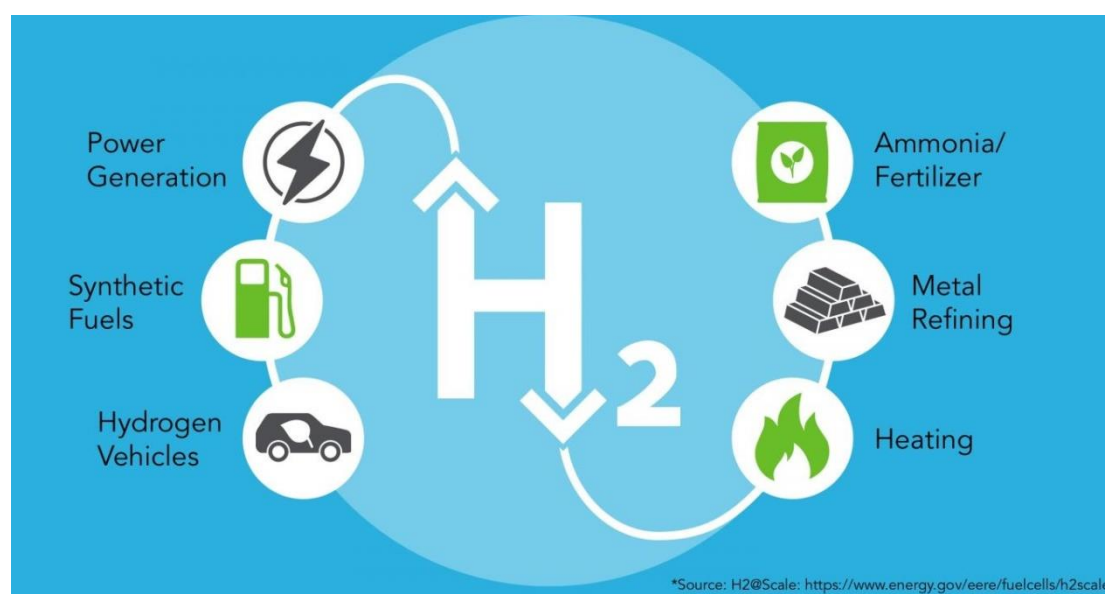
1.1 Υδρογόνο

Γενικά

Το υδρογόνο (H) είναι μια άχρωμη, άοσμη, άγευστη, εύφλεκτη αέρια ουσία που είναι το απλούστερο μέλος της οικογένειας των χημικών στοιχείων. Το άτομο του υδρογόνου έχει έναν πυρήνα που αποτελείται από ένα πρωτόνιο που φέρει μία μονάδα θετικού ηλεκτρικού φορτίου, ένα ηλεκτρόνιο που φέρει μία μονάδα αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου. Υπό κανονικές συνθήκες, το αέριο υδρογόνο είναι μια χαλαρή συσσωμάτωση μορίων υδρογόνου, καθένα από τα οποία αποτελείται από ένα ζεύγος ατόμων, ένα διατομικό μόριο, H_2 . Η παλαιότερη γνωστή σημαντική χημική ιδιότητα του υδρογόνου είναι ότι

καίγεται με οξυγόνο για να σχηματίσει νερό, H_2O . Πράγματι, το όνομα υδρογόνο προέρχεται από ελληνικές λέξεις που σημαίνουν «κατασκευαστής νερού». Αν και το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν (τρεις φορές πιο άφθονο από το ήλιο, το επόμενο πιο ευρέως εμφανιζόμενο στοιχείο), αποτελεί μόνο περίπου το 0,14 τοις εκατό του φλοιού της Γης κατά βάρος. Εμφανίζεται, ωστόσο, σε τεράστιες ποσότητες ως μέρος του νερού στους ωκεανούς, τα ποτάμια, τις λίμνες και την ατμόσφαιρα. Ως μέρος αναρίθμητων ενώσεων άνθρακα, το υδρογόνο υπάρχει σε όλους τους ζωικούς και φυτικούς ιστούς και στο πετρέλαιο. Η πλειοψηφία του H_2 που παράγεται, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση της αμμωνίας, της μεθανόλης και στα διυλιστήρια (υδρογονοκατεργασία). Το ποσοστό που καταναλώνεται στη πετροχημική βιομηχανία, κατά το έτος 2011 αυξήθηκε σε από 46% σε 78 % και αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω τα επόμενα χρόνια [1].

Εκτός όμως από τη ζήτησή του στη χημική και πετροχημική βιομηχανία, το H_2 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 H_2 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 H_2 . Το DoE (Department of Energy) των ΗΠΑ, αναφέρει ότι η ογκομετρική πυκνότητα θα έπρεπε να είχε φτάσει τα 81 g/L H_2 έως το 2015, ενώ τα οχήματα θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν 5-6 kg H_2 , ώστε να καλύψουν μια περιοχή 300-350 μιλίων [9].



Εικόνα 2- Σχηματική απεικόνιση των χρήσεων του Υδρογόνου.

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Τα σημαντικότερα **πλεονεκτήματα** του H₂ ως ενεργειακού φορέα είναι [10,11]:

- 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.
- Είναι 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.
- Έχει μικρότερη ενέργεια αυθόρμητης ανάφλεξης (585°C) απουσία αέρα.
- Αν και έχει την μεγαλύτερη ειδική ενέργεια (120,7kJ/kg) από τα άλλα καύσιμα και πιο συγκεκριμένα τρεις φορές μεγαλύτερη από τη βενζίνη, έχει μικρή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα.

Τα **μειονεκτήματα** του H₂ ως ενεργειακού φορέα είναι [10,11]:

- Επειδή το υδρογόνο σε αέρια μορφή είναι πολύ ελαφρύ υπάρχει δυσκολία στην αποθήκευση μεγάλης ποσότητας με μικρές δεξαμενές καθώς καταλαμβάνει μεγάλο όγκο και η υγροποίησή του απαιτεί πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ακόμη για την υγρή και αέρια αποθήκευσή του σε ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας απαιτείται η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας ενέργειας καθιστώντας την αποθήκευσή του ιδιαίτερα ακριβή.
- Δεν υπάρχει παγκόσμιο δίκτυο διανομής και η μηδενική υποδομή σε σταθμούς ανεφοδιασμού έχει σαν αποτέλεσμα αφενός να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζικά και αφετέρου το κόστος ανεφοδιασμού να είναι υψηλό.

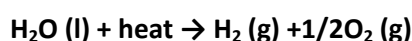
- Τέλος το υδρογόνο θεωρείται ότι είναι επικίνδυνο για γενική χρήση καθώς είναι πολύ εύφλεκτο. Όταν εγκλωβίζεται σε ένα χώρο γίνεται ιδιαίτερα εκρηκτικό ενώ ελεύθερο δύσκολα μπορεί να εκραγεί. Παρόλα αυτά υπάρχει κίνδυνος φωτιάς ή και έκρηξης και γι' αυτό απαιτείται η τήρηση κάποιων μέτρων ασφαλείας σχετικά με την παραγωγή, την αποθήκευση, τη διανομή και τη χρήση του.

Πηγές προέλευσης του υδρογόνου

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 (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. Μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων (Proton Exchange Electrolysis, PEM) έχουν αντικαταστήσει τους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες (KOH) για καλύτερη απόδοση. Ωστόσο η συγκεκριμένη μέθοδος, μειονεκτεί λόγω των διακυμάνσεων στην ταχύτητα του ανέμου, ενώ έχει και υψηλό κόστος [14].
- **Θερμόλυση νερού:** Στη συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται διάσπαση του νερού σε H₂ και O₂, χρησιμοποιώντας υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



Η διάσπαση του νερού είναι το 10% ενώ το υπόλοιπο 90% ανακυκλώνεται. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών θα πρέπει να κατασκευαστούν υλικά τα οποία θα είναι ανθεκτικά στη διάβρωση ,στην κατασκευή μεμβρανών υψηλών θερμοκρασιών, στους εναλλάκτες θερμότητας και τον τρόπο που θα αποθηκευτεί αυτή η υψηλή θερμοκρασία και από θέμα ασφάλειας. Δεν μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε βιομηχανική και εμπορική κλίμακα εξαιτίας του ιδιαίτερα υψηλού κόστους της διαδικασίας [15].

- **Ηλεκτρόλυση νερού:** Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία με την οποία παράγεται υδρογόνο με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για να γίνει ο διαχωρισμός του νερού στα βασικά συστατικά του, οξυγόνο και υδρογόνο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Σήμερα, με τη μέθοδο αυτή παράγεται περίπου 4% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου σε εφαρμογές που απαιτείται μικρή ποσότητα καθαρού υδρογόνου. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι η παραγωγή υψηλής καθαρότητας υδρογόνου σε μικρές ποσότητες και ότι το οξυγόνο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική χρήση. Ωστόσο το μειονέκτημά της είναι το υψηλό της κόστος καθώς παραμένει ακριβή για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, εξαιτίας του κόστους της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία κοστίζει πολύ περισσότερο από τις αντίστοιχες πρώτες ύλες των ορυκτών καυσίμων [16].

- **Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό:** Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υδρογόνου στη βιομηχανία, με το φυσικό αέριο σαν πρώτη ύλη επειδή είναι οικονομική η επεξεργασία του και λόγω της αφθονίας του. Σύμφωνα με αυτή τη διεργασία χρησιμοποιείται ατμός σε υψηλή θερμοκρασία για να διαχωριστεί το υδρογόνο από την πηγή του. Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο κατά 95%. Ωστόσο ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχεται μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση.

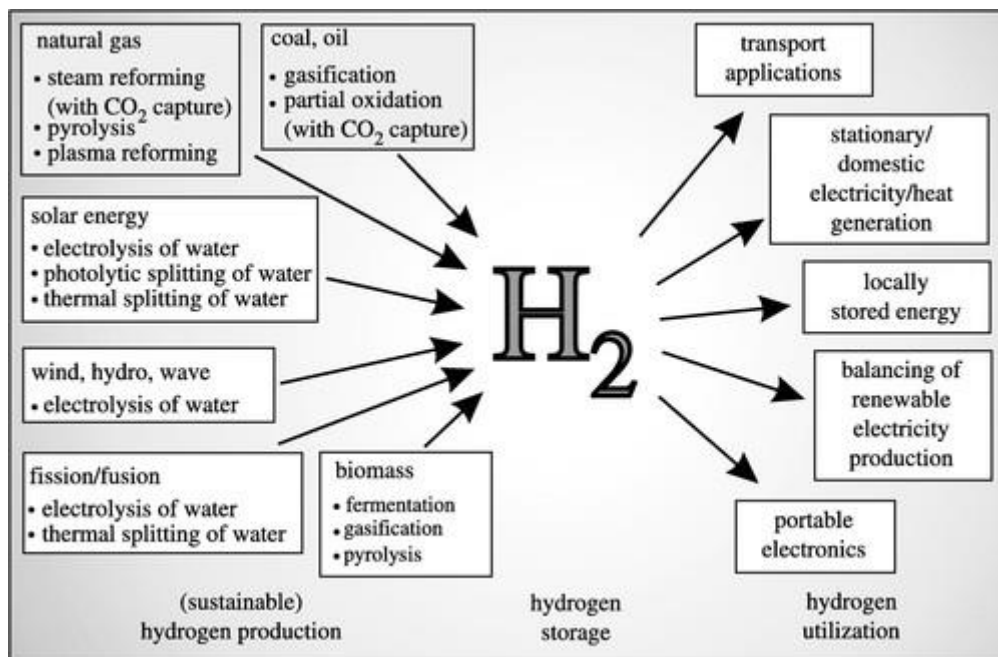
Σύμφωνα με αυτή τη διεργασία αντιδρά το μεθάνιο με το νερό με την αντίδραση αναμόρφωσης :



Αυτή είναι μία ενδόθερμη αντίδραση όπου η θερμότητα που απαιτείται παρέχεται με την καύση ή την εξωτερική θέρμανση και διευκολύνεται σε χαμηλές πιέσεις. Εκτός από την ενδόθερμη αντίδραση έχουμε και εξώθερμη αντίδραση ανάμεσα στο μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό όπου:



Έτσι προκύπτει αέριο μίγμα το οποίο αποτελείται από μεθάνιο, ατμό, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο η παραγωγή CO και CO₂ είναι αναπόφευκτη, αφενός το CO πρόκειται για ένα δηλητήριο και αφετέρου το CO₂ συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [17].



Εικόνα 3- Διάφοροι μέθοδοι παραγωγής και χρήσης του H_2 .

Αποθήκευση του υδρογόνου

Παρόλο που το υδρογόνο είναι μια πολλά υποσχόμενη και ευρέως εξεταζόμενη επιλογή ως εναλλακτική πηγή ενέργειας, ωστόσο η αποθήκευση και η μεταφορά του αποτελούν σημαντικό εμπόδιο για την άμεση χρήση του. Το H_2 θα πρέπει να είναι υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, ώστε να είναι χρήσιμο για μεταφορές και να μπορεί να αποθηκευτεί σε συμπιεσμένη και υγρή μορφή. Οι μηχανισμοί αποθήκευσης/απελευθέρωσης του H_2 σε διάφορα υλικά, περιλαμβάνουν την μοριακή προσρόφηση, διάχυση, χημική πρόσδεση μέσω ομοιοπολικών δεσμών και δυνάμεων Van der Waals. Επίσης μπορεί να προσροφηθεί 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, ασφαλή αποθήκευση και εύκολο χειρισμό [12].

Με βάση τις μεθόδους αυτές η αποθήκευσή του, μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. **Στη μέθοδο φυσικής αποθήκευσης**, το υδρογόνο αποθηκεύεται στη διατομική μοριακή του μορφή είτε σε κλειστό δοχείο σε υψηλή πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες όπως η χρήση δεξαμενών υψηλής πίεσης ή κρυο-συμπίεσης, ή να προσροφηθεί σε διάφορα υλικά άνθρακα (νανοσωληνες άνθρακα), ζεόλιθους, MOFs. Τα επίπεδα ενέργειας υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης αυτών των υλικών επειδή έχουν μεγάλο ενεργειακό κενό, συνήθως είναι λιγότερο αποδοτικά σε ενέργεια. Πιο αναλυτικά έχουμε :

- **Συμπιεσμένο H₂:** Πρόκειται για την φυσική αποθήκευση συμπιεσμένου H₂ σε αέρια μορφή σε βαρέλια υψηλών πιέσεων [11].
- **Υγροποιημένο H₂:** Απαιτεί εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία αποθήκευσης (20 K), η οποία επιτυγχάνεται σε κρυογονικές δεξαμενές [11,18].
- **Φυσική προσρόφηση H₂ σε πορώδη υλικά:** 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. Τα επίπεδα ενέργειας υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης αυτών των υλικών επειδή έχουν μεγάλο ενεργειακό κενό, συνήθως είναι λιγότερο αποδοτικά σε ενέργεια [19].

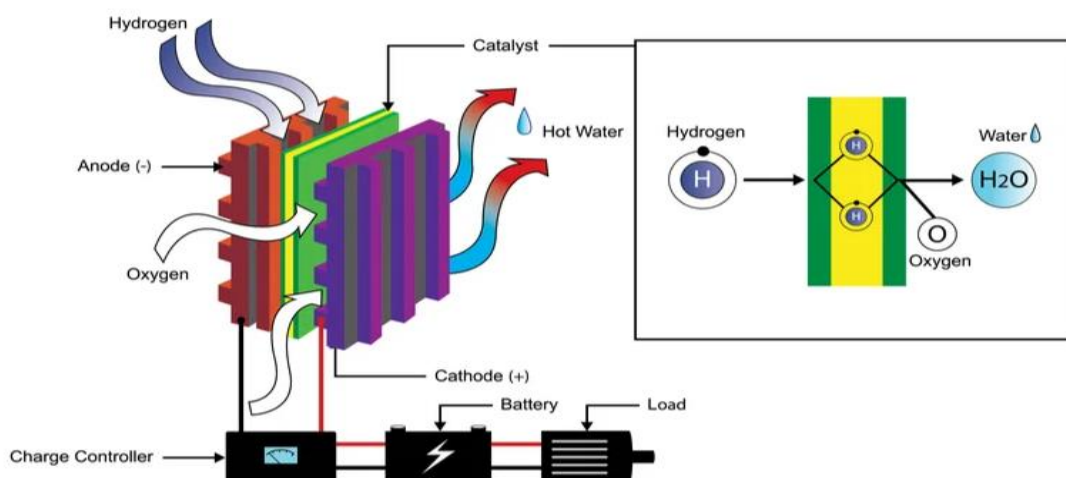
Στη **μέθοδο χημικής αποθήκευσης**, το υδρογόνο αποθηκεύεται στη χημική του μορφή (με μορφή χημικών δεσμών, συμπλόκων ή είναι ενσωματωμένο σε μικρά οργανικά μόρια) αντί της μοριακής [20]. Συνήθως, επιλέγονται ορισμένα κατάλληλα μόρια με υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο τα οποία θα μπορούσαν να απελευθερώσουν υδρογόνο αποτελεσματικά είτε μέσω καταλυτικής είτε μη καταλυτικής διαδικασίας σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ανάλογα με τη φάση που βρίσκεται το μέσο αποθήκευσης διακρίνονται 2 κατηγορίες [12]:

- **Στερεά χημικά μέσα αποθήκευσης**, όπου περιλαμβάνονται τα μεταλλικά υδρίδια, υδρίδια συμπλόκων, βοροϋδρίδια, υδρίδια συμπλόκων μετάπτωσης.
- **Υγρά χημικά μέσα αποθήκευσης**, οι οποίοι είναι οι υγροί οργανικοί φορείς H₂ (LOHC), η υδραζίνη, οι αλκοόλες και το **μυρμηκικό οξύ**.

Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια. Ένα κελί PEM (Proton Exchange Membrane) χρησιμοποιεί αέριο υδρογόνο και αέριο οξυγόνο ως καύσιμο. Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης μέσα στο κελί είναι το νερό, ο ηλεκτρισμός και η θερμότητα. Συγκριτικά με τους κινητήρες εσωτερικής καύσης, τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα και τους πυρηνικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας, αυτό είναι ότι πιο εξελιγμένο καθώς όλα τα προηγούμενα παράγουν επιβλαβή υποπροϊόντα.

Hydrogen Fuel Cells



Εικόνα 4- Αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου.

Οι κυψέλες καυσίμων αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο την κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη. Η άνοδος διεγείρει τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από τα μόρια υδρογόνου έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Έχει κανάλια χαραγμένα στα οποία διασκορπίζεται το αέριο υδρογόνο στην επιφάνεια του καταλύτη. Εδώ λαμβάνει χώρα η αντίδραση της οξειδωσης του καυσίμου. Η κάθοδος, έχει χαραγμένα κανάλια τα οποία διανέμουν το οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Αυτό το ειδικά επεξεργασμένο υλικό, μεταφέρει μόνο θετικά φορτισμένα ιόντα και μπλοκάρει τα ηλεκτρόνια.

Ο καταλύτης είναι ένα ειδικό υλικό που διευκολύνει την αντίδραση οξυγόνου και υδρογόνου και συνήθως είναι κατασκευασμένος από νανοσωματίδια πλατίνας. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης έτσι ώστε η μέγιστη επιφάνεια της πλατίνας να μπορεί να εκτεθεί στο υδρογόνο ή το οξυγόνο. Τα πρωτόνια περνούν σχεδόν χωρίς εμπόδια, ενώ τα ηλεκτρόνια είναι μπλοκαρισμένα. Το αέριο υδρογόνο εισέρχεται στο καύσιμο από την άνοδο. Όταν ένα μόριο υδρογόνου έρθει σε επαφή με την πλατίνα του καταλύτη, χωρίζεται σε δύο ιόντα H^+ και δύο ηλεκτρόνια (e^-), τα οποία οδηγούνται μέσω της ανόδου, περνούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και επιστρέφουν μέσω καθόδου στην κυψέλη καυσίμου. Εδώ το αέριο οξυγόνο ωθείται μέσω του καταλύτη, όπου σχηματίζει δύο άτομα οξυγόνου, ενώ τα άτομά τους έχουν ισχυρό αρνητικό φορτίο, το οποίο με τη σειρά του προσελκύει τα δύο ιόντα H^+ μέσω της μεμβράνης, όπου συνδυάζονται με ένα άτομο οξυγόνου και δύο από τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα για να σχηματίσουν ένα μόριο νερού.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ευρέως διαδεδομένες καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως μεταφορά (αυτοκίνητα, λεωφορεία, κ.α) εξαιτίας της υψηλής ενεργειακής περιεκτικότητας σε υδρογόνο και της υψηλής τους απόδοσης που φθάνει το 55%. Ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν εφεδρική ισχύς για την παραγωγή

ηλεκτρικής ενέργειας σε περιπτώσεις βλάβης στο ηλεκτρικό δίκτυο είτε ακόμη και στην πλήρη απουσία του [21,22].

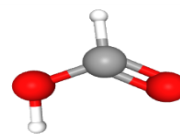
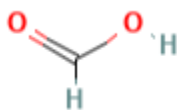
Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα που σχετίζονται με τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου [22]:

- **Αντοχή.**
- **Ενεργειακή Ασφάλεια.**
- **Ευελιξία καυσίμου.**
- **Υψηλές αποδόσεις.**
- **Χαμηλές / Μηδενικές Εκπομπές.**
- **Αθόρυβη λειτουργία.**
- **Αξιοπιστία.**
- **Επεκτασιμότητα.**

Από την άλλη μεριά υπάρχουν και προκλήσεις που σχετίζονται με τις κυψέλες καυσίμου [22]:

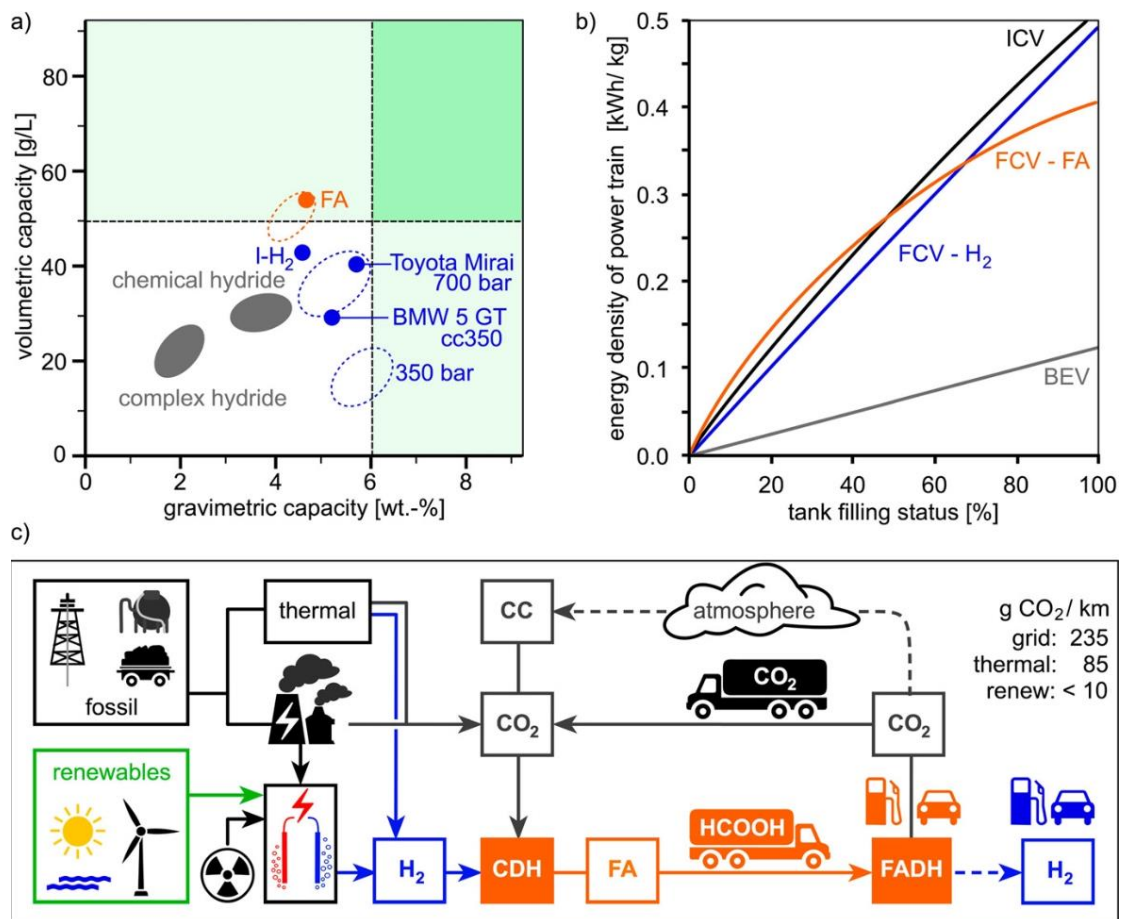
- **Κόστος:** Το κόστος των κυψελών καυσίμου μπορεί να είναι υψηλό δεδομένης της χρήσης της πλατίνας ως ενός από τα ακριβότερα συστατικά. Γι αυτόν τον λόγο γίνονται εργασίες για την εύρεση νέων καταλυτών χωρίς πλατίνα.
- **Εκχύλιση Υδρογόνου:** Η εξαγωγή υδρογόνου για χρήση σε κυψέλες καυσίμου μπορεί να πάρει πολλή ενέργεια για να επιτευχθεί, υπονομεύοντας τα πράσινα οφέλη από τη χρήση κυψελών καυσίμου.
- **Υποδομή:** Υπάρχει ανάγκη να δημιουργηθεί η υποδομή για την υποστήριξη της ανάπτυξης της χρήσης κυψελών καυσίμου, συμπεριλαμβανομένης της μετασκευής των οχημάτων.
- **Ασφάλεια:** Η εύφλεκτη φύση του υδρογόνου δημιουργεί προφανείς ανησυχίες για την ασφάλεια για την ευρεία χρήση του.

1.2 Φορμικό οξύ



Το φορμικό οξύ ή αλλιώς και μυρμηκικό οξύ (HCOOH , FORMIC ACID FA) αποτελεί το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ ($\text{pK}_a = 3.75$), είναι ένα άχρωμο υγρό σε κανονικές θερμοκρασίες και πίεση [23]. Το φορμικό οξύ βρίσκεται παντού στη Γη από τον ζωικό και φυτικό κόσμο μέχρι τον ανθρώπινο οργανισμό και τον διαστρικό χώρο. Με φυσικό τρόπο μπορεί να παραχθεί το φορμικό οξύ με την απόσταξη των μυρμηγκιών. 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 [24]. Για την ασφαλή μεταφορά του χρησιμοποιούνται υλικά όπως ανοξείδωτο ατσάλι, υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο [25]. Η δυνατότητα της αποθήκευσης H_2 με τη μορφή μυρμηκικού, το οποίο προέρχονταν από την αναγωγή του CO_2 , προτάθηκε αρχικά από τους Williams και συνεργάτες το 1970 [25]. Σε σύγκριση με το συμπιεσμένο H_2 του οποίου η ογκομετρική πυκνότητα είναι 16 g/L, το μυρμηκικό περιέχει πολύ υψηλότερη τιμή 53 g/L ή 4.4% w/w [23]. Παρόλο που αυτή η τιμή είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που έχει θέσει ως στόχο το DoE (U.S Department of Energy), της οποίας η τιμή είναι 5.5 % w/w, ωστόσο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους φορείς H_2 , το FA, φαίνεται να είναι το καλύτερο μέσο ενέργειας στα μέσα μεταφοράς [26]. Επιπλέον λόγω του ότι υπάρχει η δυνατότητα αναγέννησης του FA μέσω της αντίδρασης του CO_2 και H_2 , το FA μπορεί να συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα [27].

Έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την αποθήκευση υδρογόνου σε σύγκριση με άλλα μικρά οργανικά μόρια καθώς η θερμοκρασία για την αποσύνθεση του φορμικού οξέος για την παραγωγή υδρογόνου είναι χαμηλότερη, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται λιγότερα τοξικά είδη CO. Στα πλεονεκτήματα του φορμικού οξέος ως φορέα υδρογόνου, εκτός από τον υψηλό όγκο σε 53g/L H_2 , το οποίο έχει αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο, είναι και η χαμηλή του τοξικότητα, το χαμηλό σημείο ανάφλεξης το οποίο είναι 69 °C. Ακόμη σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να μεταφερθεί εύκολα όπως επίσης είναι εύκολος και ο ανεφοδιασμός του συγκριτικά με το ντίζελ και τη βενζίνη [29,30].



Εικόνα 5- α) Σύγκριση του FA με άλλους φορείς H₂. Οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τους στόχους της DoE έως το 2010. β) Το FA συγκρίνεται καλά με το υδρογόνο ή ένα τρέχον μέσο μέσου μεγέθους όχημα εσωτερικής καύσης (ICV) (ισχύς κινητήρα: 100 kW, αυτονομία: 600 km). Η πρόσφατη πρόοδος στην εμπορική τεχνολογία κυψελών καυσίμου οδήγησε σε ένα ηλεκτρικό σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με σημαντική μείωση βάρους, καθιστώντας τα FCV με H₂ ανταγωνιστικά με τα ICV όσον αφορά το συνολικό βάρος. Ενώ η κατανάλωση H₂ οδηγεί μόνο σε αμελητέα απώλεια μάζας, η χρήση FA απελευθερώνει CO₂ και, αντίστοιχα, η ενεργειακή πυκνότητα του συστήματος ισχύος υπερβαίνει αυτή ενός H₂ FCV και ακόμη και ενός ICV για πλήρωση δεξαμενών καυσίμου μεσαίου έως χαμηλού μεγέθους, γ) Το FA ως φορέας ενέργειας στο τομέα των μεταφορών.

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. 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) [28].

Όπως είναι κατανοητό, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα που έχει η χρήση του φορμικού οξέος ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου είναι ότι το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται με αφυδρογόνωση με το φορμικό οξύ μπορεί να υδρογονωθεί έτσι ώστε τα μόρια του φορμικού οξέος να αναγεννηθούν χωρίς την παρουσία άνθρακα. Η παραγωγή φορμικού

οξέος από το ατμοσφαιρικό CO₂ (αέριο του θερμοκηπίου) θα μειώσει την περιεκτικότητα σε CO₂ ενώ ταυτόχρονα θα συντελέσει στη μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη.

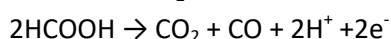
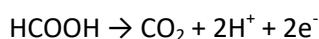
❖ Φυσικές ιδιότητες [31,32,33,35]:

1^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ : Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή
Μοριακό βάρος	g/mol	46.03
Σημείο τήξης	°C	8.3
Σημείο βρασμού	°C	100.8
Πυκνότητα ρ (Υδατικού διαλύματος, 20 °C)	g/cm ³	1.048
Πυκνότητα ρ (Καθαρού, 20 °C)	g/cm ³	1.22
Επιφανειακή Τάση, σ (Καθαρού, 20 °C)	N/m	37.67 * 10 ⁻³
Δυναμικό ιξώδες, η (20 °C)	mPa * s	1.804
Ειδική θερμότητα, Cp (Υγρό, 20 οC)	J g ⁻¹ K ⁻¹	2.169
Ενθαλπία εξάτμισης	J/g	483
Διηλεκτρική σταθερά, ε (Υγρό, 20 °C)	A ² ·s ⁴ ·kg ⁻¹ ·m ⁻³	57.9
Ενθαλπία σχηματισμού, ΔH ^ο _f , (Υγρό, 25 °C)	kJ/mol	-425
Πρότυπη ενθαλπία καύσης ΔH ^ο _c , (Υγρό, 25 °C)	kJ/mol	-254.8
Θερμική αγωγιμότητα, λ (Υγρό, 20 °C)	W m ⁻¹ K ⁻¹	0.226
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (25 °C)	Ω ⁻¹ cm ⁻¹	6.08 * 10 ⁻⁵
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, ΔG _f	kJ/mol	-351

❖ Χημικές ιδιότητες [34,36]:

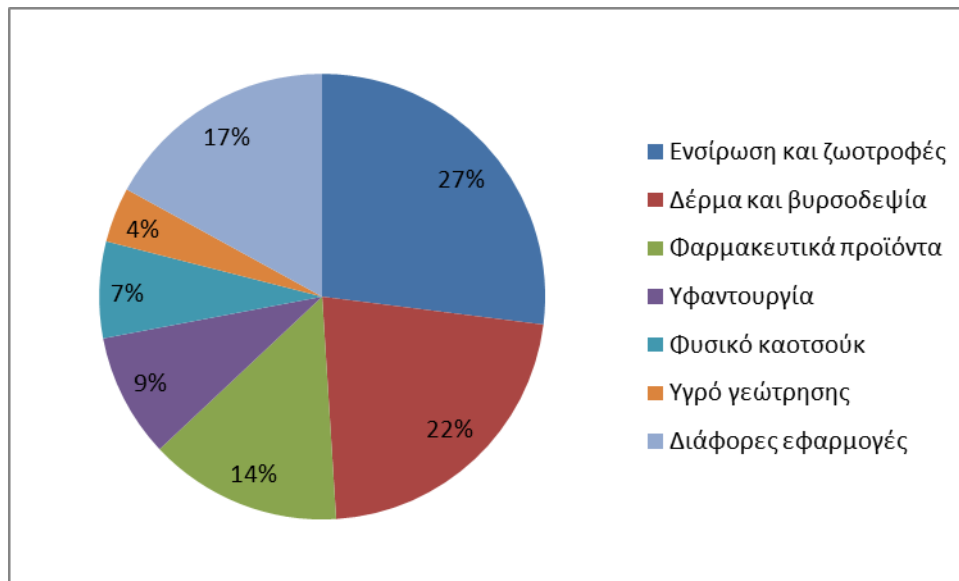
- Το φορμικό οξύ είναι το πιο ισχυρό από τα μη υποκατεστημένα καρβοξυλικά οξέα (pKa =3,77) πιο ισχυρό και από το οξικό οξύ (pKa =4,77).
- Μπορεί να δρα ως αναγωγικό μέσο ενώ συνδυάζει ιδιότητες αλδεΐδης και οργανικού οξέος.
- Σχηματίζει εύκολα αμίδια και εστέρες πολύ γρήγορα όταν αντιδρά με πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τεταρτοταγείς αλκοόλες και έτσι παρέχει εύκολα αντιδράσεις μετεστεροποίησης χωρίς κάποιο άλλο οξύ λόγω της ισχυρής του οξύτητας. Οπότε δεν απαιτείται η προσθήκη καταλυτικής ποσότητας ανόργανου οξέος για την εστεροποίηση με διάφορες αλκοόλες ενώ οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς εστεροποιούνται πολύ ταχύτερα σε καθαρό φορμικό οξύ συγκριτικά με το οξικό οξύ. Οξειδώνεται όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις :



- Το μίγμα αερίων που παράγεται από την αντίδραση αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο τροφοδοσία στο κελί καυσίμου του υδρογόνου για να εμποδίσει το σχηματισμό του CO το οποίο με τη σειρά του ευθύνεται για την δηλητηρίαση των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτά τα κελιά.

Χρήσεις φορμικού οξέος

Λόγω της οξύτητάς του, της αλδεΐδικής του φύσης και των αναγωγικών ιδιοτήτων του, το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς. Σε αντίθεση με τα ορυκτά οξέα, το μυρμηκικό οξύ εξατμίζεται χωρίς να αφήνει κανένα υπόλειμμα. Στην Ευρώπη, το μεγαλύτερο μέρος του μυρμηκικού οξέος χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ζωοτροφών και ως βοήθημα ενσίρωσης. Η εκτιμώμενη κατανάλωση σε διάφορες εφαρμογές παρατίθεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6- Εφαρμογές του φορμικού οξέος.

Οι κυριότερες χρήσεις του φορμικού οξέος είναι:

❖ Διατήρηση Βιομάζας:

- Ενσίρωση (silage): Η ενσίρωση βασίζεται στη ζύμωση υπό αναερόβιες συνθήκες, όπου το γαλακτικό οξύ που παράγεται από βακτήρια γαλακτικού οξέος διατηρεί το ενσίρωμα. Το γαλακτικό οξύ μειώνει το pH και έτσι αποτρέπει την ανεπιθύμητη μικροβιακή ανάπτυξη. Η προσθήκη μυρμηκικού οξέος οδηγεί σε ταχεία αρχική πτώση του pH, η οποία προάγει την ανάπτυξη βακτηρίων γαλακτικού οξέος και καταστέλλει την ανάπτυξη βακτηρίων που παράγουν ανεπιθύμητες ενώσεις όπως το βουτυρικό οξύ. Όταν η πτώση του pH ενισχύεται με μυρμηκικό οξύ, η αυθόρμητη ζύμωση περιορίζεται. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν, περισσότερα υπολειμματικά σάκχαρα και πρωτεΐνες. Ο περιορισμός της ζύμωσης είναι γνωστό ότι έχει θετική επίδραση στην εκούσια πρόσληψη στη διατροφή των αγελάδων γαλακτοπαραγωγής και έτσι ενισχύει την παραγωγή γάλακτος [37].
- Ζωική βιομάζα: Η ζωική βιομάζα μπορεί επίσης να διατηρηθεί με μυρμηκικό οξύ. Η μεγαλύτερη χρήση γίνεται στην επεξεργασία υποπροϊόντων της ιχθυοβιομηχανίας για την παραγωγή ενσίρωσης ψαριών [38].
- Δέρμα: Στη βαφή δέρματος, το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται ως παράγοντας ισοπέδωσης (leveling agent) για να βοηθήσει στη μετακίνηση

της βαφής από τη μια περιοχή του δέρματος στην άλλη, με αποτέλεσμα πιο ομοιόμορφη και ομαλή κατανομή της βαφής [36].

- Κλωστοϋφαντουργία: Στην κλωστοϋφαντουργία, το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται ως παράγοντας ρύθμισης του pH στη βαφή μαλλιού, νάιλον και άλλων φυσικών και συνθετικών ινών με όξινες και χρωμικές βαφές. Επιπλέον, το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των αλκαλικών διαλυμάτων και τη διευκόλυνση του ξεβγάλματος κατά το πλύσιμο [36].
- Πρόσθετα σε φαρμακευτικά και προϊόντα τροφίμων: Το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται ως συνθετικό ενδιάμεσο για διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα και χημικές ουσίες τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της συνθετικής ινσουλίνης (καθαρισμός της ανασυνδυασμένης ινσουλίνης), της καφεΐνης, της ασπαρτάμης και της βιταμίνης B1. Χρησιμοποιείται επίσης ευρέως για τη ρύθμιση του pH κατά την παραγωγή διαφόρων χημικών ουσιών. Άλλες εφαρμογές στα τρόφιμα περιλαμβάνουν την απολύμανση από σαλμονέλα και τη χρήση ως συντηρητικό [39].
- Πήξη καουτσούκ: Το μυρμηκικό οξύ είναι η προτιμώμενη επιλογή για την πήξη του λατέξ, το οποίο είναι ένα εναιώρημα μικροσκοπικών σωματιδίων φυσικού καουτσούκ (πολυισοπρένιο) σε ένα υδατικό μέσο. Οι επιφάνειες των σωματιδίων λατέξ είναι φορτισμένες, γεγονός που δημιουργεί απώθηση μεταξύ τους εμποδίζοντας την πήξη. Στη διαδικασία της πήξης, το μυρμηκικό οξύ εξουδετερώνει αυτά τα φορτία, εξαλείφοντας την απώθηση. Η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα ένα σταθερό υψηλής ποιότητας προϊόν από φυσικό καουτσούκ.
- Αποθείωση αερίου: Το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται ως καταλύτης αποθείωσης στην αποθείωση καυσαερίων για σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα.
- Μυρμηκικό οξύ ως πηγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα: Υπό συνθήκες υδρόλυσης το μυρμηκικό ιόν μπορεί να σχηματίσει διττανθρακικό ιόν και υδρογόνο.
$$\text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2$$

Η αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος παρουσία ισχυρών οξέων όπως το θειικό οξύ είναι μια καθαρή πηγή CO για τη χημεία με βάση το μονοξείδιο του άνθρακα. Το μυρμηκικό οξύ ή τα άλατά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή υδρογόνου σε χημικές αντιδράσεις χωρίς σχηματισμό H₂ ως ενδιάμεσο (μηχανισμός αντίδρασης Leuckart). Η αντίδραση, γνωστή ως υδρογόνωση μεταφοράς, είναι επιλεκτική και καταλύεται από πολλά μέταλλα, ακόμη και από σκόνη ψευδάργυρου. Όταν

χρησιμοποιούνται σύμπλοκα χειρόμορφων καταλυτών, το μυρμηκικό οξύ μπορεί να χρησιμεύσει ως πηγή υδρογόνου στην ασύμμετρη υδρογόνωση, ένα κοινό στάδιο αντίδρασης στη σύνθεση πολλών λεπτών χημικών και φαρμακευτικών ουσιών [39-43].

1.3 Καταλυτικές αντιδράσεις

Οι καταλυτικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται συνήθως για να επιταχύνουν τον ρυθμό με τον οποίο προχωρά μια συγκεκριμένη χημική αντίδραση. Ουσιαστικά, η δράση του καταλύτη είναι να παρέχει ένα εναλλακτικό μονοπάτι χαμηλότερης ενέργειας για την αντίδραση. Για να συμβεί αυτό, ο καταλύτης αλληλεπιδρά με ένα αντιδρών και σχηματίζει μια ενδιάμεση ένωση. Αυτό το ενδιάμεσο είναι παροδικό καθώς μετά το σχηματισμό του, διασπάται αφήνοντας το αρχικό είδος καταλύτη αμετάβλητο. Ένας καταλύτης δεν επηρεάζεται από την αντίδραση όσον αφορά τη χημική δομή ή τη μάζα κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης [100].

Υπάρχουν δύο γενικοί τύποι καταλυτικών αντιδράσεων:

- ❖ **Ομογενής καταλυτική αντίδραση:** είναι όταν ο καταλύτης και το αντιδρών βρίσκονται στην ίδια φάση, όπως όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα διαλύονται στο ίδιο διάλυμα.

Αναλυτικότερα: Σε μια ομογενή κατάλυση, οι ενεργές θέσεις και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, γεγονός που επιτρέπει την ευκολότερη αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών που οδηγεί σε καλύτερη δράση. Τα ομογενή συστήματα έχουν και άλλα πλεονεκτήματα, όπως υψηλές εκλεκτικότητες, υψηλούς αριθμούς κύκλου εργασιών και αβίαστη βελτιστοποίηση της δραστηριότητας. [2] Όσον αφορά την φάση στην ομογενή κατάλυση, όταν ένα αντιδραστήριο βρίσκεται σε αέρια μορφή, όπως στην υδρογόνωση, αυτό που αντιδρά είναι στην πραγματικότητα το αέριο που είναι διαλυμένο στην υγρή φάση και όχι αυτό στην αέρια φάση. Λαμβάνει χώρα γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η παρουσία ενός διαλύτη, ο οποίος χρειάζεται να διαλύσει τον καταλύτη, μπορεί να περιορίσει τη θερμοκρασία της αντίδρασης, αλλά από την άλλη πλευρά, αναγκάζει τη χρήση ήπιων συνθηκών. Μια εξαίρεση είναι όταν χρησιμοποιούνται υψηλές πιέσεις. Σε τέτοιες περιπτώσεις, αυτό που περιορίζει τη θερμοκρασία αντίδρασης είναι η σταθερότητα του ομογενούς καταλύτη, η οποία είναι γνωστό ότι είναι αρκετά περιορισμένη. Η διάχυση είναι υψηλή. Η ύπαρξη όλων των αντιδρώντων και του καταλύτη σε μία φάση ενισχύει δραματικά τη διάχυση υπό την κατάλληλη ανάδευση. Ο διαχωρισμός των προϊόντων από τον καταλύτη είναι γενικά δαπανηρός, με μόνη εξαίρεση τη διφασική κατάλυση. Η ανακύκλωση είναι δαπανηρή λόγω της δύσκολης επεξεργασίας του χρησιμοποιημένου καταλύτη. Το ενεργό κέντρο συνήθως είναι σαφώς καθορισμένο. Οι καταλύτες είναι γενικά μέταλλα μετάπτωσης ενός ατόμου που σταθεροποιείται από υποκαταστάτες. Η εκλεκτικότητα είναι υψηλή. Είναι συνέπεια του ευκολότερου συντονισμού των στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του καταλύτη και του ευκολότερου τρόπου εύρεσης του μηχανισμού αντίδρασης [101].

- ❖ **Ετερογενής Καταλυτική Αντίδραση:** Είναι όταν ο καταλύτης και το αντιδρών υπάρχουν σε δύο διαφορετικές φάσεις, όπως ένας στερεός καταλύτης με ένα αντιδρών σε διάλυμα.

Αναλυτικότερα: Η φάση μπορεί να είναι υγρό, αέριο, στερεό. Όσον αφορά την θερμοκρασία λειτουργίας ο μόνος περιορισμός είναι η σταθερότητα του καταλύτη κάτω από σκληρές συνθήκες. Η διάχυση μπορεί να είναι ένα πρόβλημα για καταλύτες με χαμηλή επιφάνεια. Ο διαχωρισμός των προϊόντων από τον καταλύτη είναι συνήθως απλός. Η ανακύκλωση είναι συνήθως απλή, αν και ο καταλύτης μπορεί να χρειαστεί επανεργοποίηση επεξεργασίας. Λίγες συνθετικές μέθοδοι είναι διαθέσιμες. Η επιλεκτικότητα είναι χαμηλή. Είναι συνέπεια της δυσκολότερης ρύθμισης των στερεοχημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του καταλύτη και του δυσκολότερου τρόπου εύρεσης του μηχανισμού αντίδρασης [101].

- ❖ **Δραστικότητα του καταλύτη:** Είναι σημαντικό να επιλεγθεί ο κατάλληλος μεταλλικός καταλύτης έτσι ώστε να μην είναι πολύ ακριβός ενώ ταυτόχρονα να είναι δραστικός. Η δραστικότητα του εκάστοτε καταλύτη μπορεί να μετρηθεί με βάση τον αριθμό του κύκλου εργασιών (TON) και τη συχνότητα του κύκλου εργασιών (TOF) και όπως φαίνεται παρακάτω [102]:

- $$\text{TON} = \frac{\text{αριθμός γραμμομορίων παραγόμενου αντιδρώντος}}{\text{γραμμομόρια καταλύτη}}$$

- $$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{χρόνος αντίδρασης}}$$

Καταλυτικά συστήματα και φορμικό οξύ

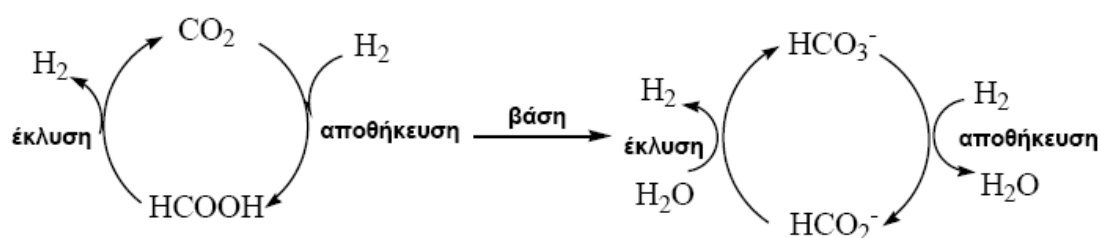
Απουσία κατάλληλου καταλύτη το FA μπορεί να ακολουθήσει 2 πιθανές πορείες αφυδρογόνωσης:

1. **Αφυδρογόνωση (αποκαρβοξυλίωση)**, παράγοντας H_2 και CO_2 ($\Delta G^\circ = -32.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ = 31.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 216 \text{ J/mol K}$).
 $\text{HCOOH (l)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ (εξίσωση 1)
2. **Αφυδρογόνωση (αποκαρβονυλίωση)**, δίνοντας ως προϊόντα H_2O και CO ($\Delta G^\circ = -12.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ = 29.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 139 \text{ J/mol K}$).
 $\text{HCOOH (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO (g)}$ (εξίσωση 2)

Το κατά πόσο θα ακολουθηθεί η πρώτη ή η δεύτερη εξίσωση 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 [44]. Η πορεία σύνθεσης του FA, περιλαμβάνει την αναγωγή $2 e^-$ από το CO_2 , η οποία παρόλο που ευνοείται θερμοδυναμικά, ωστόσο είναι μπλοκαρισμένη

κινητικά. 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. 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 [45].

Σύμφωνα με τους Zaidman και συνεργάτες, η αποθήκευση του H_2 μπορεί να γίνει με τη μορφή HCO_2^-/HCO_3^- [46]:



Εικόνα 7- Αντιστρεπτοί καταλυτικοί κύκλοι αποθήκευσης H_2 , βασισμένοι στο ζεύγος FA/ CO_2 (αριστερά) & φορμικό/διτανθρακικό ανιόν (δεξιά).

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένα καταλυτικό σύστημα ώστε να μετατρέπει αποτελεσματικά το FA σε H_2 , είναι [27]:

- ❖ **Εκλεκτικότητα:** Όταν το FA δρα ως φορέας ενέργειας, η εξίσωση 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 . Ένας άλλος παράγοντας, που καθορίζει την εκλεκτικότητα του καταλύτη είναι το αν βρίσκεται στην ομογενή ή ετερογενή φάση . 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 [47-50].

Τα **ομογενή καταλυτικά** συστήματα συμβάλλουν ώστε να ευνοηθεί η **εξίσωση 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.

- ❖ **Δραστικότητα [27]:** Υποθέτοντας ότι ένα κελί καυσίμου μπορεί να έχει μέγιστη αποδοτικότητα 58%, ο ρυθμός κατανάλωσης του H₂ πρέπει να είναι περίπου:

$$reaction\ rate_{FC_{H_2}} = 0.713\ mmol \times \frac{s}{kW}$$

Από τη στιγμή που στα κελιά καυσίμου δεν υπάρχει δυνατότητα διατήρησης του H₂ σε αέρια μορφή, θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς τροφοδότησης FA στον κινητήρα. Λαμβάνοντας υπόψη μια τιμή παράγοντα διατήρησης RF=200%, η επιθυμητή ποσότητα καταλύτη υπολογίζεται ως εξής:

$$n_{cat} = \frac{[r_{FC(H_2)} \times RF]}{TOF_{cat}} = 1.43 \left(\frac{mmol}{kW} \right) / TOF_{cat}$$

- ❖ **Χρόνος ζωής καταλύτη [27] :** 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:

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

Για μια μέση κατανάλωση H₂, n_{H₂} = 36 mmol/(kW x km) ο χρόνος ζωής του καταλύτη θα είναι [28]:

$$d_{service} = 0.2\ km\ s^{-1} \frac{TON}{TOF}, [s^{-1}]$$

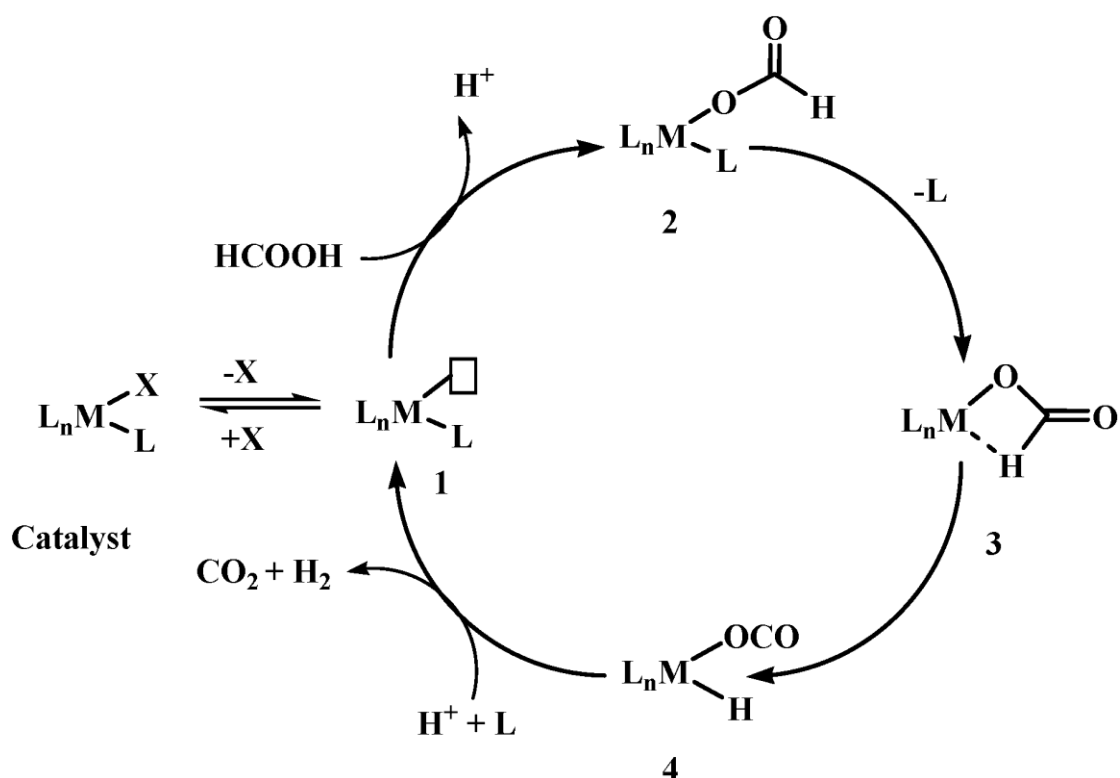
- ❖ **Σταθερότητα στο νερό και στα οξέα:** Ως γνωστόν το FA σε κάθε μορφή υγρής συσκευασίας του περιέχει μη-μηδενική ποσότητα νερού, συνεπώς οι ομογενείς καταλύτες θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί σε αυτό. Προκειμένου να εξαλειφθούν προβλήματα που σχετίζονται με την εξάτμιση πτητικών οργανικών διαλυτών λόγω υψηλών θερμοκρασιών, θα ήταν επιθυμητό ένα καταλυτικό σύστημα το οποίο θα λειτουργούσε σε υδατικό περιβάλλον [28]. Βιβλιογραφικά, υπάρχει μια γκάμα συμπλόκων τα οποία ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στην παρουσία νερού [51-53]. 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 [54].

1.4 Γενικός καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης Φορμικού οξέος

- ❖ Αυτός ο καταλυτικός κύκλος ακολουθεί τα εξής βήματα:
 1. Αποπρωτονίωση του φορμικού οξέος που σχηματίζει είτε το ίδιο είτε με την προσθήκη κάποιας βάσης.
 2. Η ένταξη του φορμικού οξέος.
 3. Η απόσπαση του β-υδριδίου από το HCO_2^- .
 4. Η απομάκρυνση του CO_2 και του H_2 .

Καθώς η απόσπαση του β-υδριδίου είναι το καθοριστικό στάδιο, ο καταλύτης που έχει τάση να σταθεροποιεί το ενδιάμεσο έχει καλύτερη δράση για αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος.



Εικόνα 8- Γενικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του FA.

Διάφορα ομογενή και ετερογενή καταλυτικά συστήματα (Παραδείγματα και σύγκριση μεταξύ τους)

❖ 1.5 Ομογενείς καταλύτες:

Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί αξιοσημείωτη αύξηση στις ερευνητικές δραστηριότητες για την αναζήτηση ομογενών καταλυτών υψηλής απόδοσης για την παραγωγή υδρογόνου από το μυρμηκικό οξύ. Διάφορες ομάδες έχουν επισημάνει τις επιδόσεις αυτών των ομογενών καταλυτών. Πρωτοποριακή μελέτη από τον Coffey το 1967, περιέγραψε τη χρήση συμπλόκων φωσφίνης Pt, Ru και Ir για εκλεκτική αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος σε H₂ και CO₂ [55].

Μεταξύ όλων των συμπλοκών, το σύμπλοκο ιριδίου IrH₂Cl(PPh₃)₃ έδωσε τον υψηλότερο ρυθμό αποσύνθεσης. Το Rh(C₆H₄PPh₂)(PPh₃)₂, ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο, είναι ενεργό για την αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος [56]. Το σύμπλοκο διυδριδίου της πλατίνας καταλύει τον αναστρέψιμο σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από το μυρμηκικό οξύ. Η διαδικασία εξαρτιόταν μερικώς από την επιλογή του διαλύτη και προωθήθηκε με την προσθήκη μικρής ποσότητας μυρμηκικού νατρίου [57]. Οι King και Bhattacharyya παρατήρησαν ότι τα νιτρικά ιόντα προάγουν την αντίδραση αποσύνθεσης μυρμηκικού οξέος που καταλύεται από καταλύτη ροδίου (III) [58]. Τα σύμπλοκα υδριδίου και ισοδύναμων αλογονιδίων του μολυβδαινίου μελετήθηκαν για αποσύνθεση μυρμηκικού οξέος. Παρατηρείται ότι η χρήση του υδριδίου είναι σημαντική για την κατάλυση, καθώς τα ισοδύναμα σύμπλοκα αλογονιδίων ήταν ανενεργά [59]. Ο Ruddlephatt και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει τον λεπτομερή μηχανισμό της διαδικασίας αποσύνθεσης μυρμηκικού οξέος σε έναν διπυρινικό, γεφυρωμένο με διφωσφίνη, καταλύτη διρουθηνίου [Ru₂(μ-CO)(CO)₄(μ-dppm)₂] και χαρακτήρισε τα ενδιάμεσα της διαδικασίας αποσύνθεσης FA χρησιμοποιώντας κρυσταλλογραφία ακτίνων X [60,61]. Αυτό το σύμπλοκο καταλύει τον αναστρέψιμο σχηματισμό/αποσύνθεση του FA.

→ 1.5.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων:

Η πρώτη αναφορά για ομογενείς καταλύτες αφυδρογόνωσης FA δημοσιεύθηκε το 1967 από τον Coffey, ο οποίος δοκίμασε αρκετά σύμπλοκα μετάλλων με υποκαταστάτες φωσφίνης σε οξικό οξύ (118 °C) ως διαλύτη [69]. Οι αρχικοί ρυθμοί αφυδρογόνωσης FA έως και 80 mol L⁻¹ h⁻¹ (TOF ≈ 8900 h⁻¹) επιτεύχθηκαν με έναν καταλύτη [IrH₃(PPh₃)₃]. Το 1998, ο Puppehatt και οι συνεργάτες του ανέφεραν το διπυρηνικό σύμπλεγμα ρουθηνίου Ru₂(μCO)(CO)₄(μ-DPPM)₂, το οποίο εμφάνισε βελτιωμένη δραστηριότητα (TOF = 500 h⁻¹) σε ακετόνη χωρίς βασικά πρόσθετα και σε θερμοκρασία δωματίου (RT) [70].

Αργότερα ο Laurency, ανέφερε ότι ένα υδατικό διάλυμα FA/SF, μπορεί εκλεκτικά να δώσει H₂ και CO₂, χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο [Ru(H₂O)₆](tos)₂ ή το εμπορικά διαθέσιμο RuCl₃·xH₂O/ mTPPTS, σε μια γκάμα θερμοκρασιών [71]. 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 [72]. Προκειμένου να σχηματιστούν τα ενεργά ενδιάμεσα από το σύμπλοκο [Ru(H₂O)₆](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 [72].

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 ηλεκτρονικά. Αυτοί είχαν μέγιστη τιμή TOF=3278 h⁻¹, στους 90 °C, υπό την παρουσία του συμπλόκου [Cr*Ir(1,2-diaminocyclohexane)Cl]Cl. Ο ανάλογος καταλύτης Rh, είχε πολύ χαμηλότερη απόδοση και στη συνέχεια αποσυντέθηκε, με την εξέλιξη της αντίδρασης [73].

Το 2008, οι Beller και συνεργάτες του μελέτησαν εκτενέστατα την καταλυτική απόδοση συστημάτων στην παραγωγή H₂, χρησιμοποιώντας μείγμα FA- αμινών [74]. Ωστόσο ήδη από το 2000 η ερευνητική ομάδα του Puppehatt, είχε παρατηρήσει την ευεργετική δράση των αμινών ως συγκαταλύτες, στα σύμπλοκα [RuCl₂(PPh₃)₃] και [RuCl₂(C₆H₆)₂]/DPPE σε DMF στους 40 °C [75]. Αργότερα η πτητική NEt₃, η οποία θα μπορούσε να δημιουργήσει αδρανοποίηση της δράσης του καταλύτη, αντικαταστάθηκε με την N,N-διμεθυλ-εξυλαμίνη, η οποία για το σύμπλοκο [RuCl₂(C₆H₆)₂]/DPPE, έδωσε TON=260.000 και TOF=900h⁻¹. Ακολούθως, σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του Laurency, 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 βρισκόνταν σε διαρκή λειτουργία για περισσότερα από 45 μέρες.

Ακολούθησαν μελέτες από τους Fukuzumi και συνεργάτες του, οι οποίοι παρασκεύασαν ένα υδρόφιλο σύμπλοκο Ροδίου [Cr*Rh(H₂O)-(BPY)]²⁺, το οποίο

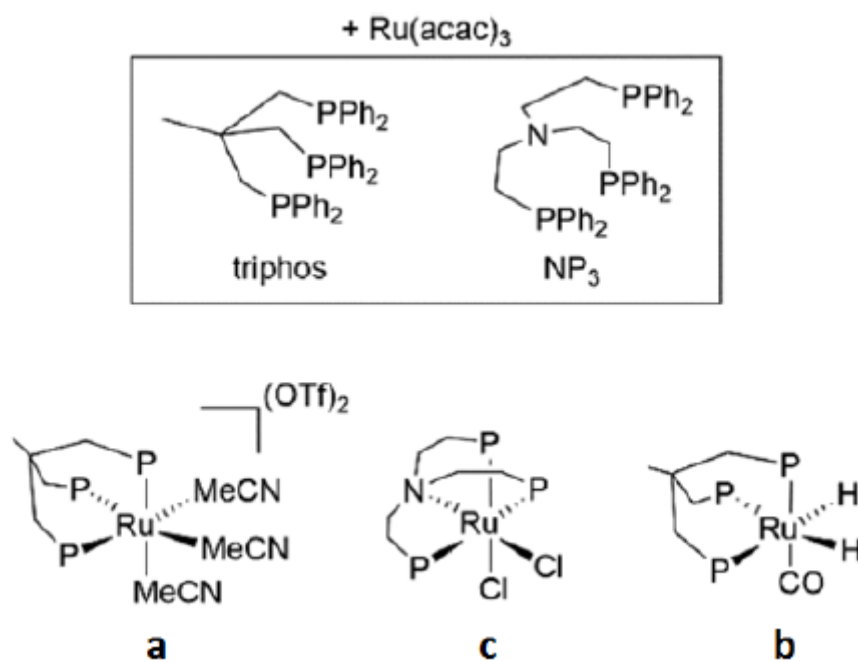
είχε ικανοποιητική απόδοση ακόμη και σε θερμοκρασία 25 °C, με την παρουσία HCOONa [76]. Ο υψηλότερος δείκτης TOF = 28 h⁻¹, επιτεύχθηκε στην περίπτωση που το pH= 3.8 ήταν ίσο με το pKa του FA, ενώ σε τιμές μεγαλύτερες από αυτό, η δημιουργία του ενδιάμεσου [Cr^{*}Rh(HO)-(BPY)]⁺, οδήγησε στην απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας [77].

Ο Beller και οι συνεργάτες του διερεύνησαν την αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος με διαφορετικούς ομογενείς καταλύτες στους 313 K, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών αλάτων RhCl₃·xH₂O, RuBr₃·xH₂O και προδρόμων [{RuCl₂(p-cymene)}₂] [RuCl₂(PPh₃)₃], [{RuCl₂(βενζόλιο)₂}] κ.λπ., παρουσία αμίνης/φωσφίνης/αλάτων ως πρόσθετων [62-64]. Η δραστηριότητα αυτών των καταλυτών εξαρτάται από τον τύπο των προϊόντων προσθήκης και τη συγκέντρωσή τους. Υψηλή καταλυτική δράση για την αποσύνθεση συστημάτων μυρμηκικού οξέος/αμίνης διαφορετικών συνθέσεων επιτεύχθηκε με ποικιλία προδρόμων ενώσεων Ru και υποκαταστατών φωσφίνης. Το σύστημα με RuBr₃·xH₂O/PPh₃ πέτυχε TOF= 3630 h⁻¹ σε 20min. Η δραστηριότητα των συστημάτων καταλύτη εξαρτάται από τη φύση των βάσεων και την αναλογία τους προς το μυρμηκικό οξύ. Για την πλειονότητα των βάσεων, μια αύξηση στη συγκέντρωση βελτίωσε τη δραστηριότητα του καταλύτη. Γενικά, παρουσία τριτοταγών αλκυλαμινών ή περισσότερων βασικών αμιδινών, επιτεύχθηκαν υψηλότερες δραστηριότητες για αφυδρογόνωση FA.

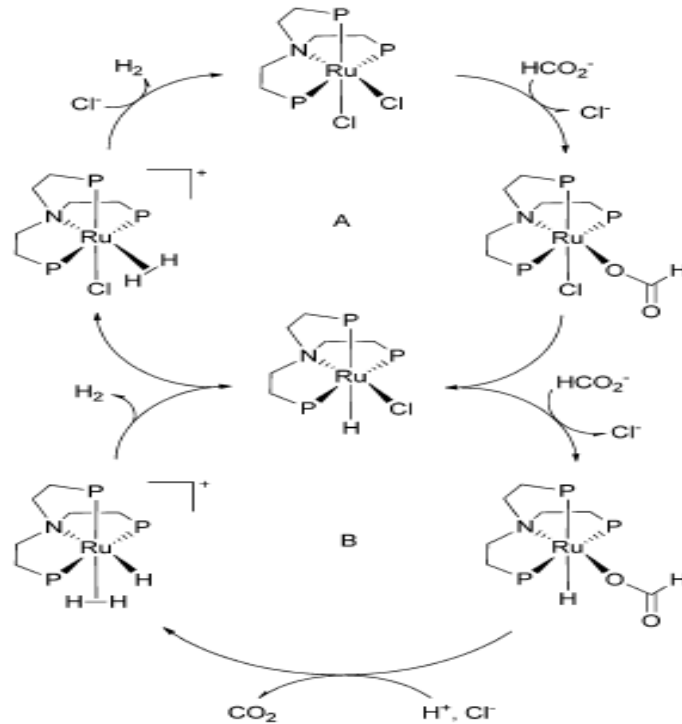
Μια σειρά ιοντικών υγρών (ILs) με χαρακτηριστικές αμίνες που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή υδρογόνου με εκλεκτική καταλυτική αποσύνθεση μυρμηκικού οξέος παρουσία καταλύτη [{RuCl₂(p-cymene)}₂]. Μεταξύ των IL που ερευνήθηκαν το σύστημα 1-(2-δισοπροπυλαμινοαιθυλ)-3 χλωριούχο μεθυλιμιδαζόλιο-μυρμηκικό νάτριο (iPr₂NEMimCl-HCOONa) εμφάνισε υψηλή δραστηριότητα (TOF > 600 h⁻¹) στους 333 K. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν ήταν ανακυκλώσιμη [65]. Ο Wasserscheid και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι το RuCl₃ διαλυμένο σε οξικό 1-αιθυλ-2,3-διμεθυλιμιδαζόλιο είναι πολύ αποτελεσματικό, απλό και ανακυκλώσιμο ιοντικό σύστημα με βάση το υγρό για την καταλυτική αποσύνθεση του φορμικού οξέος. **Ο καταλύτης μετέτρεψε εκλεκτικά το φορμικό οξύ σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα ενώ ήταν ανακυκλώσιμο για τουλάχιστον εννέα κύκλους χωρίς απενεργοποίηση ή αλλαγή στην εκλεκτικότητα** [65].

Ομογενείς καταλύτες Ru βασισμένοι σε πολυδοντικούς υποκαταστάτες παρουσίασαν μέτρια έως καλή δράση για την εκλεκτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος σε CO₂ και H₂. Το σύμπλοκο [Ru(κ³-triphos)(MeCN)₃](OTf)₂ (εικόνα 9) έδειξε καλές επιδόσεις με TON 10000 μετά από 6 ώρες χρησιμοποιώντας 0,01 mol% του καταλύτη στους 353K και με παρουσία της n- οκτυλ-διμεθυλαμίνης

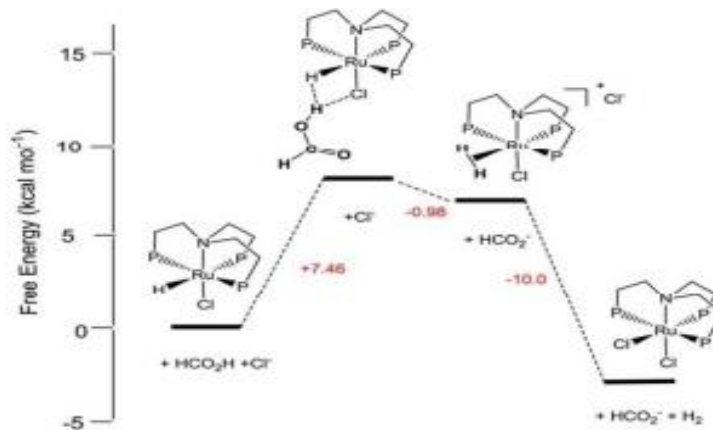
(OctNMe₂). Συντέθηκε ακόμα ένα σύμπλοκο, το [Ru(κ⁴-NP₃)Cl₂] (εικόνα 10), που μαζί με το προαναφερθέν σύμπλοκο, εξετάστηκαν με NMR το οποίο έδειξε ότι ο υποκαταστάτης NP₃ βοηθά στη σταθεροποίηση των ειδών υδρίδο-Ru, επομένως υπάρχουν ανεπαίσθητες διαφορές στη δραστηριότητα λόγω των επιδράσεων του υποκαταστάτη [63] (εικόνα 11).



Εικόνα 9-Καταλύτες Ru, σχηματιζόμενοι *in situ*, για την διάσπαση του FA, από τους Gonsalvi και Beller.



Εικόνα 10- Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για παραγωγή H₂ από το καταλύτη Ru/NP₃.

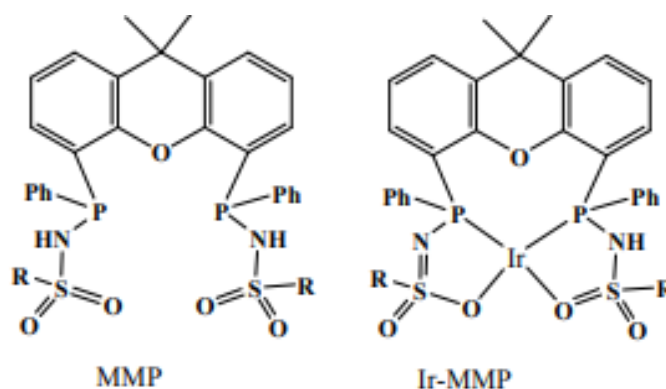


Εικόνα 11- Σχηματική απεικόνιση: Βήματα της κατάλυσης του FA από τον καταλύτη [Ru(k⁴-NP₃)Cl₂].

Οι Fukuzumi και συνεργάτες ανέφεραν την αφυδρογόνωση FA, που καταλύεται από έναν υδατοδιαλυτό καταλύτη Rh, [Rh^{III}(Cr^{*})(bpy)(H₂O)](SO₄) (Cr^{*}= πενταμεθυλκυκλοπενταδιενύλιο, bpy = 2,2'-διπυριδίνη) σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Ομοίως, ένας καταλύτης ιριδίου [Ir^{III}(Cr^{*})(dhbpy)(H₂O)](SO₄) (dhbpy = 4,4'-διυδροξυ-2,2'-διπυριδίνη) αναφέρθηκε από την Himeda για αφυδρογόνωση FA χωρίς CO. Με αυτόν τον καταλύτη

παρατηρήθηκε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα (TOF = 14000 h⁻¹ στους 363 K) χωρίς φθορά του καταλύτη στις συνεχείς δοκιμές. Έδειξαν επίσης ότι τα ετεροπυρηνικά σύμπλοκα ιριδίου-ρουθηνίου [Ir^{III}(Cp*)(H₂O)(bpm)Ru^{II}(bpy)₂](SO₄)₂ {bpm = 2,2'-διπυριμιδίνη} είναι εξαιρετικά δραστήριοι καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα υπό συνθήκες περιβάλλοντος δίνοντας TOF περίπου 426 h⁻¹. [67]

Ένας νέος υποκαταστάτης bisMETAMORPhos (MMP) και τα σύμπλοκα ιριδίου του (Ir-MMP), στα οποία ο υποκαταστάτης βρίσκεται στη δι-ιονική κατάσταση, αναφέρονται από τον Reek και τους συνεργάτες του [68].



Η ανιονική μορφή του υποκαταστάτη MMP λειτουργεί ως εσωτερική βάση, επομένως αυτό το σύστημα καταλύτη είναι ενεργό για αφυδρογόνωση FA σε συνθήκες "ελεύθερες βάσης". Γι' αυτόν τον λόγο μπορεί να λειτουργήσει και ως βολικός φορέας για την αποθήκευση υδρογόνου. Ο καταλύτης Ir-MMP δεν λειτουργεί μόνο κάτω από τέτοιες συνθήκες χωρίς βάση, αλλά παράγει επίσης καθαρό υδρογόνο χωρίς CO και είναι πολύ στιβαρός και ενεργός με TOF = 3092 h⁻¹ σε τολουόλιο.

Πολύ διαδεδομένα στην καταλυτική αφυδρογόνωση/υδρογόνωση του FA είναι τα σύμπλοκα τύπου rincer. 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=256.000 h⁻¹, και TON>706.500, 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. [78]

Στην συνέχεια αναφέρονται από το εργαστήριό μας δύο καταλύτες ρουθηνίου που διαφέρουν στη φάση του συγκαταλύτη, 1) Ru^{III}/P(CH₂CH₂PPh₂)₃/FA/Προπυλαμίνη,

δηλαδή που φέρει την υγρή αναμίξιμη αμίνη στην ομογενή φάση και 2) το Ru^{III}/P(CH₂CH₂PPh₂)₃/FA/H₂N@SiO₂ που φέρει την εμβολιασμένη αμίνη σε στερεά φάση.

Το 1^ο σύμπλοκο κατάφερε να παράξει 1098ml H₂ στους 90 °C σε 755min, με TOFs=123 h⁻¹. Το 2^ο σύμπλοκο κατάφερε να παράξει 3010ml H₂ σε 260min στους 90 °C, με TOFs= 983 h⁻¹. Τα δεδομένα τιμών E_a αποκαλύπτουν ότι τα ενισχυμένα TONs, TOFs προέρχονται από σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης κατά ~50% (σε σύγκριση με NEt₃) ή ~35% (σε σύγκριση με προπυλαμίνη) όταν χρησιμοποιείται το στερεό υλικό H₂N@SiO₂ ως συνκαταλύτης.

Ο καταλύτης μετά από πειράματα συνεχόμενης προσθήκης φορμικού οξέος, κατάφερε μετά από 1000 min να παράξει 5968ml με TONs=8438. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι δεν προστέθηκε νέα ποσότητα H₂N@SiO₂, αλλά κατάφερε να επαναχρησιμοποιηθεί για άλλες 4 φορές[106].

2^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Καταλύτες	TOF(h ⁻¹)	Συνθήκες
RuBr ₃ ·xH ₂ O/PPh ₃	3630	T=313 K, t=20 min
[{RuCl ₂ (p-cymene) } ₂ / (iPr ₂ NEMimCl-HCOONa)	>600	T=330 K
[Ru(κ ³ -triphos)(MeCN) ₃](OTf) ₂ / OctNMe ₂	1700	T=353 k, t=6 h, n _{catalyst} =0.0001 mol
[Ir ^{III} (Cp*)(dhbpy)(H ₂ O)](SO ₄)	14000	T= 363 K
Ir-MMP/ toluene	3092	CO free
[IrH ₃ (PPh ₃) ₃]	8900	T= 118 °C
Ru ₂ (μCO)(CO) ₄ (μ-DPPM) ₂ /acetone	500	RT
[Ru(H ₂ O) ₆](tos) ₂	444.44 (TON=40000)	t= 90h, T= 120 °C, CO free
[Cp*Ir(1,2 – diaminocyclohexane)Cl]Cl	3278	T= 90 °C
[RuCl ₂ (C ₆ H ₆) ₂]/DPPE/ DMF	900 (TON= 260000) (TON _{45Days} =1.000.000)	T= 40 °C
[Cp*Rh(H ₂ O)- (BPY)] ²⁺ /HCOONa	28	T= 25 °C, pH=3.8
Ru-PNP (τριεξυλαμίνη, DMF)	256000 (TON> 706500)	CO free
Ru ^{III} /P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ /FA/H ₂ N@SiO ₂	983 (TONs~ 6000ml)	CO free, T= 90 °C

→ **1.5.2 Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων:**

Το πρώτο σύστημα ομογενούς καταλύτη με βάση μη ευγενή μέταλλα για παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ, αναφέρθηκε από τους Beller, Ludwig και συνεργάτες. Οι Boddien et al. ανέφερε αφυδρογόνωση FA από έναν καταλύτη που σχηματίζεται επί τόπου από φθινό $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 2,2'-6'2''-τερπυριδίνη ή 1,10-φαινανθρολίνη και τριφαινυλοφωσφίνη, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάλογα με το είδος των N- υποκαταστατών παρατηρήθηκαν σημαντικοί αριθμοί κύκλου εργασιών καταλύτη ($\text{TON} > 100$) και συχνότητες κύκλου εργασιών (TOF έως 200 h^{-1}). Πειραματικές (μελέτες NMR, IR) και θεωρητικές (DFT) μελέτες συμπλόκων σιδήρου, που σχηματίζονται *in situ* υπό συνθήκες αντίδρασης, επιβεβαίωσαν ότι η PPh_3 παίζει ενεργό ρόλο στον καταλυτικό κύκλο και ότι οι υποκαταστάτες N ενισχύουν τη σταθερότητα του συστήματος. [79]

Αργότερα, δημιουργήθηκε ένα άλλο επί τόπου παραγόμενο σύστημα με βάση το σίδηρο ως εξαιρετικά ενεργό καταλύτη (TON έως 100.000 και TOF σχεδόν 10000 h^{-1}) για την αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος χωρίς CO σε έναν κοινό οργανικό διαλύτη (ανθρακικό προπυλένιο) χωρίς περαιτέρω πρόσθετα ή φως. Ο καταλύτης μπορεί να σχηματιστεί επί τόπου από $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και έναν τετραδοντικό υποκαταστάτη φωσφίνης τρις[(2-διφαινυλφωσφίνο)αιθυλ]φωσφίνη (PP_3) υπό τις συνθήκες αντίδρασης ή μπορεί να προστεθεί στο μίγμα της αντίδρασης σε πρόδρομη μορφή ως $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$. [80]

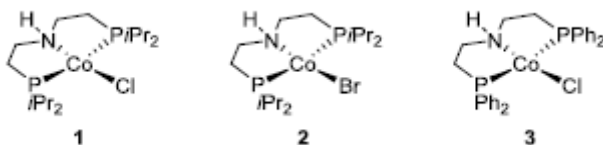
Πρόσφατα, έχουν μελετήσει εκτενώς την καταλυόμενη από σίδηρο αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος τόσο πειραματικά όσο και μηχανιστικά. Οι δραστικοί καταλύτες δημιουργήθηκαν *in situ* από διαφορετικούς κατιονικούς πρόδρομους $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ και PP_3 (βλ. παρακάτω Πίνακα). Αυτοί οι καταλύτες είναι ενεργοί σε συνθήκες χωρίς αμίνες και σε συνθήκες περιβάλλοντος, και η δραστηριότητα αυτών των καταλυτών εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, την παρουσία ιόντων αλογονιδίου, την περιεκτικότητα σε νερό και την αναλογία υποκαταστάτη προς μέταλλο. Η βέλτιστη καταλυτική απόδοση επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4/\text{PP}_3$ σε ανθρακικό προπυλένιο παρουσία ιχνών νερού. [81]

3^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Επιλεκτική αφυδρογόνωση του FA παρουσία καταλυτών σιδήρου.							
Καταλύτης	T(K)	V _{2h} (mL)	V _{3h} (mL)	TON _{2h}	TON _{3h}	Yield (%)	CO (ppm)
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	313	333	505	1279	1942	100	<1
$[\text{Fe}(\text{acac})_2]$	313	315	486	1217	1879	100	<1
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	313	324	503	1253	1943	100	<1
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	313	258	388	997	1500	100	<1
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	313	240	367	928	1418	100	<1
$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	313	245	489	945	1889	98	70
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	333	84	131	325	505	-	1120
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{COT}]$	333	7.8	33	30	128	-	450
FeCl_2^b	333	0.4	0.8	1.4	3.0	-	<10

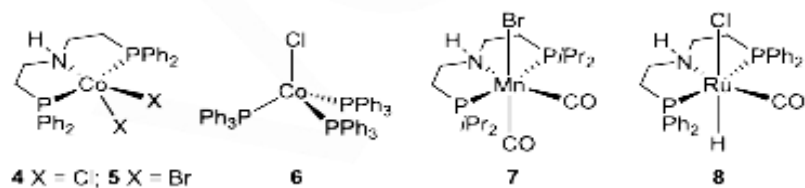
FeCl_3^c	333	0.0	-	-	-	-	<10
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	333	27	51	103	197	-	<10
$[\text{Mn}(\text{acac})_2]^b$	333	0.15	0.23	0.6	0.9	-	<10
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	333	1583	2101	6119	8117	89	<1

Συνθήκες αντίδρασης: 5,3 μμοί προδρόμου μετάλλου (100 ppm) συν 10,6 μμοί PP_3 (1) προστέθηκαν σε 2 mL FA και 5 mL PC στους 313 ή 333 K. Ο όγκος του αερίου μετρήθηκε με αυτόματη προχοΐδα αερίου και αναλύθηκε με GC (H_2/CO_2 , 1:1). β Εντοπίστηκαν ίχνη H_2 . C Δεν ανιχνεύθηκε H_2 . [81]

Μια σειρά από σύμπλοκα $\text{Co}(\text{II})$ που αποδείχθηκαν δραστικά για την υδρογόνωση εστέρων, δοκιμάστηκε για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος υπό διάφορες συνθήκες. Δυστυχώς, κανένα από αυτά τα σύμπλοκα δεν έδειξε δραστικότητα για την αντίδραση αφυδρογόνωσης. Τα είδη $\text{Co}(\text{I})$ μπορεί να αποτελούν τον ενεργό καταλύτη υπό αναγωγικές συνθήκες. Ωστόσο, αυτά τα είδη $\text{Co}(\text{I})$ δεν μπορούν να σχηματιστούν εύκολα υπό αφυδρογονωτικές συνθήκες. Με βάση αυτή την υπόθεση, συντέθηκαν σύμπλοκα $\text{Co}(\text{I})$ 1-3. Πράγματι, όταν χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο 1, παρατηρήθηκε έκλυση υδρογόνου από μίγμα μυρμηκικού οξέος/αμίνης στους 80 °C, αν και με πολύ χαμηλή απόδοση. Το βρωμιούχο ανάλογο 2 έδειξε παρόμοια δράση. Παρ' όλα αυτά, το σύμπλοκο 3 με PNP φαινύλιο υποκαταστάτη εμφάνισε πολύ υψηλότερη δραστικότητα, οπότε το μυρμηκικό οξύ αποσυντέθηκε σχεδόν πλήρως σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε 90 λεπτά, φτάνοντας σε αριθμό κύκλου εργασιών καταλύτη (TON) 2260 [82].



Λόγω της εξαιρετικά ευαίσθητης στον αέρα φύσης του 3, που καθιστά τον χειρισμό άβολο, έγινε προσπάθεια εφαρμογής του πρόδρομου συμπλόκου 4 αντί για το 3 και πραγματοποιήθηκε μια επί τόπου ενεργοποίηση με τριαιθυλοβοροϋδρίδιο του νατρίου. Επιπλέον, δοκιμάστηκε και το εμπορικά διαθέσιμο σύμπλοκο $\text{Co}(\text{I})$ 6. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε έκλυση αερίου υπογραμμίζοντας τη σημασία του υποκαταστάτη τύπου Pincer σε αυτό το σύστημα. Επιπρόσθετα έγινε δοκιμή και άλλων συμπλόκων κάτω από τις ίδιες συνθήκες, οι οποίοι ήταν δραστικοί για την αφυδρογόνωση μεθανόλης. Το σύμπλοκο μαγγανίου 7 ήταν εντελώς ανενεργό κάτω από αυτές τις υδατικές συνθήκες, και ακόμη και το σύμπλοκο αναφοράς ρουθηνίου 8 έδωσε μόνο οριακή παραγωγή υδρογόνου. Προφανώς, το σύμπλοκο $\text{Co}(\text{I})$ 3 είναι ένας ανώτερος καταλύτης για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος υπό υδατικές συνθήκες [82].

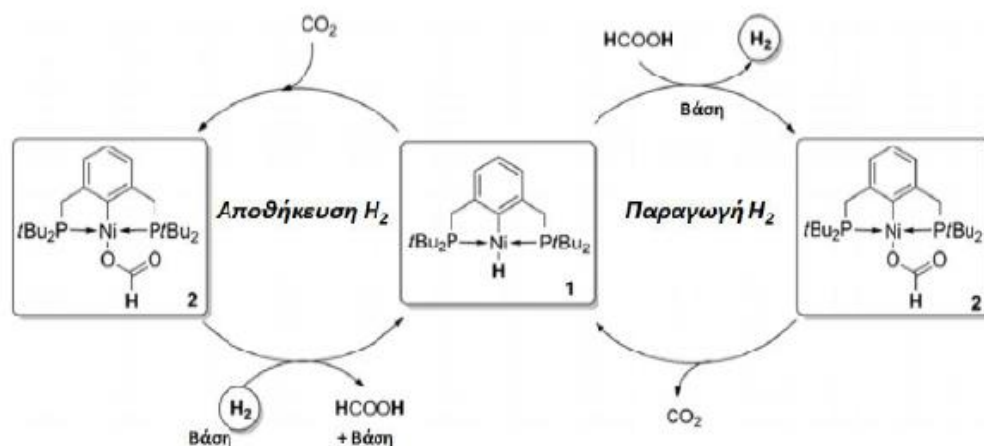


4^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος υπό υδατικές συνθήκες με μη ευγενή μέταλλα

Σύμπλοκο	NaBEt ₃ H (μmol)	HCOOH (mmol)	HCOOK (mmol)	V _{1h} (mL)	V _{2h} (mL)	TON (1h)	TON (2h)
3	-	10	40	131	396	268.5	811.8
4	20	10	20	133	448	272.65	918.4
5	20	10	10	100	300	205	615
6	-	10	10	0	0	0	0
7	-	10	10	0	0	0	0
8	-	10	10	6	18	12.3	36.9

Συνθήκες της αντίδρασης: Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συνολικός όγκος μυρμηκικού οξέος και νερού είναι 4 mL. Το loading του καταλύτη βασίζεται στο κάθε μεταλλικό σύμπλοκο. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν 80 °C. [82]

Αργότερα συντέθηκε ο οργανομεταλλικός καταλύτης [(PCP)Ni(H)], μέσω αντίδρασης με το LiBH₄ σε THF στους 50 °C. Κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε το ενεργό ενδιάμεσο [(PCP)Ni-(H₂BH₂)]. Όπως ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR, η προσθήκη του μίγματος [FA/NEt₃]=[1/1], αντικατέστησε τον υδριδο-υποκαταστάτη με ανιόν φορμικού στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου (εικόνα 12). Δεν σημειώθηκε καμία καταλυτική δραστηριότητα απουσία βάσης, ενώ η αντικατάσταση της NEt₃ με διμεθυλ-N-οκτυλαμίνη (FA/αμίνη=11/10), αύξησε την τιμή του δείκτη TON=626 μετά από 3 h. 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 [83].



Εικόνα 12- Καταλυτικά συστήματα Ni για την παραγωγή/αποθήκευση H₂. [83]

5^ο ΠΙΝΑΚΑΣ: Καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από μίγμα HCOOH/nOctNMe₂ με σύμπλοκα (tBuPCP)Ni

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	V 2h (mL)	V 3h (mL)	TON 2h	TON 3h
1 ^b	60	<1	<1	-	-
1	60	24	32	91	122
1	40	3.9	5.4	15	21
1	80	125	162	481	626
1 ^c	60	16	22	62	83
1 ^d	60	12	18	47	68
1 ^e	60	8.5	11	33	44
2	60	8.8	12	34	48
1 ^f	60	157	220	60	84

Συνθήκες αντίδρασης: 5.3 mmol [Ni], HCOOH/nOctNMe₂ (αναλογία : 11:10,5.0 mL), ανθρακικό προπυλένιο (PC, 5.0 mL). [b] HCOOH (2.0 mL), PC (5.0 mL), χωρίς αμίνη. [c] Διγλυμη (5.0 mL) αντί για PC. [d] 1,4-Διοξάνιο (5.0 mL) αντί για PC. [e] χωρίς διαλύτη. [f] 53 mmol [Ni] και 1,4-Διοξάνιο ως διαλύτης, TON= 432 μετά από 80 h, 100% μετατροπή του HCOOH. [83]

Όσον αφορά τα συστήματα με σύμπλοκα Cu, είναι ένας τομέας που είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξερεύνητος. Η ερευνητική ομάδα του Zaccheria προσπάθησε να πραγματοποιήσει την παραγωγή του H₂, χρησιμοποιώντας απλά και διάφορα σύμπλοκα Cu μαζί με HCOOH/Net₃ ως πρόσθετα. Απουσία καταλύτη, ένα προϊόν προσθήκης 5:2 HCOOH/NEt₃ (NEt₃: τριαιθυλαμίνης) δεν έδωσε έκλυση αερίου, αλλά μόλις προστέθηκε ο Cu(OAc)₂, ο σχηματισμός H₂ και CO₂ αρχίζει να δίνει σε 3 ώρες συνολικό όγκο 20 ml. Η χρήση διαφορετικών ενώσεων χαλκού για την αντίδραση δεν οδήγησε σε σημαντικές διαφορές στη μετατροπή και τον συνολικό παραγόμενο όγκο. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην

ταχεία αντικατάσταση των αρχικών υποκαταστατών από μυρμηκικό και αμίνη, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους στο μέσο της αντίδρασης [84].

6^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Διάσπαση του FA χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες HCOOH/Net₃ και διαφορετικούς καταλύτες Cu

Σύμπλοκα	HCOOH/Net ₃ ratio	V 3h (mL)	V 22h (mL)	TON	TOF
Cu(OAc) ₂	5/2	20	56	4.4	0.2
Cu(OAc) ₂	1/1	58	234	18.6	0.8
Cu(OAc) ₂	2/5	63	273	21.6	0.98
Cu(OOCH) ₂	1/1	47	229	18.4	0.84
Cu(acac) ₂	1/1	64	253	18.6	0.92
Cu(NO ₃) ₂	1/1	66	231	18.6	0.85

Συνθήκες αντίδρασης: Cu= 0.26 mmol, T= 95 °C, HCOOH= 28 mmol.

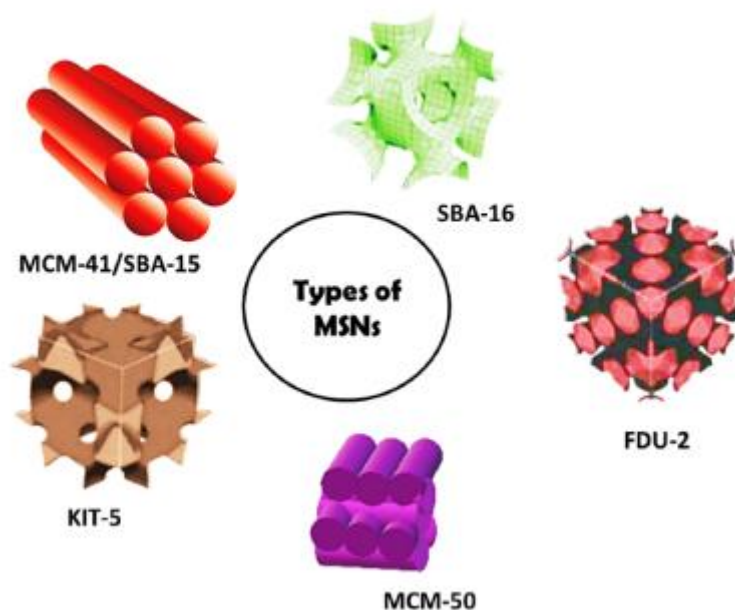
Οι πρόδρομες ενώσεις Cu(Acac)₂, Cu(OOCH)₂, Cu(OAc)₂, CuO, στους 95 °C, παρουσίασαν κατά μέσο όρο τιμές δείκτη TON=20 & TOF=1 h⁻¹. Εδώ η βασικότητα παίζει σημαντικό ρόλο. Συγκεκριμένα, όσο χαμηλότερη είναι η βασικότητα της αμίνης, τόσο μικρότερη είναι η δραστηριότητα. Η αντικατάσταση της NEt₃ με την τριβουτυλαμίνη, βελτίωσε σημαντικά την μετατροπή του υποστρώματος από 17.2 % σε 25.6% μετά από 22 h στους 95 °C, έχοντας ως πρόδρομη ένωση το [Cu(OAc)₂], με loading 0.93% 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. Τέλος, η χρήση της πρόδρομης ένωσης Cu^I, 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[84].

Μια συστηματική έρευνα του συνδυασμού δύο υποκαταστατών L1 και L2, από το εργαστήριό μας, δείχνει ότι οι βέλτιστοι καταλύτες ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μια φωσφίνη, P(CH₂CH₂PPh₂)₃ (PP₃) ως L1 και L2 έναν υποκαταστάτη με N,O-Schiffbase, που συντομογραφείται ως Lγ. Ο συνδυασμός L1 και L2 τόσο για τους καταλύτες Fe παρέχει υψηλότερη απόδοση κατά >500% σε TONs σε σχέση με τους αντίστοιχους με έναν υποκαταστάτη. Παρουσία ενός αμινο-λειτουργικού νανοσωματιδίου [NH₂@SiO₂], ως συν-καταλύτη, τα καταλυτικά συστήματα Fe/P(CH₂CH₂PPh₂)₃/Lγ επιτυγχάνουν συνολικούς TONs= 29.372 στους 90 °C, χωρίς απενεργοποίηση και έναν ρυθμό παραγωγής 102 ml/min. Με βάση την ανάλυση Arrhenius προτείνεται, ότι η ενίσχυση της παραγωγής H₂ από τη διαμόρφωση διπλού υποκαταστάτη μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο τέλειο συντονισμένο αποτέλεσμα δεσμού σ και π-δεσμού επαναφοράς μεταξύ των υποκαταστατών και του μετάλλου [105].

❖ 1.6 Ετερογενείς καταλύτες:

Η ετερογενοποίηση του ίδιου του καταλυτικού μεταλλικού συμπλόκου με εμβολιασμό σε στερεά μήτρα (π.χ. σίλικα, SiO_2) είναι μια βιώσιμη προσέγγιση στο πλαίσιο της έννοιας της πράσινης χημείας, με στόχο τη μικρότερη τοξικότητα και τους οικονομικά βιώσιμους καταλύτες π.χ. χάρη στην ανάκτηση και ανακύκλωσή τους [85].

Οι πορώδεις σίλικες είναι χημικά και θερμικά σταθερά υλικά με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, κατανομή πόρων, υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων πορώδους σίλικας καθώς και η δομή των πόρων σε αυτά μπορούν να ρυθμιστούν ελέγχοντας συνθετικές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και η ποσότητα πυριτικών αλάτων/πηγή πυριτίου, ρύθμιση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας, αλλαγή των συνθηκών φρύξης κλπ. Το μέγεθος των πόρων και η ομοιομορφία τους συμβάλλουν στην αντοχή του υλικού του πορώδους οξειδίου του πυριτίου [86,87]. Χρησιμοποιούνται επίσης στη χορήγηση φαρμάκων, στην ανάπτυξη εμβολίων, στη μετατροπή βιομάζας και ως καταλύτες ή καταλυτικά υποστηρίγματα. Λόγω του διατεταγμένου πορώδους και των μοναδικών χαρακτηριστικών, λειτουργούν επίσης ως εξαιρετικά αποτελεσματικά νανοπροσοφνητικά για την απομάκρυνση μέσω της προσρόφησης διαφόρων τοξικών ρύπων.[88.89]



Εικόνα 13- Διαφορετικοί τύποι νανοσωματιδίων μεσοπορώδους σίλικας (MSN) [92].

Τα στερεά ή πορώδη υλικά διοξειδίου του πυριτίου συντίθενται συνηθέστερα με διεργασίες sol-gel και υδροθερμικές διεργασίες. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση αντιδραστηρίων όπως το τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) ως πηγή πυριτίου, το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) ως παράγοντα μήτρας, το τριμεθυλοβενζόλιο (TMB) ως ρυθμιστή για τον συντονισμό της διαμέτρου των πόρων και την αλκοόλη ως διαλύτη σε συνδυασμό με νερό [90]. Ο πιο καθιερωμένος τρόπος για τη σύνθεση του ακινητοποιημένου με καταλύτη πορώδους πυριτίου είναι η χρήση καταλυτικού υλικού ως βάσης σε μια διαδικασία κολλοειδούς πήγματος που θα έχει ως αποτέλεσμα πυκνά δομημένα σωματίδια εμποτισμένα πάνω ή μέσα στο δίκτυο υψηλής διακλάδωσης πυριτίου [91].

Τα υποστηρίγματα καταλυτών είναι σημαντικά για την υποστήριξη στερεών καταλυτών καθώς αυξάνουν την απόδοση των υποστηριζόμενων μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων δρώντας ως καταλυτικά ενεργά κέντρα. Το υποστήριγμα μπορεί να είναι χημικά αδρανές ή μπορεί να αλληλεπιδρά με το δραστικό συστατικό. Οι αλληλεπιδράσεις των αντιδρώντων σε στερεά, υγρή ή αέρια μορφή με το υλικό υποστήριξης δεν πρέπει να είναι καταστροφικές. Οι αλληλεπιδράσεις του υλικού υποστήριξης με τον ενεργό καταλύτη επηρεάζουν έτσι τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Το υλικό υποστήριξης μπορεί να μην συμβάλλει άμεσα στη διαδικασία της καταλυτικής αντίδρασης αλλά μπορεί να συμβάλλει έμμεσα με την προσρόφηση των αντιδρώντων κοντά στους ενσωματωμένους καταλύτες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστηρίγματα καταλύτη πρέπει να παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, καθώς και ικανότητα διασποράς σωματιδίων μετάλλου ή οξειδίου μετάλλου πάνω στην επιφάνειά τους. Αυτό είναι πολύ σημαντικό όταν ως καταλύτες χρησιμοποιούνται ακριβά μέταλλα, όπως χρυσός, ασήμι, πλατίνα, ρουθίνιο, παλλάδιο κ.λπ. Τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων προετοιμάζονται για να ληφθεί ο καταλύτης με μεγάλη ειδική επιφάνεια και τα υποστηρίγματα πρέπει να εκθέσουν τις δεξιές πλευρές ή τη μέγιστη επιφάνεια των νανοϋλικών για να συμβεί η χημική αντίδραση. Τα υποστηρίγματα δίνουν στον καταλύτη τη φυσική του μορφή, την υφή, τη μηχανική του αντίσταση και κάποια δραστικότητα ιδιαίτερα στους διλειτουργικούς καταλύτες. Οι επιφανειακές χημικές (λειτουργικές ομάδες) και οι φυσικές ιδιότητες των επιφανειών επηρεάζουν την απόδοση των υποστηριγμένων μετάλλων. Διάφορα οξείδια και ενώσεις άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά υποστήριξης καταλύτη. Μεταξύ όλων των υλικών, η **πυριτία (SiO₂)** δρα ως εξαιρετικό υλικό υποστήριξης καταλύτη λόγω των εξαιρετικών χημικών και φυσικών ιδιοτήτων της. Το πορώδες παίζει σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης των στηρίξεων του καταλύτη. Το σχήμα καθώς και το μέγεθος των πόρων του υποστηρίγματος έχουν σημαντική επίδραση στη δραστικότητα και τη σταθερότητα των ενσωματωμένων καταλυτών. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που υποστηρίζονται σε πορώδη υποστηρίγματα με βάση η πυριτία εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα που προκύπτει από την υψηλότερη προσβασιμότητα στις ενεργές θέσεις [93].

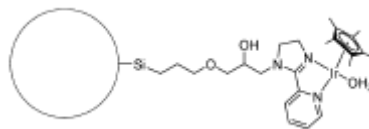
Το ποσοστό φόρτισης (σε σχέση με το βάρος του πορώδους υποστηρίγματος καταλύτη) του καταλύτη μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη σταθερότητα της μήτρας υποστήριξης καθώς και την καταλυτική απόδοση. Μια βέλτιστη φόρτωση του καταλύτη είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική απόδοση του καταλύτη στην αντίδραση που θα καταλυθεί. Το σχήμα των πόρων που διατίθενται ή δημιουργούνται στην πορώδη μήτρα/σωματίδια παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας του υλικού. Εάν το σχήμα των σωματιδίων του καταλύτη και των πόρων είναι το ίδιο, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα σωστής πλήρωσης των πόρων από τα σωματίδια του καταλύτη [93].

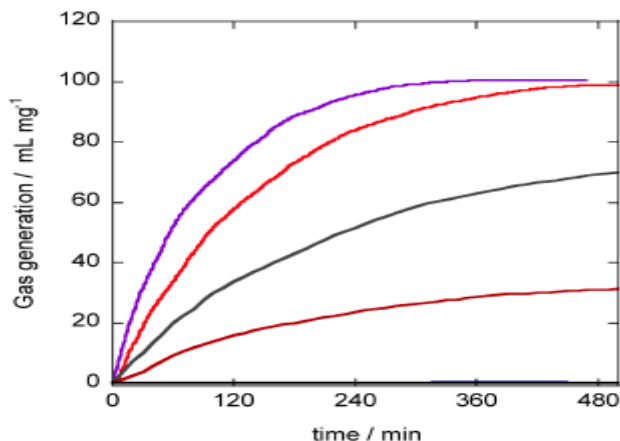
❖ Η ταξινόμηση των ετερογενών καταλυτών γίνεται ως μονομεταλλικούς, διμεταλλικούς και τριμεταλλικούς:

❖ 1.6.1 Μονομεταλλικοί καταλύτες: Τα μονομεταλλικά νανοσωματίδια (NPs) υποστηρίζονται στις επιφάνειες και τα κέντρα διαφόρων καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέως. Έχουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά χρήσης σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

❖ [Cp*Ir(pyridylimidazoline)(H₂O)]@SiO₂: Για την σύνθεση του τελικού καταλύτη, έγιναν διάφορες μετατροπές και χρήσεις της σίλικας. Η διάμετρος των σωματιδίων της σίλικας (~ 3nm) δεν άλλαξε μετά από κάθε μετατροπή. Επιπρόσθετα η σκληρότητα της επιφάνειας παρέμεινε και αυτή άθικτη. [95]

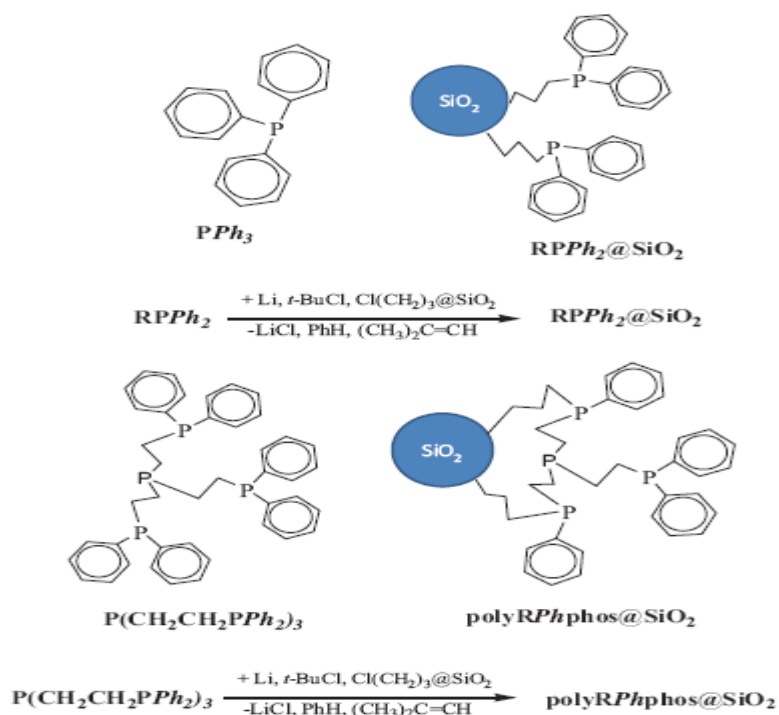
Τα TOFs του αντίστοιχου ομογενούς είναι 16900 h⁻¹. Το ετερογενές σύμπλοκο εμφανίζει TOFs 70% του ομογενούς δηλαδή 11830 h⁻¹. Η ακινητοποίηση πιθανότατα μείωσε την συχνότητα σύγκρουσης (επαφής) του καταλύτη και του φορμικού οξέως, το οποίο κατ'επέκταση μείωσε την δραστηριότητα. Μία από τις πιθανές λύσεις είναι η έντονη ανάδευση. [95]





Εικόνα 14- μωβ γραμμή: 70 °C, κόκκινη γραμμή 60 °C, γκρι γραμμή 50 °C και καφέ γραμμή 40 °C. Χρησιμοποιήθηκαν 4mg του καταλύτη και 10ml 1M FA. [95]

- ❖ RPPH₂@SiO₂, polyRPhphos@SiO₂ / Fe^{II} : Είναι δύο νέοι ετερογενείς καταλύτες του εργαστηρίου μας, για την παραγωγή H₂ από FA, που παράγονται με την ενσωμάτωση του μη ευγενούς Fe^{II} σε μια προπυλοδιφαινυλοφωσφίνη- (RPPH₂@SiO₂ όπου RPPH₂= n-προπυλοδιφαινυλοφωσφίνη) ή μια πολυδοντοαλκυλο-φαινυλο-φαινυλο-φωσφίνη (RPPH₂@SiO₂), ακινητοποιημένη στο SiO₂. Η παραγωγή καταλυτικού H₂ από FA πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες σχεδόν περιβάλλοντος (60-90°C) με υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Στο EPR παράλληλου προσανατολιστή φαίνονται τα καταλυτικά κέντρα Fe^{II}, ενώ στον EPR κάθετου προσανατολιστή υπάρχει περίπτωση να φανεί ο ενδεχόμενος σχηματισμός του Fe^{III}, που θα έδειχνε οξειδοαναγωγικές αλλαγές των κέντρων Fe κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου [96].



Εικόνα 15- Πορεία ακινητοποίησης - σύνθεσης των υλικών [96].

Η αντίδραση ακινητοποίησης για PPh_3 και $\text{P(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ σε SiO_2 περιλάμβανε την αντίδρασή τους με Li και χλωριούχο τερτ-βουτυλ χλωρίδιο. Η προκύπτουσα αλκαλι μέταλλο-φαινυλφωσφίνη αντέδρασε με ένα τροποποιημένο χλωρο-προπυλ σίλικά $\text{Cl(CH}_2)_3@SiO_2$ οδηγώντας στις ομοιοπολικά εμβολιασμένες φαινυλφωσφίνες σε SiO_2 , $\text{RPPH}_2@SiO_2$ και polyRPhphos@SiO_2 αντίστοιχα [96]. Η παραπάνω συνθετική πορεία παρουσιάζεται στην εικόνα 15.

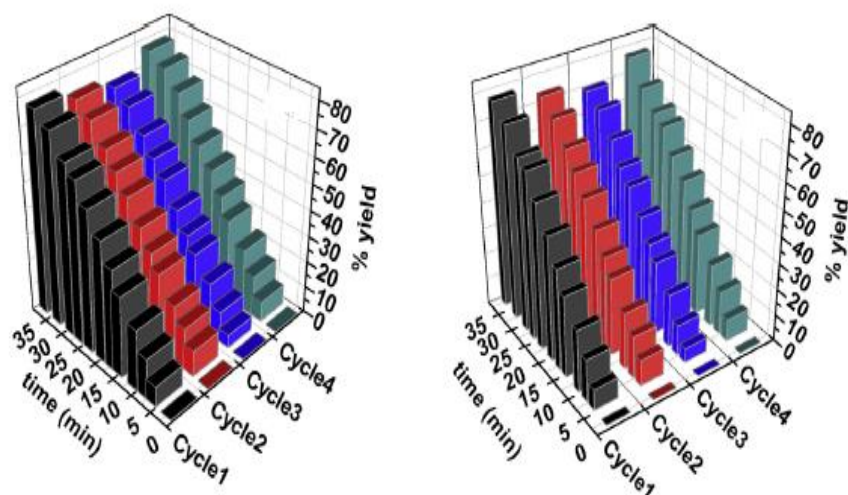
Εδώ τα δύο ετερογενή καταλυτικά υλικά του Fe^{II} έχουν χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης από τα αντίστοιχα ομογενή. Αξίζει να σημειωθεί ακόμα πως το ομογενές σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPH}_2$ εμφάνισε μηδενική καταλυτική δραστηριότητα [96].

Ο όγκος αερίου που παρήχθη από τον καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPH}_2@SiO_2$ ήταν $V(\text{H}_2+\text{CO}_2)= 2021$ ml εντός 140 λεπτών. Σε σύγκριση με το θεωρητικό $V(\text{H}_2+\text{CO}_2)$, αυτά τα δεδομένα αντιστοιχούν σε 80,2% καταλυτική απόδοση σχηματιζόμενου αερίου από FA. Ο όγκος του αερίου από τον καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{polyRPhphos@SiO}_2$ στους 80°C που απελευθερώθηκε ήταν $V(\text{H}_2+\text{CO}_2)= 2085$ ml εντός 112 λεπτών που αντιστοιχεί σε 82,7% καταλυτική απόδοση του σχηματιζόμενου αερίου από FA. Στους παρακάτω δύο πίνακες φαίνεται η σημαντική εξάρτηση της καταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών από την θερμοκρασία. Επιπρόσθετα δεν ανιχνεύτηκε CO στο μείγμα αερίων, υποδεικνύοντας εξαιρετικά εκλεκτική μετατροπή FA σε H_2 και CO_2 , η οποία είναι βασικής σημασίας για εφαρμογές κυψελών καυσίμου [96].

7^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Καταλυτικά αποτελέσματα για το Fe^{II}/RPPH₂@SiO₂					
Θερμοκρασία (°C)	V(H ₂ +CO ₂)	Καταλυτική απόδοση (%)	Χρόνος αντίδρασης (min)	TONs	TOFS
55	1963	77.9	457	7572	994
60	1969	78.1	290	7595	1571
70	1990	78.9	211	7676	2183
76	1995	79.2	138	7696	3322
80	2021	80.2	140	7796	3341
88	2037	80.8	75	7869	6295
90	2045	81.1	74	7888	6396

8^{ος} ΠΙΝΑΚΑΣ: Καταλυτικά αποτελέσματα για το Fe^{II}/polyRPhphos@SiO₂					
Θερμοκρασία (°C)	V(H ₂ +CO ₂)	Καταλυτική απόδοση (%)	Χρόνος αντίδρασης (min)	TONs	TOFS
55	1922	76.3	308	7414	1449
60	1926	76.4	230	7429	1938
70	1973	78.3	137	7611	3333
76	1980	78.6	108	7638	4243
80	2085	82.7	112	8041	4308
88	2163	85.8	67	8343	7472
90	2200	87.3	67	8487	7600

Το Fe^{II}/RPPH₂@SiO₂ παρουσίασε πολύ καλή επαναχρησιμοποίηση, μετά από τέσσερις κύκλους παρατηρήθηκε λιγότερο από 4% απώλεια καταλυτικής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας. Ομοίως, το σύστημα Fe^{II}/polyRPhphos@SiO₂ παρουσίασε επίσης πολύ καλή επαναχρησιμοποίηση, παρουσιάζοντας υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα μετά από τέσσερις κύκλους [96].



Εικόνα 16- Καταλυτική απόδοση μετά από τέσσερις επαναχρησιμοποιήσεις για το $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPh}_2@\text{SiO}_2$ (πρώτο σχήμα), για το $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{polyRPhphos}@\text{SiO}_2$ (δεύτερο σχήμα).

Για τον έλεγχο της σταθερότητας των καταλυτών, προστέθηκαν μικρές ποσότητες FA χωρίς προσθήκη Fe ή υποκαταστάτη. Έτσι μετά την προσθήκη 14ml FA για το $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPh}_2@\text{SiO}_2$ και 11ml FA για το $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{polyRPhphos}@\text{SiO}_2$, τα καταλυτικά συστήματα συνεχίζουν να λειτουργούν και οι αριθμοί παραγωγής αερίων έμειναν σταθεροί στα 32 ml/min και 35 ml/min αντίστοιχα [96].

❖ Καταλύτες Pd που υποστηρίζονται από N-doped ενεργό άνθρακα:

Τα υλικά άνθρακα χρησιμοποιούνται συχνά ως υποστήριγμα για καταλύτες επειδή έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, πλούσιες λειτουργικές ομάδες και μεγάλες δομές πόρων. Τα άτομα άνθρακα στον σκελετό του υλικού άνθρακα μπορούν να αντικατασταθούν από υβριδικά άτομα. Τα ετεροάτομα με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα από τα άτομα άνθρακα μπορούν να προσαρμόσουν την κατανομή του φορτίου στο δίκτυο άνθρακα, δίνοντας έτσι νέες ιδιότητες στα υλικά άνθρακα. Τα υλικά με ντοπαρισμένο άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατάλυση, την περιβαλλοντική αποκατάσταση, τη μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας και έχουν σημαντικό ρόλο στη χημική παραγωγή. Η χρήση υλικού άνθρακα με N-ντοπαρισμένο ως υπόστρωμα για τη σύνθεση ενός καταλύτη για την αποσύνθεση του HCOOH για την παραγωγή υδρογόνου μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική του απόδοση. Η επιφάνεια του άνθρακα με N-ντοπαρισμένο ανταποκρίθηκε σε ισχυρή ικανότητα προσρόφησης προς το CO. Ως εκ τούτου, σχηματίστηκε ένα μεγάλο κλάσμα ατόμων Pd με έλλειψη ηλεκτρονίων, τα οποία δεν προσροφούν CO αλλά αλληλεπιδρούν με το HCOOH για την παραγωγή υδρογόνου. Ως εκ τούτου, οι καταλύτες Pd που υποστηρίζονται από άνθρακα εμφάνισαν υψηλότερη καταλυτική δράση για αφυδρογόνωση του HCOOH από το Pd που υποστηρίζεται στον άνθρακα χωρίς N-doping [97].

Η τεχνολογία πλάσματος είναι μια πράσινη και αποτελεσματική μέθοδος για την παρασκευή υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών και συνήθως χρησιμοποιεί ενεργά είδη υδρογόνου που παράγονται από αέριο που περιέχει υδρογόνο για την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων. Di et al. χρησιμοποίησε ψυχρό πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού ατμοσφαιρικής πίεσης (AP) με υδρογόνο ως αέριο εργασίας για την σύνθεση καταλυτών Pd που υποστηρίζονται από ενεργό άνθρακα (Pd/C-P). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η δραστηριότητα αποσύνθεσης HCOOH και η σταθερότητα των καταλυτών Pd/C-P που συντίθενται από πλάσμα ψυχόμενου με υδρογόνο, είναι καλύτερες από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες Pd/C. Η παραγωγή υδρογόνου σε Pd/C-P για τον πρώτο και τον τρίτο κύκλο είναι 1,12 και 6,32 φορές, αντίστοιχα, από το εμπορικό Pd/C [97].

Η παραγωγή H₂ και CO₂ αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης και η συνολική ποσότητα αερίου που παράγεται επίσης αυξάνεται. Στους 50 °C, ο ρυθμός αποσύνθεσης HCOOH της αντίδρασης Pd/C-C(NH₃) (σύνθεση με θερμό πλάσμα) για 4 ώρες ήταν περίπου 77,9%. Η αντίδραση Pd/C-P(NH₃) είχε ρυθμό αποσύνθεσης HCOOH περίπου 89,2% για 4 ώρες και η αρχική της TOF_{initial} ήταν 527,1 ανά ώρα. Τέλος ο παραπάνω καταλύτης κατάφερε να χρησιμοποιηθεί για άλλες δύο φορές με συνολικό όγκο παραγόμενων αερίων 978 ml [97].

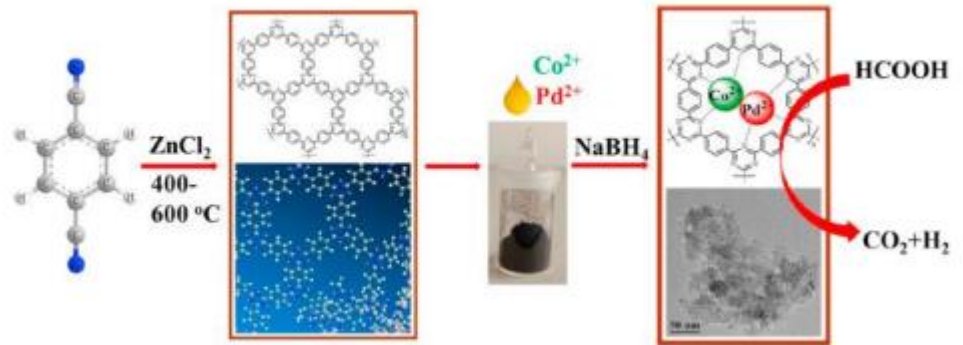
❖ 1.6.2 Διμεταλλικοί καταλύτες:

❖ Νανოსωματίδια CoPd υποστηριζόμενα σε πλαίσιο ομοιοπολικής τριαζίνης:

Τα πορώδη ομοιοπολικά πλαίσια τριαζίνης (CTFs) που προέρχονται από τριμερισμό αρωματικών νιτριλίων είναι ένας τύπος πορώδους οργανικού πολυμερούς υψηλής διασύνδεσης, το οποίο έχει τα πλεονεκτήματα του πλούσιου σε άζωτο, της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του υψηλού πορώδους, της υψηλής χημικής και θερμικής σταθερότητας. Υλικά που περιεχούν ετεροάτομο (όπως N, S και P) έχουν αποδειχθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος τροποποίησης της ηλεκτρονιακής δομής για σημαντική ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και ανθεκτικότητας των καταλυτών, καθώς και οι ομάδες αζώτου που μπορούν να χρησιμεύσουν ως βασικές θέσεις και ως ομάδες ένταξης για την πρόσδεση ενεργών μεταλλικών νανοςωματιδίων (NPs) [98].

Το πορώδες ομοιοπολικό πλαίσιο με βάση την τριαζίνη παρασκευάστηκε με τριμερισμό τερεφθαλονιτριλίων υπό ιοντοθερμικές συνθήκες. Στη συνέχεια, τα διμεταλλικά νανοςωματίδια CoPd ακινητοποιήθηκαν στο CTF (σημειώνεται ως

CoPd/CTF) (εικόνα 17), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την κατάλυση αφυδρογόνωσης FA για πρώτη φορά. Το συντιθέμενο CoPd/CTF εμφάνισε υψηλή καταλυτική δράση και 100% εκλεκτικότητα H₂ για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος υπό ήπιες συνθήκες [98].

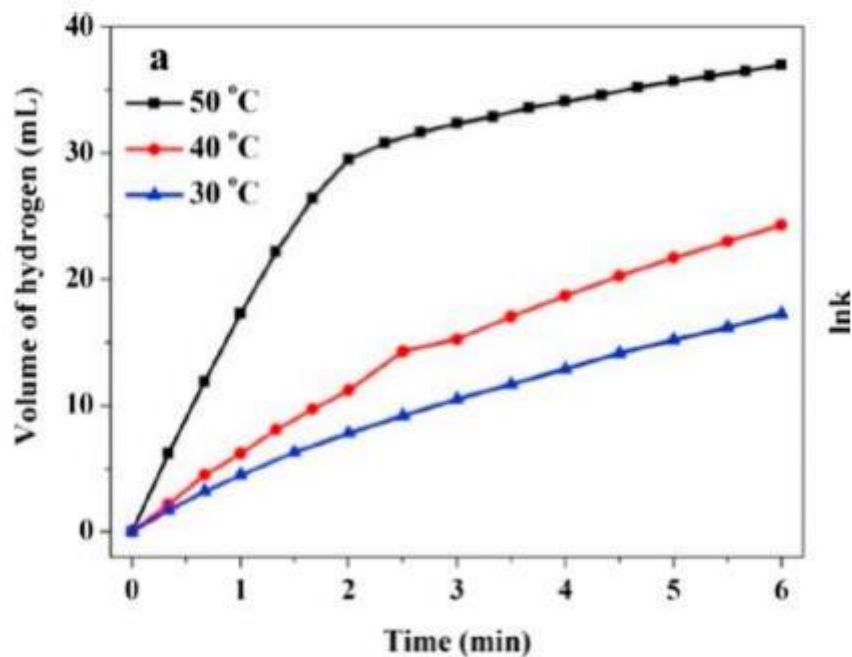


Εικόνα 17- Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του CoPd/CTF και της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του FA.[97]

Η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Co-Pd. Ο Co₅Pd₅/CTF-600 (το φορτίο μετάλλου είναι 5,3%) εμφάνισε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα μεταξύ όλων των καταλυτών που δοκιμάστηκαν, με τιμή συχνότητας κύκλου εργασιών (TOF)=2129h⁻¹ (nPd/nHCOOH=0,007,) στους 50 °C. Το FA μετατράπηκε πλήρως εντός 4 λεπτών (TON=100,2%).Αυξάνοντας περαιτέρω την ποσότητα του Co στον καταλύτη, όπως Co₉Pd₁/CTF-600 και Co₈Pd₂/CTF-600, η καταλυτική τους δράση μειώθηκε σημαντικά [98].

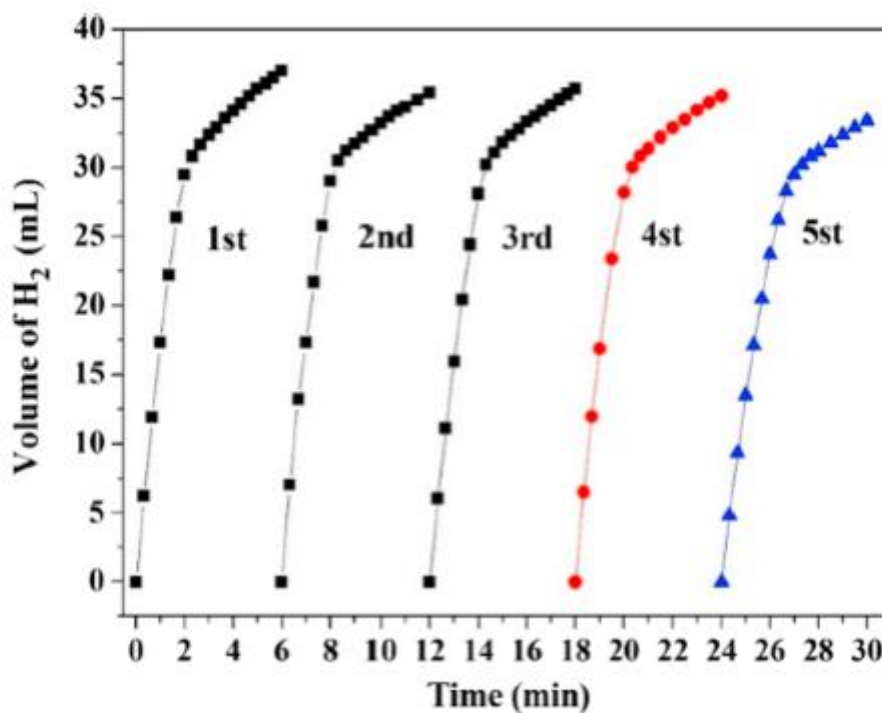
Διερευνήθηκε η καταλυτική δράση των Pd/CTF-600 και Co₅Pd₅/CTF600 που περιέχουν την ίδια ποσότητα Pd. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση του Co₅Pd₅/CTF-600 είναι προφανώς υψηλότερη από εκείνη του Pd/CTF-600, γεγονός που επιβεβαιώνει περαιτέρω τη συνεργατική αλληλεπίδραση μεταξύ του Co και του Pd. Επιπλέον, δεν πρέπει να παραβλέπεται ο ρόλος της σύνθεσης του υποστηρίγματος. Σε σύγκριση με το Co₅Pd₅/CTF-600, τα νανοσωματίδια Pd που υποστηρίζονται σε διαθέσιμο στο εμπόριο άνθρακα Vulcan XC-72 (Co₅Pd₅/XC-72) έχουν θολή καταλυτική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της αφυδρογόνωσης FA [98].

Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην αφυδρογόνωση FA δοκιμάστηκε από 30 °C έως 50 °C. Όπως φαίνεται στην εικόνα 18, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου αυξήθηκε γρήγορα με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης [98].



Εικόνα 18- Ρυθμός παραγωγής H_2 εξαρτώμενος από την θερμοκρασία.

Η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη έδειξε ότι τα νανοσωματίδια CoPd εξακολουθούν να παραμένουν σε υψηλό επίπεδο διασποράς, γεγονός που αποκάλυψε την καλή σταθερότητα του καταλύτη. Όπως φαίνεται στην εικόνα 19, δεν έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση της δραστηριότητας μετά την 5η χρήση. Τα αποτελέσματα έδειξαν αξιόπιστα ότι ο καταλύτης διαθέτει υψηλή ανθεκτικότητα και σταθερότητα κατά την αποσύνθεση FA [98].



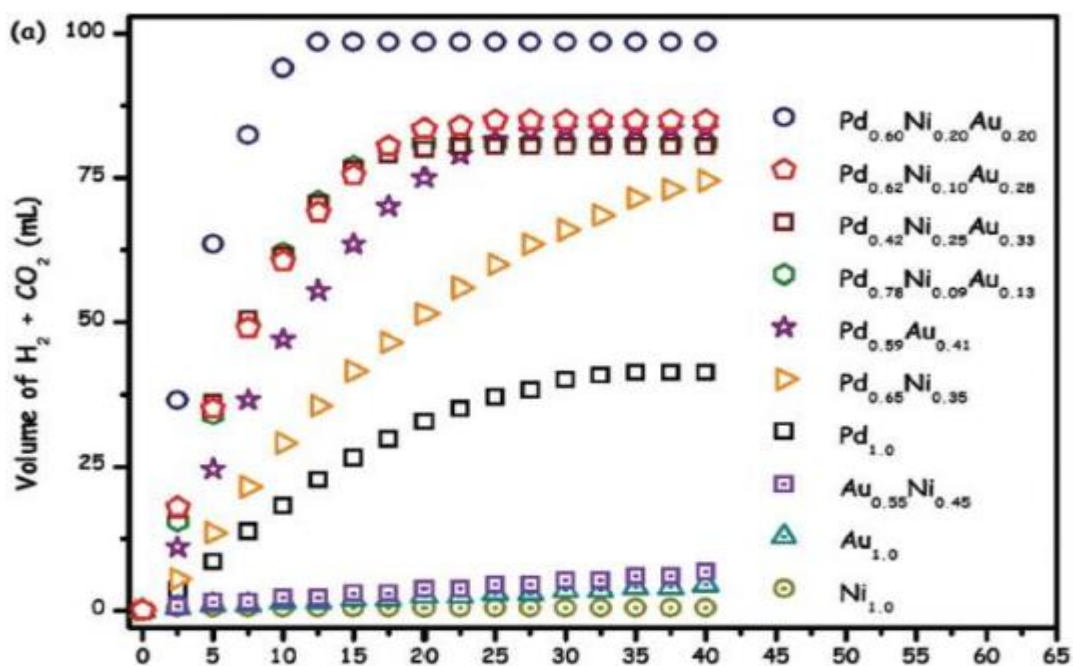
Εικόνα 19- Επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη CoPd.

❖ 1.6.3 Τριμεταλλικοί καταλύτες:

❖ Νανοσωματίδια κράματος PdAuNi που υποστηρίζονται από νανόφυλλο γραφενίου με λειτουργικές αμίνες:

Για πρώτη φορά, αναφέρεται μια εύκολη σύνθεση NPs από κράμα PdAuNi που υποστηρίζονται σε νανοφύλλα γραφενίου με λειτουργική ομάδα 3-αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιο (APTS) (f-GNS), που στο εξής θα αναφέρονται ως PdAuNi/f-GNS, και την αξιοσημείωτη καταλυτική τους απόδοση από άποψη δραστηριότητας, εκλεκτικότητας και σταθερότητας στην αφυδρογόνωση χωρίς πρόσθετα του FA υπό ήπιες συνθήκες. Η προκύπτουσα καταλυτική αρχιτεκτονική, PdAuNi/f-GNS, καταλύει την αποσύνθεση FA εκλεκτικά μέσω της οδού αφυδρογόνωσης (χωρίς ακαθαρσίες CO) σε σχεδόν πλήρη μετατροπή (92%) απουσία προσθέτων υπό ήπιες συνθήκες. Ο νανοκαταλύτης PdAuNi/f-GNS παρέχει τιμή TOF =1090 mol H₂ ανά mol μέταλλου ανά ώρα στους 25 °C στην αφυδρογόνωση χωρίς πρόσθετα υδατικού FA. Το μικρό μέγεθος σωματιδίων, η συνεργική επίδραση στην ηλεκτρονική κατάσταση και οι ομάδες -NH₂ που υπάρχουν στο f-GNS θα πρέπει να ευθύνονται για την αξιοσημείωτη καταλυτική δραστηριότητα. Επιπλέον, η υψηλή σταθερότητα αυτών των νέων υποστηριζόμενων NPs PdAuNi έναντι της συσσωμάτωσης και της έκπλυσης μετατρέπει το PdAuNi/fGNS σε εξαιρετικό υποψήφιο για έναν μακρόβιο και ανακυκλώσιμο ετερογενή καταλύτη, στην παραγωγή υδρογόνου από FA σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου όπως προτείνουν οι συγγραφείς [99].

Οι καταλυτικές δραστηριότητες του νανοκαταλύτη Pd_{0.60} Au_{0.20} Ni_{0.20}/fGNS μαζί με τις μονομεταλλικές, διμεταλλικές και τριμεταλλικές αντιστοιχίες του σε διάφορες μοριακές μεταλλικές συνθέσεις εξετάστηκαν στην αφυδρογόνωση υδατικού διαλύματος FA (0,22 M) σε θερμοκρασία δωματίου και τα αποτελέσματα σε όγκου του παραγόμενου αερίου σε σχέση με τα γραφήματα χρόνου απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα [99].



Εικόνα 20- Καταλυτική παραγωγή H₂+CO₂ από τρι-, δι-, μονό- μεταλλικούς καταλύτες.

Προφανώς, ο νανοκαταλύτης Pd_{0.60} Au_{0.20} Ni_{0.20}/f-GNS παρείχε καλύτερη δράση από αυτή των μονομεταλλικών και διμεταλλικών νανοκαταλυτών που κατασκευάστηκαν σύμφωνα με το ίδιο πρωτόκολλο σύνθεσης. Η ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα του Pd_{0.60}Au_{0.20}Ni_{0.20}/f-GNS σε σχέση με τα μονομεταλλικά και διμεταλλικά αντίστοιχά του μπορεί να αποδοθεί στον συνδυασμό της επιφανειακής ηλεκτρονιακής κατάστασης που δημιουργεί ένα συνεργαστικό αποτέλεσμα στη δομή του κράματος [99].

Αναμενόμενα, οι ρυθμοί παραγωγής αερίου από την καταλυτική αφυδρογόνωση FA αυξήθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι αρχικές τιμές TOF προσδιορίστηκαν ότι είναι 1090, 2590, 3075, 5905 και 16840 mol H₂ ανά mol μετάλλου ανά ώρα στους 25, 35, 45, 55 και 65 °C, αντίστοιχα [99].

Στα πειράματα ανακυκλωσιμότητας, επιπλέον νέο FA προστέθηκε στο διάλυμα αντίδρασης όταν όλο το FA από την προηγούμενη δοκιμή μετατράπηκε σε H₂ και CO₂, και με αυτόν τον τρόπο, η αντίδραση συνεχίστηκε έως και δέκα διαδοχικούς κύκλους. Οι αρχικές τιμές TOF για την 1η, 3η, 5η, 7η και 10η ανακύκλωση βρέθηκαν να είναι 1090, 1078, 1000, 970 και 930 mol H₂ ανά mol μετάλλου ανά ώρα. Έτσι, ο νανοκαταλύτης Pd_{0.60} Au_{0.20} Ni_{0.20}/f-GNS παρέχει 92% μετατροπή στην αφυδρογόνωση FA χωρίς παραγωγή CO διατηρώντας το 85% της εγγενούς καταλυτικής του δραστηριότητας στη 10η ανακύκλωση, που αντιστοιχεί στο κατώτερο όριο TON από 1057 mol H₂ ανά mol μετάλλου [99].

1.7 Σύγκριση

- ❖ Οι καλύτεροι ομογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων που αναφέρθηκαν είναι:
 - $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{dhbpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ ο οποίος έχει TOFs= 14000 με σχεδόν μηδενική παραγωγή CO.
 - **$[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}/\text{DMF}$** ο οποίος έχει TONs= 1.000.000 σε 45 μέρες που δείχνει ότι είναι πού σταθερό και σε αυτό στηρίζονται και οι κυψέλες καυσίμου.
 - Ru-PNP (τριεξυλαμίνη, DMF) ο οποίος έχει πετύχει TOFs 256.000 με σχεδόν μηδενική παραγωγή CO.

- ❖ Οι καλύτεροι ομογενείς καταλύτες μη ευγενών μετάλλων που αναφέρθηκαν είναι:
 - $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ο οποίος έχει TONs = 8117 σε 3h και μηδενική παραγωγή CO.
 - CoPNPCl_2 ο οποίος έχει TONs= 918.4 σε 2h.
 - NiHPCP ο οποίος έχει TONs= 626 σε 3h.
 - $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ο οποίος έχει TONs= 216.
 - $\text{Fe}/\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3/\text{Ly}/[\text{NH}_2@\text{SiO}_2]$ ο οποίος έχει TONs 29.372 με ρυθμό παραγωγής 102 ml/min.

- ❖ Ετερογενείς Μονομεταλλικοί καταλύτες:
 - $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{pyridylimidazoline})(\text{H}_2\text{O})]@\text{SiO}_2$ ο οποίος έχει πετύχει TOFs= 11830 h^{-1} .
 - $\text{Fe}/\text{RPPH}_2@\text{SiO}_2$ ο οποίος έχει πετύχει TOFs= 6396 h^{-1} σε 74min και στους $T= 90^\circ\text{C}$. (από το εργαστήριό μας)
 - $\text{Fe}/\text{PP}_3@\text{SiO}_2$ ο οποίος έχει πετύχει TOFs= 7600 h^{-1} σε 67min και στους $T= 90^\circ\text{C}$. (από το εργαστήριό μας)

Και οι δύο καταλύτες Fe κατάφεραν να πετύχουν 4 επαναχρησιμοποιήσεις με λιγότερο από 4% απώλεια εκλεκτικότητας και καταλυτικής δράσης.

- ❖ Ετερογενείς Διμεταλλικοί καταλύτες:
 - **Νανοδομημένα CoPd υποστηριζόμενα σε πλαίσια ομοιοπολικής τριαζίνης** εμφάνισε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα μεταξύ όλων των ετερογενών καταλυτών που δοκιμάστηκαν, με τιμή συχνότητας κύκλου εργασιών (TOF)=2129 h^{-1} στους 50 °C. Το FA μετατράπηκε πλήρως εντός 4 λεπτών (TON=100,2%). Τέλος επαναχρησιμοποιήθηκε για άλλες 5 φορές με πολύ μικρή απώλεια καταλυτικής δράσης.

- ❖ Ετερογενείς Τριμεταλλικοί καταλύτες:
 - Νανοδομημένα κράματος PdAuNi που υποστηρίζονται από νανοφυλλο γραφενίου με λειτουργικές αμίνες που έδειξαν σχεδόν πλήρη μετατροπή (92%) απουσία πρόσθετων υπό ήπιες συνθήκες. Ο νανοκαταλύτης PdAuNi/fGNS παρέχει τιμή TOF =1090 mol H_2 ανά mol μετάλλου ανά ώρα, και επαναχρησιμοποιήθηκε για άλλους 10 κύκλους διατηρώντας μέχρι και 85% της καταλυτικής δράσης του στον 10^ο κύκλο.

2 Σκοπός

Ο σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας είναι:

- Η σύνθεση ακινητοποιημένων υποκαταστατών σε επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας και ο χαρακτηρισμός τους με σκοπό την ανάπτυξη νέων ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων Fe^{2+} για παραγωγή H_2 από αφυδρογόνωση FA και έρευνα της καταλυτικής συμπεριφοράς τους.

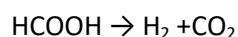
- Η Ανάπτυξη και μελέτη των αντίστοιχων ομογενών συστημάτων

- Σύγκριση μεταξύ τους και με ανάλογα καταλυτικά συστήματα της βιβλιογραφίας .

3 Πειραματικό μέρος

Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω ενότητα, ένα από τα πιο σημαντικά θέματα που απασχολούν τα ερευνητικά εργαστήρια τα τελευταία περίπου δέκα χρόνια είναι η χρήση του υδρογόνου για την παροχή ενέργειας.

Μια πολύ καλή πηγή υδρογόνου είναι το μυρμηκικό οξύ, καθώς από την καταλυτική του διάσπαση, με χρήση κατάλληλων καταλυτών μπορεί να παραχθεί in situ αέριο υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.



Στη παρούσα εργασία θα γίνει προσπάθεια εκλεκτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος προς παραγωγή υδρογόνου, με την χρήση ετερογενών καταλυτών σιδήρου. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος είναι ο διαλύτης, η πηγή των μεταλλικών κέντρων, όπου στη συγκεκριμένη εργασία περιοριζόμαστε σε ενώσεις σιδήρου, ο υποκαταστάτης, απαιτείται οπωσδήποτε η χρήση μιας φωσφίνης (**ισχυρός σ-δότης και π-δέκτης ηλεκτρονίων**) αλλά και ο παράγοντας της ακινητοποίησης πάνω στην σίλικα (SiO_2).

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η ετερογενοποίηση του ίδιου του καταλυτικού μεταλλικού συμπλόκου με εμβολιασμό σε στερεά μήτρα είναι μια βιώσιμη προσέγγιση στο πλαίσιο της έννοιας της πράσινης χημείας, με στόχο τη μικρότερη τοξικότητα και τους οικονομικά βιώσιμους καταλύτες π.χ. χάρη στην ανάκτηση και ανακύκλωση των καταλυτών. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση υποστηρίγματος οξειδίου του πυριτίου είναι από τις πιο ευνοϊκές, επειδή η χημεία της επιφάνειας του SiO_2 είναι καλά κατανοητή, **παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, στιβαρότητα, χημική και θερμική σταθερότητα, προάγοντας τη σταθερότητα των ομογενών καταλυτών.**

Εκτός από την ακινητοποίηση των καταλυτών, στην καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας υδρόφοβος διαλύτης και να βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα νερού, διότι μειώνει την απόδοση έως και αναστέλλει την αντίδραση. Ως υποκαταστάτης πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια φωσφίνη, λόγω του ότι είναι ένας ισχυρός σ-δότης και π-δέκτης ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να ενισχύει την δραστικότητα του σιδήρου και ως εκ τούτου και την καταλυτική απόδοση της αντίδρασης.

Τέλος η θερμοκρασία, οι αναλογίες αλλά και η σειρά με την οποία θα προστεθούν τα αντιδραστήρια μπορεί να επηρεάσουν την καταλυτική απόδοση.

➤ **3.1 Ετερογενές καταλυτικό σύστημα Fe^{2+} /IGOPS/ PP_3**

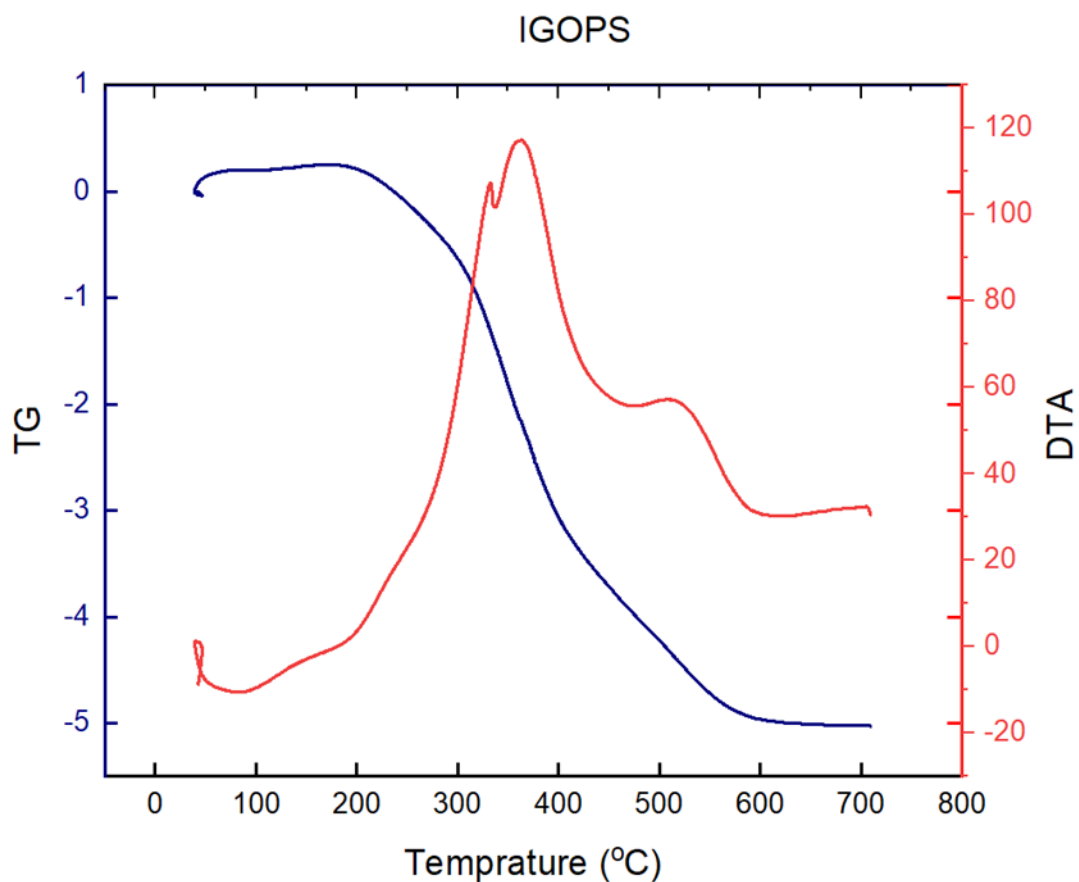
➤ **Πορεία σύνθεσης IGOPS:**

1. 0,663mmol (3mmol) 3-γλυσιδοπροπυλ-τριμεθοξυ σιλάνιο προστέθηκαν σε ένα αναδευμένο μίγμα από 204,3mg (3mmol) ιμιδαζολίου σε 50 ml MeOH. Το μίγμα που προέκυψε θερμάνθηκε στους $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό reflux για 24h.
2. Μετά από ξήρανση προστέθηκαν 1,5gr SiO_2 και 5ml EtOH. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να αναδευτεί στους $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24h υπό αναρροή.
3. Η ετερογινωποιημένη σίλικα που την κωδικοποιούμε ως IGOPS συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και μετά από έκπλυση με 8ml αιθανόλης, αφέθηκε για ξήρανση στους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24h.

➤ **3.1.1 Χαρακτηρισμός IGOPS**

➤ **Θερμική ανάλυση:**

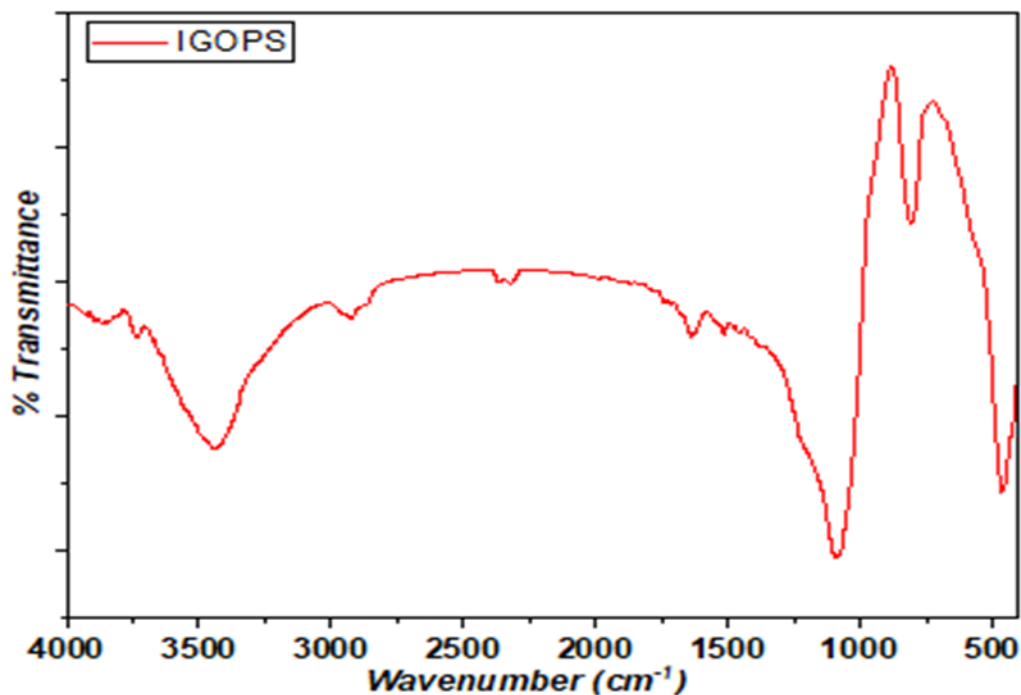
Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών $20-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Η μια καμπύλη, η κόκκινη γραμμή, αποτελεί την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και καταγράφει τις εξώθερμες και ενδόθερμες μεταβολές στις οποίες υπόκειται το δείγμα κατά την διάρκεια της ελεγχόμενης θέρμανσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι εξώθερμες μεταβολές οφείλονται στην καύση των οργανικών ομάδων, ενώ οι ενδόθερμες μεταβολές οφείλονται στην παρουσία οργανικών διαλυτών που ενδέχεται να υπάρχουν στο δείγμα. Από την άλλη, η θερμοβαρυντική ανάλυση (TG), μπλε γραμμή, δηλώνει την μεταβολή του βάρους του υλικού σε σχέση με την θερμοκρασία και φαίνεται ότι η απώλεια μάζας του υλικού γίνεται σταδιακά και υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της καύσης του οργανικού φορτίου. Οι θερμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU). Το TG μετράει το ποσοστό του οργανικού μέρους, στην συγκεκριμένη περίπτωση το ιμιδαζόλιο, που αποσυντέθηκε από το υλικό (Σχήμα 1), παρέχοντας μια μέγιστη εξώθερμη κορυφή στους $380\text{ }^{\circ}\text{C}$. Από το TG βρέθηκε ότι το φόρτιση του ιμιδαζολίου πάνω στην σίλικα είναι 14% που αντιστοιχεί σε 0,82mmol οργανικού φορτίου/gr υλικού. Επίσης φαίνεται η ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη καμπύλη) σε θερμοκρασία $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ που αντιστοιχεί στην παρουσία του οργανικού διαλύτη και μια ευρεία εξώθερμη μεταβολή στην περιοχή $250-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ με μέγιστο στους $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, η οποία οφείλεται στην καύση του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 1: Θερμογράφημα του ακινητοποιημένου ιμιδαζολίου (IGOPS) πάνω στην σίλικα.

➤ **Φασματοσκοπική ανάλυση:**

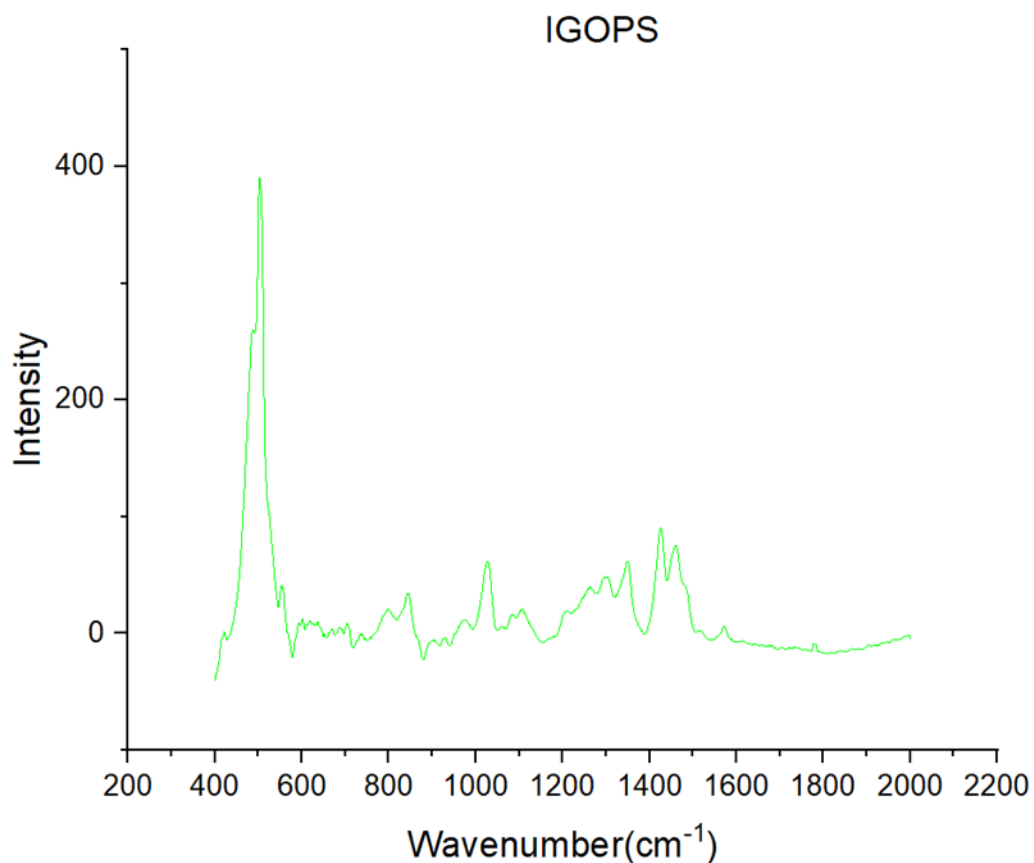
Φάσμα IR: Η φασματοσκοπική ανάλυση υπέρυθρου πραγματοποιήθηκε σε υπέρυθρο φασματογράφο Nicolet iSTM FT-IR. Τα φάσματα υπέρυθρου καταγράφηκαν στην περιοχή των $4000-400\text{cm}^{-1}$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή πελέτας με την βοήθεια KBr.



Σχήμα 2: Φάσμα FT-IR του υλικού IGOPS.

Η κορυφή που εμφανίζεται στα 3400cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού O-H. Στην περιοχή $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι κορυφές που αποδίδονται στην τάση δεσμού C-H των αλειφατικών ομάδων. Στην περιοχή $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ οι κορυφές που εμφανίζονται αποδίδονται στην τάση δεσμού του αρωματικού C-H. Η κορυφή στα 1660cm^{-1} αποδίδεται στην τάση δεσμού του C=N. Η κορυφή στα 1390cm^{-1} οφείλεται στην τάση του δεσμού C-O. Τέλος η ισχυρή κορυφή στα 1100 cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού Si-O-Si και η κορυφή στα 750cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού Si-OH [103].

Φάσμα RAMAN: Το τροποποιημένο υλικό IGOPS μελετήθηκε επίσης μέσω φάσματος RAMAN. Το φαινόμενο Raman λαμβάνει χώρα όταν το φως εισέρχεται σε ένα μόριο και αλληλεπιδρά με την πυκνότητα ηλεκτρονίων του χημικού δεσμού προκαλώντας ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στο μόριο που οδηγεί σε δονήσεις και παραμόρφωση της μετατόπισης συχνότητας. Το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει το ηλεκτρόνιο σε μια εικονική κατάσταση. (Σχήμα 3)



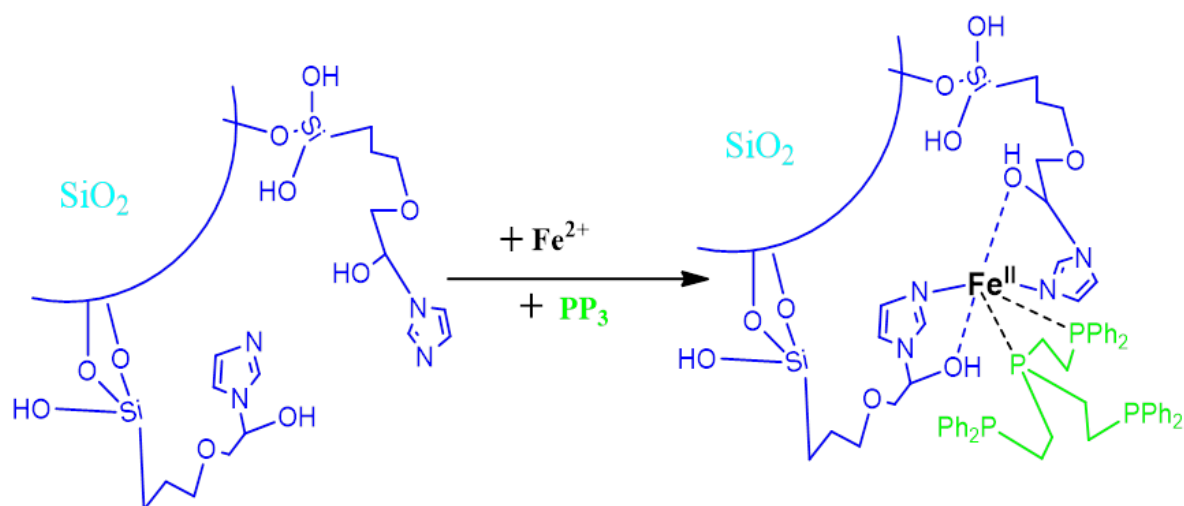
Σχήμα 3: Φάσμα RAMAN του υλικού IGOPS

Η ισχυρή κορυφή που εμφανίζεται στα 500cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό Si-O-Si. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 850 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό C-O-C. Η κορυφή στα 1050cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό Si-O-C. Στην συνέχεια, οι κορυφές στην περιοχή $1420\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ αποκαλύπτουν την ύπαρξη αρωματικού δακτυλίου. Τέλος η ύπαρξη ασθενών κορυφών στην περιοχή $1550\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, σχετίζονται με την παρουσία αρωματικού ετερο-δακτυλίου (ιμιδαζόλιο) [104].

3.1.2 Καταλυτική μελέτη:

➤ Πορεία καταλυτικής αντίδρασης:

1. Αρχικά προσθέτω τον διαλύτη PC (ανθρακικό προπυλένιο) 5ml και 2ml FA (φορμικό οξύ) για ανάδευση και μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80 °C το αφήνω για 30 min υπό ανάδευση.
2. Στην συνέχεια προσθέτω τον σίδηρο $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5mg (7,5 μmol) και το μίγμα αφήνεται για 15min υπό ανάδευση. (ελαφρύ κίτρινο)
3. Στο επόμενο βήμα προσθέτω το υλικό IGOPS 75 mg (15 μmol) και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 30 min. (κίτρινο)
4. Τέλος προσθέτω την φωσφίνη $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 5.5 mg (7.5 μmol) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης (καφέ κόκκινο) καθώς αρχίζουν να εκλύονται φυσαλίδες αερίων. Ο παραγόμενος όγκος αερίων μετράται σε ml όπως φαίνεται στο σχήμα 5 (κόκκινη γραμμή).

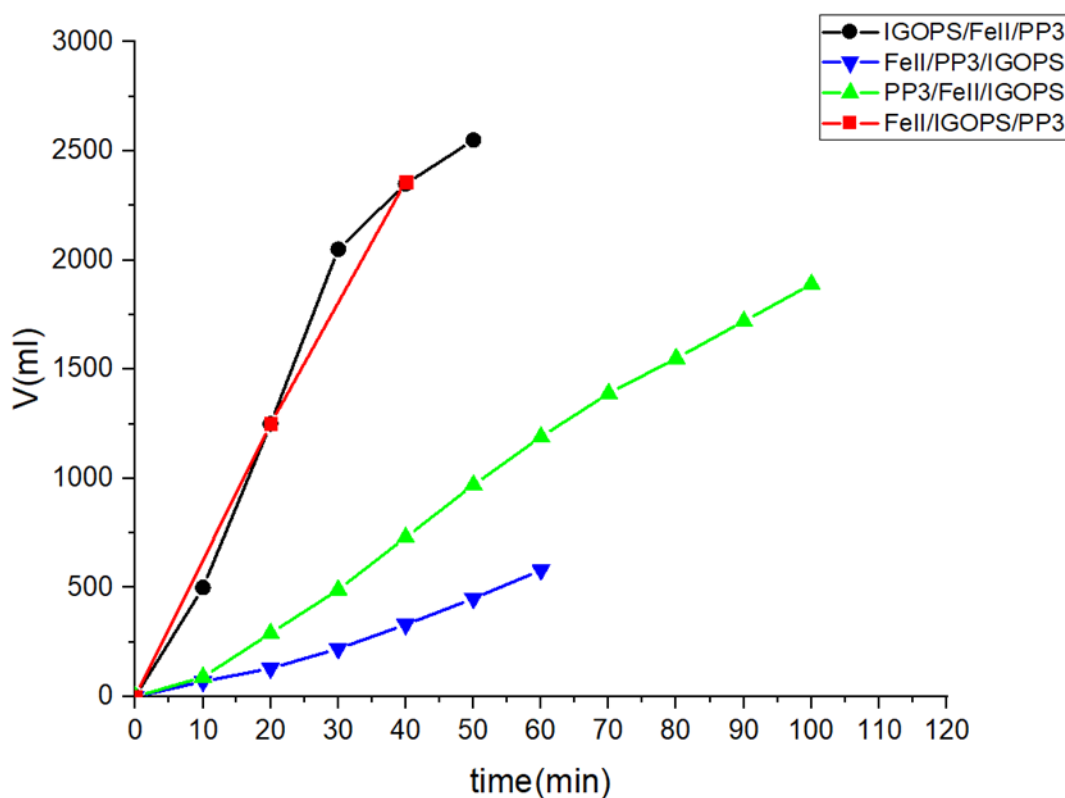


Σχήμα 4: Προτεινόμενη πορεία αντίδρασης αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$ [1:2:1]

➤ **3.1.3 Εύρεση κατάλληλων συνθηκών**

➤ **Προσθήκη αντιδραστηρίων με διαφορετική σειρά:**

Θέλαμε να μελετήσουμε αν η διαφορετική σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων έχει επίπτωση στην απόδοση της αντίδρασης. Έτσι έγιναν διάφορες πορείες πειραμάτων που έδωσαν διαφορετικούς όγκους παραγόμενων αερίων και δίνονται στο παρακάτω σχήμα 5. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη IGOPS, Fe^{2+} , PP_3 , που έδωσε συνολικά 2550ml αερίων με $TOFs= 8275,6 h^{-1}$. Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη Fe^{2+} , PP_3 , IGOPS, με συνολικά 710ml αερίων με $TOFs= 1935,5 h^{-1}$. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη PP_3 , Fe^{2+} , IGOPS που παράγει 1890ml αερίων με $TOFs= 3030,8 h^{-1}$. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη Fe^{2+} , IGOPS, PP_3 και παράγει 2460ml με $TOFs= 9602,4 h^{-1}$. Σε κάθε περίπτωση τονίζουμε, ότι προστίθενται πάντα οι ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων και το μόνο που άλλαζε ήταν η σειρά προσθήκης.

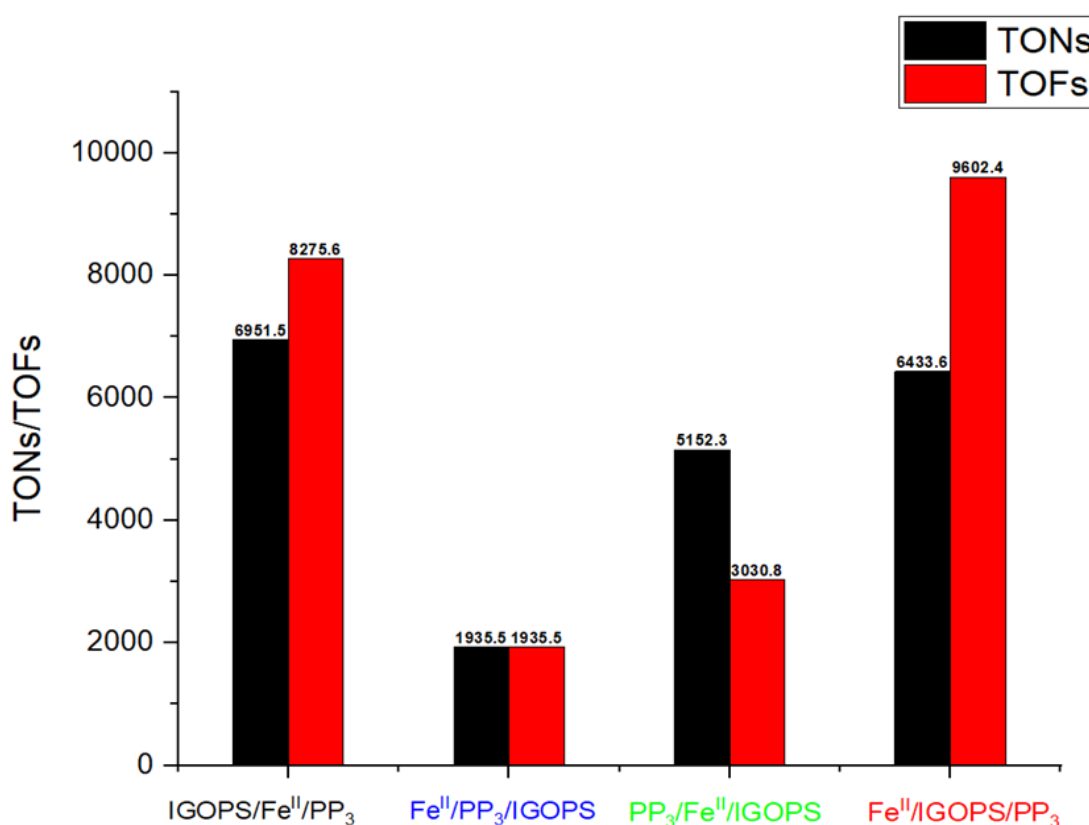


Σχήμα 5: Αποδόσεις της καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος με διαφορετική σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες $Fe= 2.5 mg$, $IGOPS= 75 mg$, $PP_3= 5.3mg$, $PC= 5ml$ και $FA= 2ml$. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν $80 ^\circ C$. Στο τελευταίο πείραμα (κόκκινο) οι μετρήσεις έγιναν ανά 20 λεπτά και το FA προστέθηκε πρώτο μαζί με το PC ενώ στα άλλα έγιναν ανά 10 λεπτά και το φορμικό προστέθηκε τελευταίο.

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 5, η διαφορετική σειρά προσθήκης φέρει σημαντικές διαφορές στην απόδοση, ιδιαίτερα όταν η PP_3 δεν προστίθεται τελευταία. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι όταν προστίθεται η φωσφίνη πρώτη, όντας πολυδοντικός υποκαταστάτης, καλύπτει σχεδόν όλες τις κενές θέσεις ένταξης του σιδήρου, και το φορμικό οξύ δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει μαζί του. Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η PP_3 δεν χρειάζεται να κάνει 4 δεσμούς με τον σίδηρο για να ξεκινήσει η αντίδραση. Πιθανά, έστω και ένας είναι αρκετός, συνυπολογίζοντας βέβαια και τις αναγωγικές ιδιότητες που έχει και που είναι απαραίτητες για να μειώσουν το δυναμικό του διαλύματος και να ξεκινήσει τελικά η καταλυτική αφυδρογόνωση του $HCOOH$.

Στο σχήμα 6 που ακολουθεί απεικονίζονται οι αποδόσεις των παραπάνω συστημάτων σε TONs και TOFs.



Σχήμα 6: TONs και TOFs της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του φορμικού από τα συστήματα με διαφορετική σειρά προσθήκης αντιδραστηρίων.

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες $Fe = 2.5$ mg, $IGOPS = 75$ mg, $PP_3 = 5.3$ mg, $PC = 5$ ml και $FA = 2$ ml. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν 80 °C. Στο τελευταίο πείραμα (κόκκινο) οι μετρήσεις έγιναν ανά 20 λεπτά και το FA

προστέθηκε πρώτο μαζί με το PC ενώ στα άλλα έγιναν ανά 10 λεπτά και το φορμικό προστέθηκε τελευταίο.

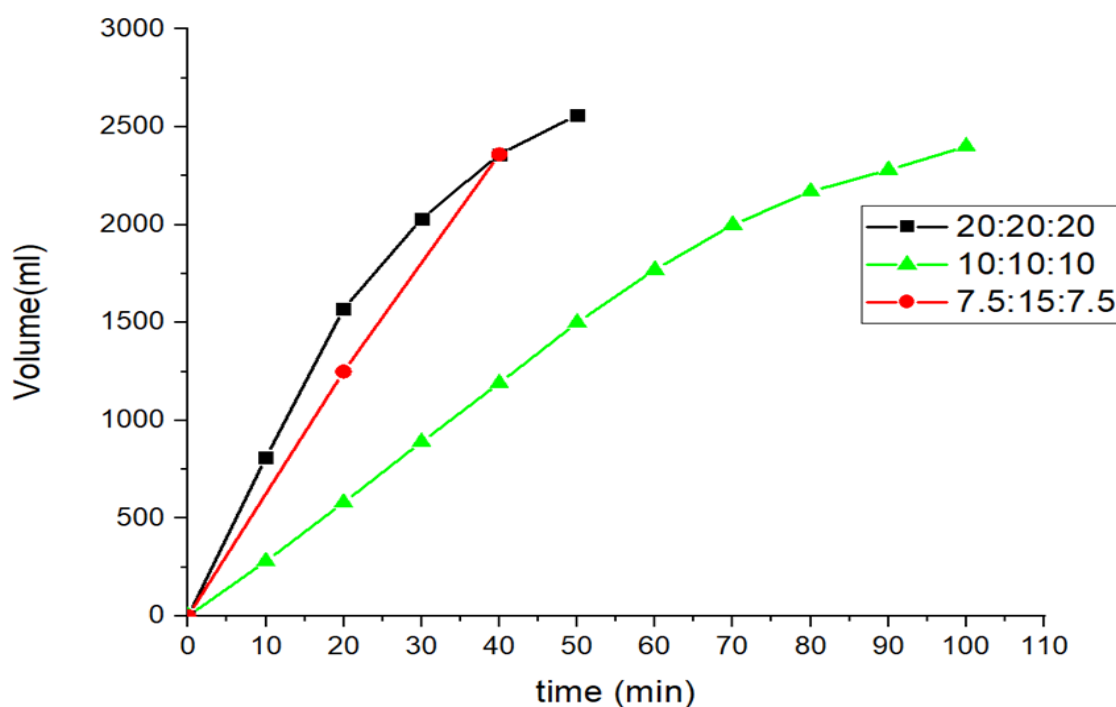
Λόγω των παραπάνω καταλυτικών αποτελεσμάτων σε όλη την εργασία κρατάμε την σειρά $\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$ στην προσθήκη των αντιδραστηρίων.

➤ **Προσθήκη αντιδραστηρίων με διαφορετικές αναλογίες:**

Συνεχίζοντας την μελέτη για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος, έγιναν πειράματα αλλάζοντας τις αναλογίες των αντιδραστηρίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η αναλογία μετάλλου-φωσφίνης και του υλικού IGOPS.

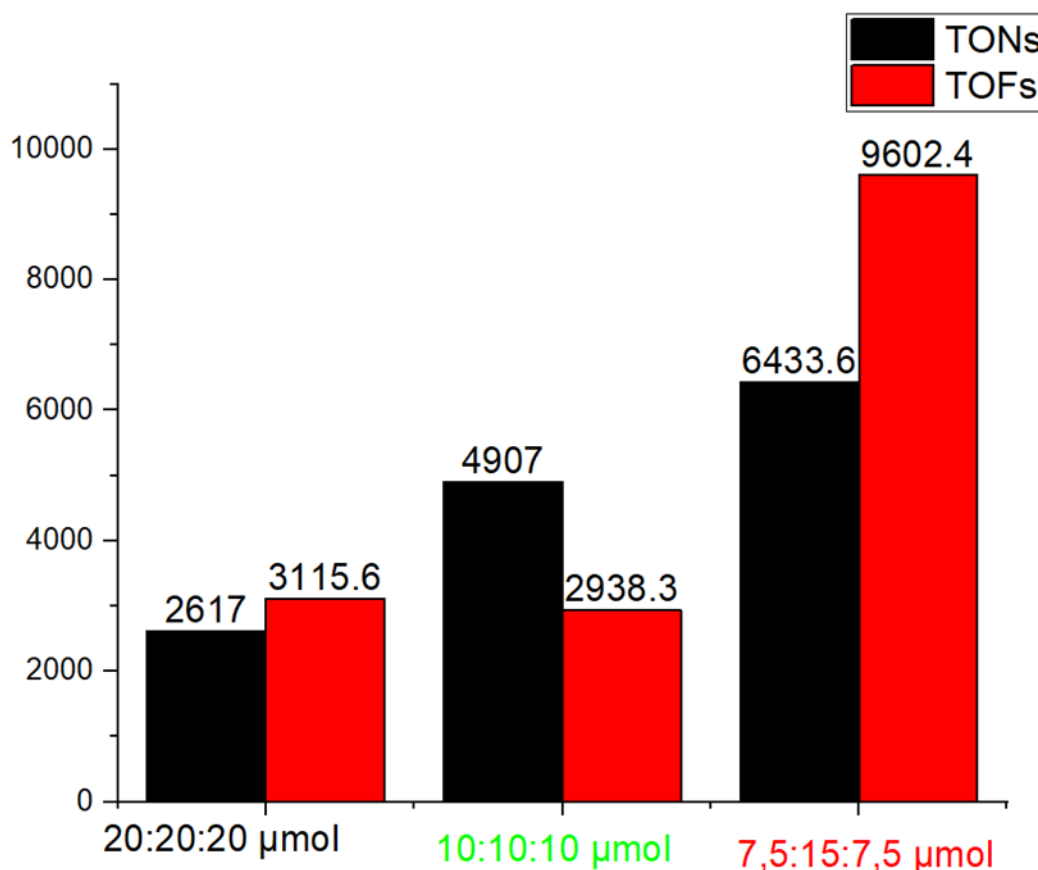
Τα δεδομένα παρέχονται στο σχήμα 7 και 8 όπου φαίνονται ο συνολικός όγκος αερίων και η απόδοση των συστημάτων σε TONs και TOFs αντίστοιχα.

Στο σχήμα 7 η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στις αναλογίες ($\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$) [20-20-20] μmol με συνολικό όγκο 2560ml και $\text{TOFs}= 3115,8 \text{ h}^{-1}$. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στην αναλογία [$\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$] [10-10-10] μmol με συνολικό όγκο 2400ml και $\text{TOFs}= 2938,3 \text{ h}^{-1}$. Τέλος η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην αναλογία [$\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$] [7,5-15-7,5] μmol με συνολικό όγκο 2360ml και $\text{TOFs}= 9602,4 \text{ h}^{-1}$.



Σχήμα 7: Συνολικός όγκος αερίων του καταλυτικού συστήματος [$\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$] σε διαφορετικές αναλογίες αντιδρώντων στην αφυδρογόνωση του FA

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα το PC=5 ml και FA= 2ml , και το FA προστίθεται στην αρχή με το PC. Στο τελευταίο πείραμα οι μετρήσεις έγιναν ανά 20 λεπτά ενώ στα άλλα έγιναν ανά 10 λεπτά και η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους T= 80 °C.



Σχήμα 8: TONs και TOFs του καταλυτικού συστήματος $Fe^{2+}/IGOPS/PP_3$ σε διαφορετικές αναλογίες αντιδρώντων.

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα το PC=5 ml και FA= 2ml , και το FA προστίθεται στην αρχή με το PC. Στο τελευταίο πείραμα οι μετρήσεις έγιναν ανά 20 λεπτά ενώ στα άλλα έγιναν ανά 10 λεπτά και η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους T= 80 °C.

Βάση των παραπάνω καταλυτικών αποτελεσμάτων η αναλογία $[Fe^{2+}/IGOPS/PP_3]$ [7,5-15-7,5] μmol δίνει περισσότερο όγκο αερίων και πολύ υψηλότερες τιμές TONs και TOFs, έτσι σε όλη την εργασία κρατάμε τις παραπάνω αναλογίες.

➤ Εύρεση βέλτιστης θερμοκρασίας:

Στο ίδιο πλαίσιο της εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών της καταλυτικής αντίδρασης, μετρήθηκε η απόδοση του καταλυτικού συστήματος σε διάφορες θερμοκρασίες. Έτσι, έγιναν πειράματα στους 50 , 60, 80, 90 °C, με αναλογία [Fe²⁺/IGOPS/PP₃] [7,5-15-7,5] μmol και κρατώντας την παραπάνω σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων. Τα δεδομένα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 9:

9^{ος} Πίνακας: Όγκος αερίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες	
Θερμοκρασία (°C)	V_{10min} (ml)
50	-
60	130
80	650
90	500

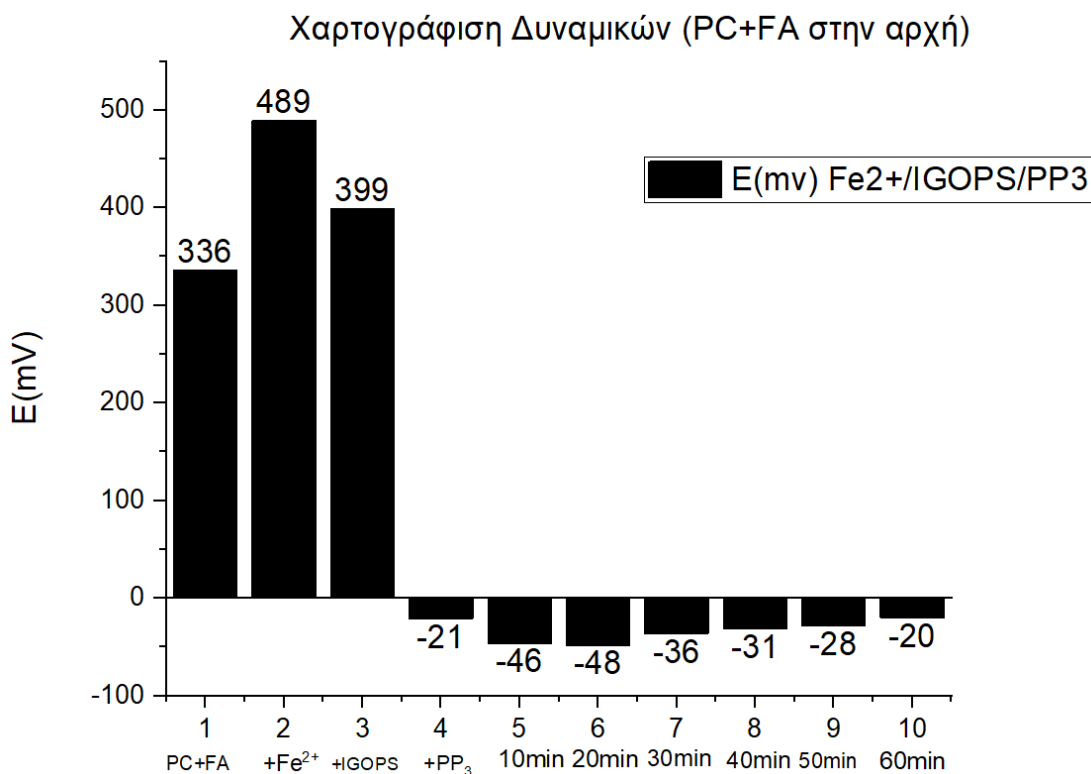
Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλες τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων Fe= 2.5mg, IGOPS= 75mg, PP₃= 5.3mg και PC= 5ml και FA= 2ml. Το FA προστίθεται πρώτο μαζί με το PC.

- Άρα σύμφωνα με όλα τα παραπάνω το καλύτερο καταλυτικό σύστημα είναι αυτό με αναλογίες (Fe²⁺/IGOPS/PP₃) 7,5:15:7,5 μmol και θερμοκρασία T= 80 °C. Τέλος η σειρά με την οποία πρέπει να προστεθούν τα αντιδραστήρια είναι:
1. PC+FA
 2. Fe^{II}
 3. IGOPS
 4. PP₃

Αυτές τις συνθήκες ακολουθήσαμε σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία.

➤ **3.1.4 Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E_h)**

→ Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συστατικό στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού E_h διαλύματος, και τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



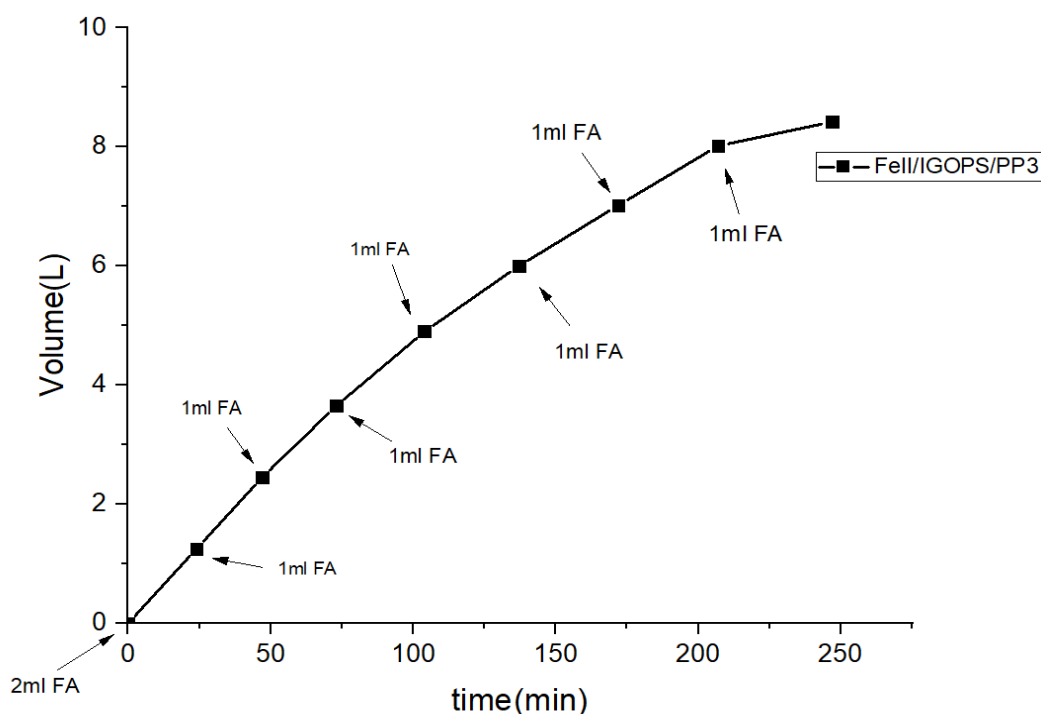
Σχήμα 9: Χαρτογράφηση του δυναμικού διαλύματος (E_h) του καταλυτικού συστήματος ($Fe^{2+}/IGOPS/PP_3$)

- **Συνθήκες:** Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες μιας κανονικής καταλυτικής αντίδρασης.
- Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται τα δυναμικά διαλύματος (E_h) του καταλυτικού συστήματος σε όλα τα στάδια της αντίδρασης. Όπως βλέπουμε παραπάνω μόλις προστίθεται το υλικό μας IGOPS το δυναμικό πέφτει ελάχιστα 90mV. Όταν όμως προστίθεται η φωσφίνη PP_3 βλέπουμε ξεκάθαρα τον ρόλο της: καθιστά το περιβάλλον αναγωγικό λόγω του βασικού της χαρακτήρα και έτσι το δυναμικό αγγίζει αρνητικές τιμές και ξεκινάει η αντίδραση.

➤ 3.1.5 Σταθερότητα του καταλύτη:

Εκτός από ποιες συνθήκες είναι ευνοϊκές για την καλύτερη απόδοση του καταλύτη, εξετάστηκε επίσης και η σταθερότητα του καταλύτη. Έγιναν πειράματα με συνεχόμενη προσθήκη φορμικού οξέος.

Αρχικά η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του FA έγινε όπως περιγράφεται στην σελίδα 59. Όταν όμως καταναλώθηκε περίπου η μισή ποσότητα του FA, δηλαδή 1ml, παρέχοντας 1200ml αερίων προστέθηκε άλλο 1ml FA και αυτό συνεχίστηκε με καινούργιες προσθήκες FA κάθε φορά που παράγονταν 1200ml αερίων μέχρις ότου σταματήσει η αντίδραση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, το σύστημα περιέχει συνεχώς σταθερή ποσότητα FA, δουλεύοντας υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι πιστεύουμε ότι παρέχει το μέγιστο της απόδοσής του, καθώς δεν επιβάλλουμε στον καταλύτη ακραίες αλλαγές pH.



Σχήμα 10: Καταλυτική απόδοση της αντίδρασης παραγωγής (H_2+CO_2) με συνεχόμενη προσθήκη FA.

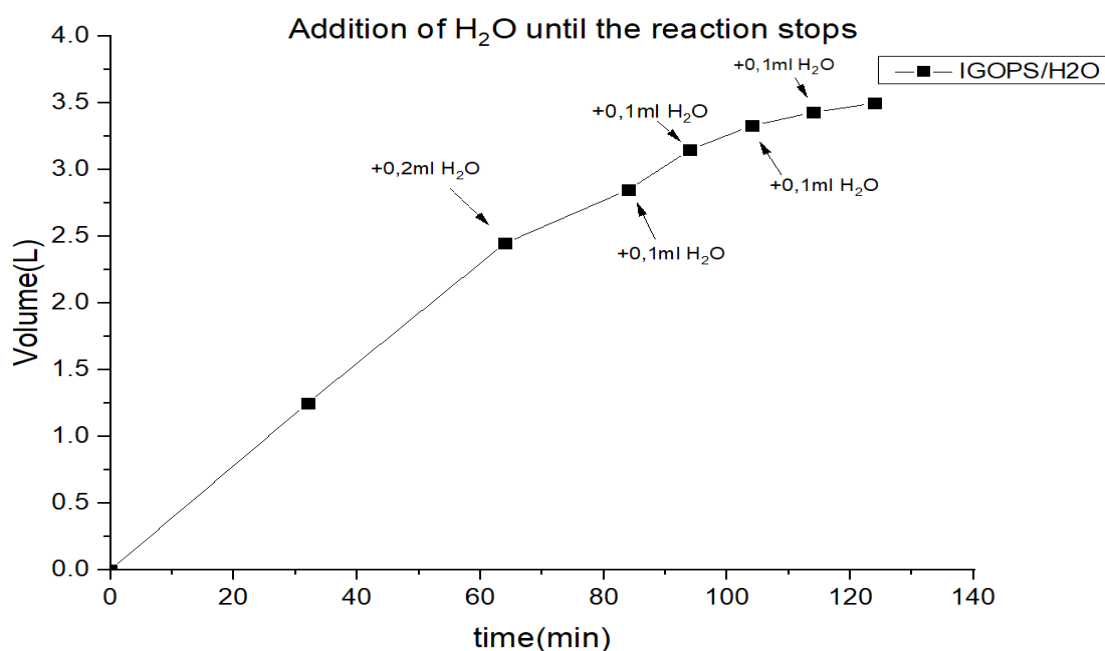
Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον $[Fe^{II} : IGOPS : PP_3]$ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους $T = 80^\circ C$. Η προσθήκη FA έγινε όπως περιγράφεται στο σχήμα 10.

Στο παραπάνω διάγραμμα καθώς και στον Πίνακα φαίνεται η παραγωγή των αερίων H_2+CO_2 (1:1) σε λίτρα (L). Η παραγωγή ήταν 8,42L σε 247min. Αυτό σημαίνει πως τα TONs= 22953 και TOFs= 5571 h^{-1} , από κατανάλωση 9ml FA. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής βρέθηκε ότι είναι 52 ml/min.

10 ^{ος} Πίνακας: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχόμενη προσθήκη του		
Time (min)	V _{H₂+CO₂} (L)	V _{FA} (ml)
0	0	0
24	1.25	2
47	2.45	3
73	3.65	4
104	4.90	5
137	6.00	6
172	7.02	7
207	8.02	8
247	8.42	9

Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον [Fe^{II} : IGOPS :PP₃]αντίστοιχα. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους T= 80 °C. Η προσθήκη FA έγινε όπως περιγράφεται στο σχήμα 10.

- Στην συνέχεια έγιναν πειράματα για να ελεγχτούν οι παράγοντες εξαιτίας των οποίων ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης μειώνεται όταν έχουν καταναλωθεί 9ml FA. Το εμπορικό FA έχει μια μικρή ποσότητα H₂O η οποία είναι πιθανόν να ευθύνεται για την μείωση του καταλυτικού ρυθμού, όπως είδαμε σε προηγούμενη εργασία της ομάδας μας. Γι αυτόν τον λόγο υπολογίσθηκε πόση ποσότητα νερού περιέχουν τα 9ml FA (0,2ml H₂O) και την προσθέσαμε όταν ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν στην κορύφωσή του, δηλαδή στα 3ml FA. Στο παρακάτω σχήμα 11 φαίνεται ο συνολικός όγκος αερίων και η επίδραση που έχει το νερό σε αυτόν και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 11.



Σχήμα 11: Καταλυτική απόδοση μετά από προσθήκη H₂O ώστε να μελετηθεί πως επηρεάζει το H₂O τον μέσο ρυθμό αντίδρασης.

11^{ος} Πίνακας: Συνολικός όγκος παραγωγής αερίων και ρυθμός αντίδρασης μετά από συνεχόμενη προσθήκη 0,1ml H₂O.

Time(min)	V _{H₂+CO₂} (L)	V _{H₂O} (ml)	Rate (ml/min)
0	0	-	-
32	1,25	-	50
64	2,45	-	50
74	2,85	0,2	40
84	3,15	0,3	20
94	3,33	0,4	18
104	3,43	0,5	10
124	3,5	0,6	7

Συνθήκες αντίδρασης: Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για το συγκεκριμένο πείραμα είναι ίδια με αυτά της σελίδας 13 μόνο που ανά 10min προστίθεται 0,1ml H₂O. Τα πρώτα 0,2ml H₂O προστίθενται στα 64min. Η τελευταία μέτρηση έγινε μετά από 20min.

Από το παραπάνω σχήμα 11 και από τον πίνακα ερχόμαστε στο συμπέρασμα ότι το H₂O επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική απόδοση του συστήματος. Συγκεκριμένα τα 0.2ml H₂O που προστέθηκαν πρώτα αντιστοιχούν στα 8ml FA όταν η αντίδρασή μας σχεδόν σταματάει. Στο τρέχον πείραμα το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με προσθήκη 0,4ml H₂O που αντιστοιχούν σε 16ml FA. Η κάποια καθυστέρηση που παρατηρείται εδώ στο χρόνο διακοπής της αντίδρασης, μπορεί να αποδοθεί στον μικρότερο χρόνο επώασης/ αλληλεπίδρασης του καταλύτη μας με το H₂O του FA.

➤ **3.1.6 Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη:**

Ο καταλύτης εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του να επαναχρησιμοποιηθεί. Για το πείραμα αυτό ακολουθήθηκε η εξής πορεία:

1. Συλλέγουμε το ίζημα μετά την ολοκλήρωση του πειράματος στην σελίδα 66, το κάνουμε έκπλυση με 8 ml MeOH και κατόπιν το φυγοκεντρούμε. Μετά την φυγοκέντριση κρατάμε μόνο το ίζημα, που είναι το στερεό προς επαναχρησιμοποίηση.
2. Στην συνέχεια βάζουμε για ανάδευση 5ml PC+ 2ml FA στους T= 80 °C για 30 min.
3. Μετά προσθέτουμε το ίζημα που συλλέξαμε (41,6 mg) και συνεχίζεται η ανάδευση για 30min επιπλέον, χωρίς να προσθέσουμε επιπλέον Fe²⁺.
4. Τέλος προσθέτουμε και την PP₃ (5,2mg) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης, η οποία άρχισε μετά από 10min με την έκλυση αερίων.

Ο συνολικός όγκος αερίων που παρήχθησαν κατά τη 2^η χρήση ήταν 1,1 L σε 1h, με TONs 5597.4 , TOFs= 5597 h⁻¹ και ο μέσος ρυθμός παραγωγής ήταν 30ml/min.

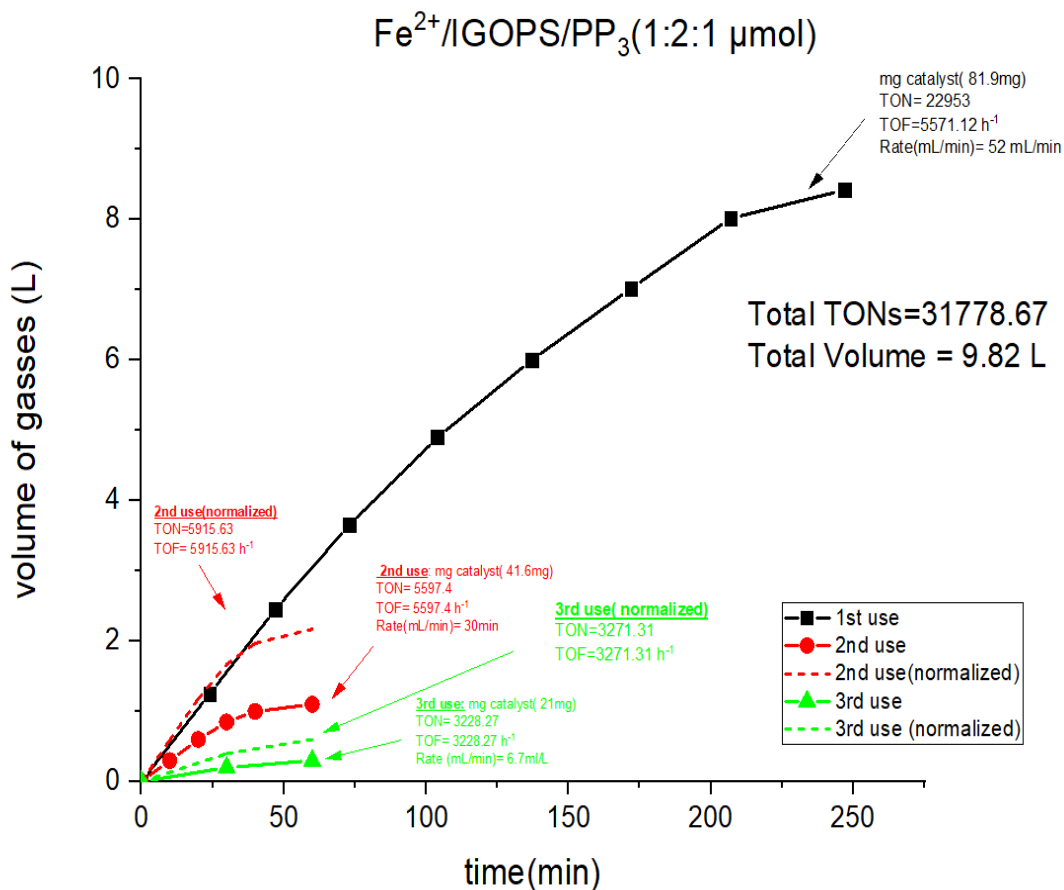
Στην συνέχεια ακολουθούμε την παραπάνω πειραματική πορεία για να θέσουμε το σύστημα σε μια 3^η επαναχρησιμοποίηση. Το ίζημα που επανακτήθηκε ζύγιζε 21mg. Ο συνολικός όγκος αερίων που παράχθηκε είναι 0.3 L σε 1h, με TONs= 3228.27 και TOFs= 3228 h⁻¹ και ο μέσος ρυθμός παραγωγής έπεσε στα 6,7 ml/min.

Για τις δύο αυτές επαναχρησιμοποιήσεις κάναμε κανονικοποίηση των παραγόμενων όγκων ως προς την χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη έναντι της μάζας του που χρησιμοποιήθηκε κατά την 1^η χρήση, για να εκτιμήσουμε τον όγκο αερίων που έπρεπε να παραχθεί. Έτσι, για την κανονικοποίηση της δεύτερης χρήσης διαιρούμε την μάζα του καταλύτη της πρώτης χρήσης (81.9mg) ως προς αυτής της δεύτερης χρήσης (41.6mg), και το αποτέλεσμα το πολλαπλασιάζουμε με τον όγκο αερίων που έχουμε μετρήσει. Το ίδιο κάνουμε και για την τρίτη χρήση. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον παρακάτω πίνακα 12 και στο σχήμα 12.

12^{ος} Πίνακας: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη Fe^{II}/IGOPS/PP₃							
1^η χρήση (81,9mg)		2^η χρήση(41.6mg)			3^η χρήση(21mg)		
Time(min)	V_{H2+CO2} (L)	Time(min)	V_{H2+CO2} (L)	Κανονικ οποίηση η	Time (min)	V_{H2+CO2} (L)	Κανονικοποί ηση
0	0	0	0	0	0	0	0
24	1.25	10	0.30	0.59	30	0.20	0.40
47	2.45	20	0.60	1.18	60	0.30	0.60
73	3.65	30	0.85	1.67			
104	4.90	40	1.00	1.97			
137	6.00	60	1.10	2.17			
172	7.02						
207	8.02						
247	8.42						

Συνθήκες αντίδρασης: Η μάζα του στερεού υλικού που ανακτάται όπως και του αρχικού IGOPS, φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Οι μετρήσεις και στις δύο επαναχρησιμοποιήσεις γίνονται ανά 10min. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους T=80 °C.

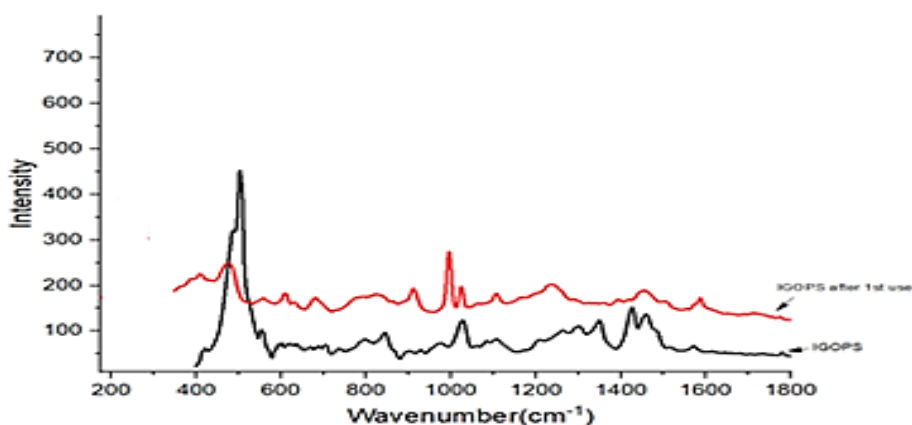
Στο σχήμα 12 η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην 1^η χρήση. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην 2^η χρήση και η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην κανονικοποίηση της 2^{ης} χρήσης. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στην 3^η χρήση, και η πράσινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην κανονικοποίηση της 3^{ης} χρήσης.



Σχήμα 12: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη $\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3$ στην αφυδρογόνωση FA.

Συνθήκες αντίδρασης: Η μάζα του στερεού υλικού που ανακτάται όπως και του αρχικού IGOPS, φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Οι μετρήσεις και στις δύο επαναχρησιμοποιήσεις γίνονται ανά 10min. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους $T=80^\circ\text{C}$.

- Θέλοντας να εντοπίσουμε δομικές αλλαγές του υλικού IGOPS πριν και μετά την 1^η χρήση του, πήραμε κατάλληλα φάσματα RAMAN. Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνονται τα φάσματα πριν και μετά την 1^η χρήση του υλικού IGOPS.



Σχήμα 13: Σύγκριση των φασμάτων RAMAN του υλικού IGOPS, πριν και μετά την 1^η χρήση.

Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του IGOPS μετά την 1^η χρήση και η μαύρη γραμμή πριν την χρήση. Φαίνεται ξεκάθαρα πως μετά την χρήση του υπάρχει κορυφή στα 1100 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στον δεσμό P-C, δηλαδή δηλώνει την ενσωμάτωση της PP₃ στο σύστημα Fe²⁺/IGOPS. Ακόμα μπορούμε να διακρίνουμε ότι ένας λόγος που δεν μπορεί να κάνει σωστά ανακύκλωση είναι ότι στο φάσμα πριν την χρήση υπάρχει έντονη κορυφή στα 500cm⁻¹, που αντιστοιχεί στον δεσμό Si-O-Si, δηλαδή του υλικού υποστήριξης SiO₂. Στο φάσμα όμως μετά την 1^η χρήση η κορυφή αυτή είναι πολύ μικρή, υποδηλώνοντας πιθανή διάσπαση/ απόσπαση τμημάτων του αρχικού υλικού. Στο φάσμα μετά την 1^η χρήση φαίνεται επίσης μια ασθενής κορυφή στα 1580cm⁻¹ που οφείλεται στον δεσμό Fe-N [104].

➤ **3.2 Ετερογενές καταλυτικό σύστημα Fe^{II}/IPS/PP₃ (1:2:1):**

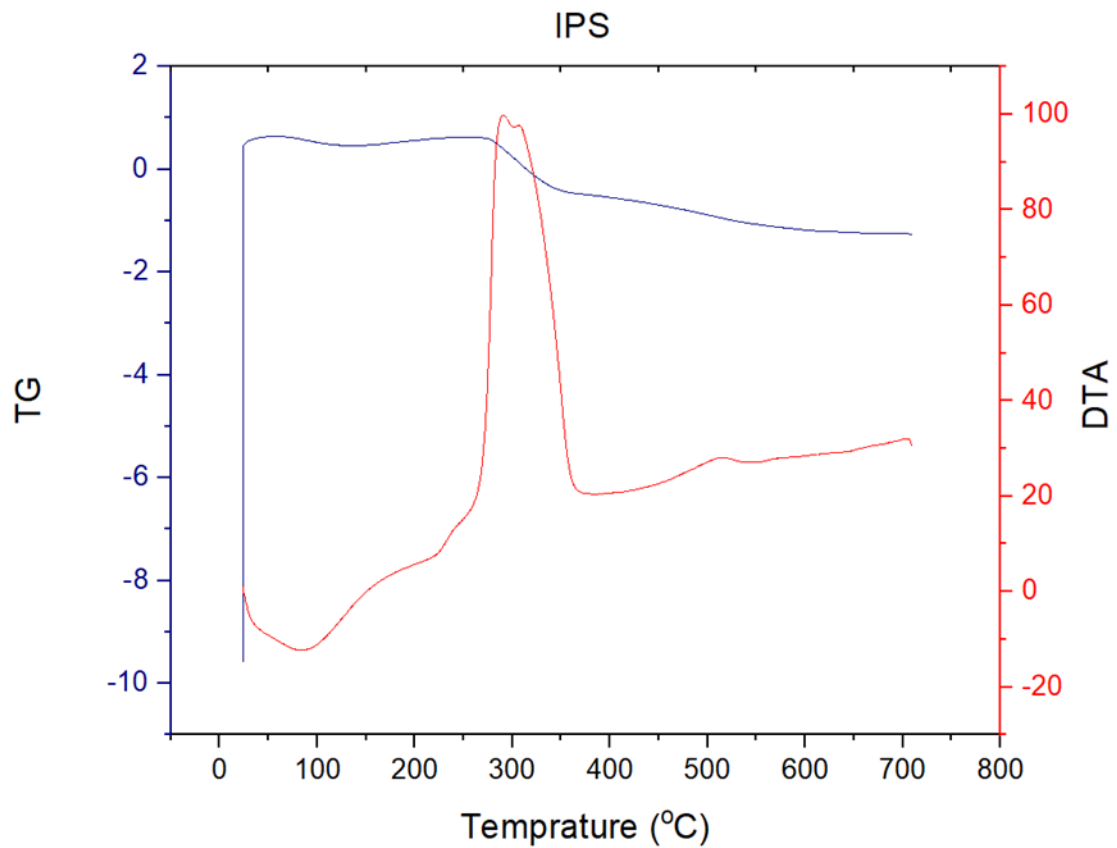
➤ **Πορεία σύνθεσης IPS:**

1. 0,552ml (3mmol) 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυ σιλάνιο προστέθηκαν σε ένα αναδευμένο μίγμα από 204,3mg (3mmol) ιμιδαζολίου σε 50 ml MeOH. Το μίγμα που προέκυψε θερμάνθηκε στους T= 80 °C υπό reflux για 24h.
2. Μετά από ξήρανση προστέθηκαν 1,5gr SiO₂ και 5ml EtOH. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να αναδευτεί στους T= 80 °C για 24h υπό αναροή.
3. Η ετερογονοποιημένη σίλικα που την κωδικοποιούμε ως IPS συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και μετά από έκπλυση με 8ml αιθανόλης, αφέθηκε για ξήρανση στους 120 °C για 24h.

➤ **3.2.1 Χαρακτηρισμός IPS:**

➤ **Θερμική ανάλυση:**

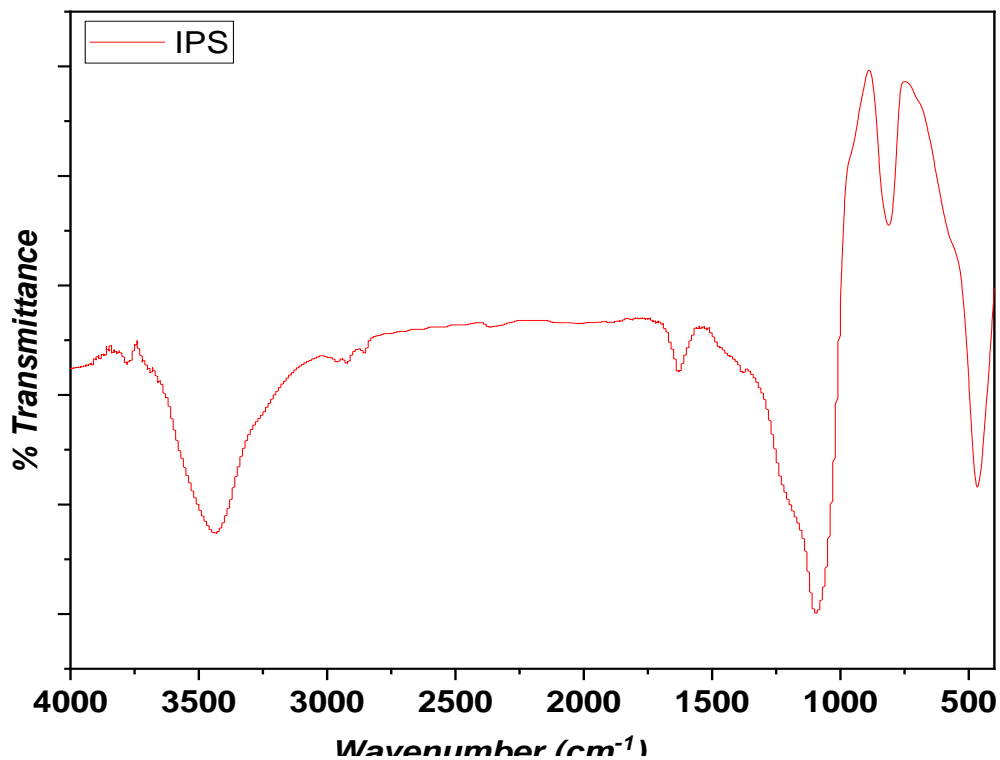
Οι θερμικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU), καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 20-700 °C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C·min⁻¹ (Σχήμα 14). Η κόκκινη καμπύλη, αποτελεί την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και καταγράφει τις εξώθερμες και ενδόθερμες μεταβολές στις οποίες υπόκειται το δείγμα κατά την διάρκεια της ελεγχόμενης θέρμανσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι εξώθερμες μεταβολές οφείλονται στην καύση των οργανικών ομάδων, ενώ οι ενδόθερμες μεταβολές οφείλονται στην παρουσία οργανικών διαλυτών που ενδέχεται να υπάρχουν στο δείγμα. Από την άλλη, η θερμοβαρυντική ανάλυση (TG), μπλε γραμμή, δηλώνει την μεταβολή του βάρους του υλικού σε σχέση με την θερμοκρασία και φαίνεται ότι η απώλεια μάζας του υλικού γίνεται σταδιακά και υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της καύσης του οργανικού φορτίου. Από το παραπάνω θερμογράφημα βρέθηκε ότι το loading του οργανικού μέρους πάνω στην σίλικα είναι 5% που αντιστοιχεί σε 0,45mmol/gr υλικού. Επίσης προτείνεται ότι η ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη καμπύλη) σε θερμοκρασία 50 °C αντιστοιχεί σε παρουσία οργανικού διαλύτη και η εξώθερμη μεταβολή στην περιοχή 250-350 °C με μέγιστο στους 300 °C, η οποία οφείλεται στην καύση του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 14: Θερμογράφημα του υλικού IPS

➤ **Φασματοσκοπική ανάλυση:**

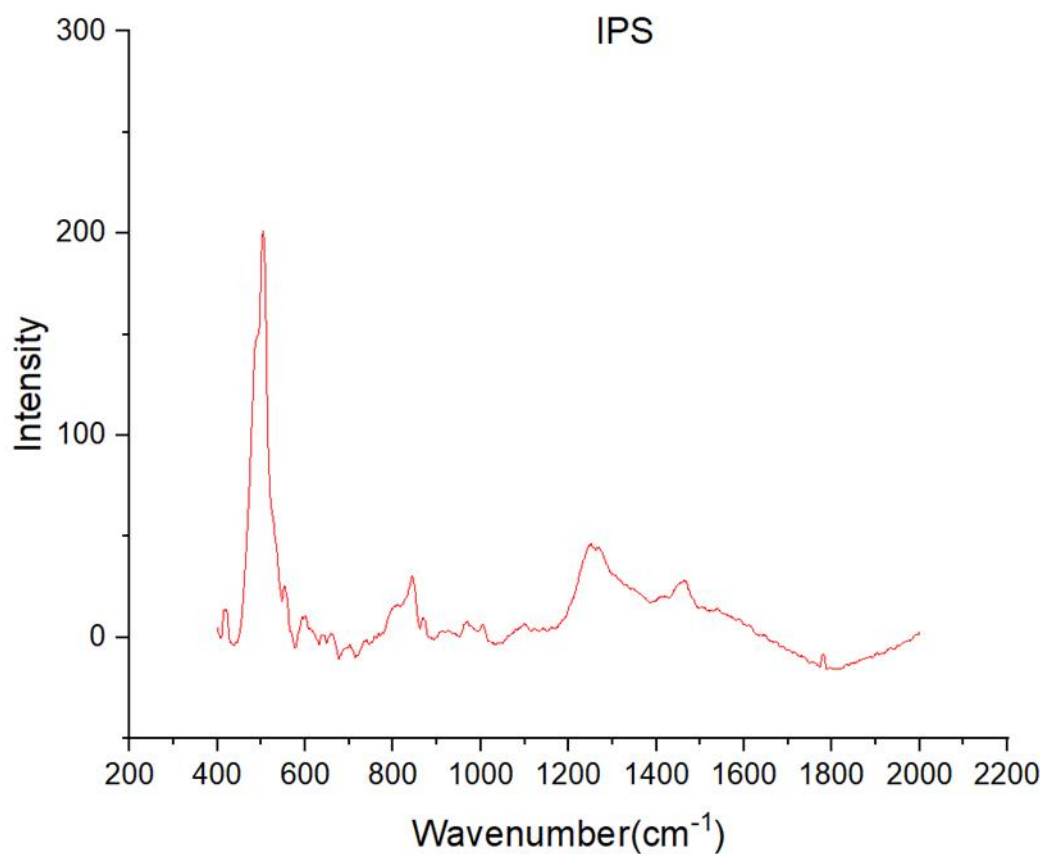
Φάσμα IR: Η φασματοσκοπική ανάλυση υπέρυθρου πραγματοποιήθηκε σε υπέρυθρο φασματογράφο Nicolet iSTM FT-IR. Τα φάσματα υπέρυθρου καταγράφηκαν στην περιοχή των $4000-400\text{cm}^{-1}$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 15. Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή πελέτας με την βοήθεια KBr.



Σχήμα 15: Φάσμα FT-IR του υλικού IPS.

Η κορυφή που εμφανίζεται 3400cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού O-H. Στην περιοχή $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ οι κορυφές που εμφανίζονται αποδίδονται στην τάση δεσμού C-H των αλειφατικών ομάδων. Στην περιοχή $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ οι κορυφές που εμφανίζονται, αποδίδονται στην τάση δεσμού του αρωματικού C-H. Στην κορυφή 1660cm^{-1} αποδίδεται η τάση δεσμού του C=N. Τέλος η ισχυρή κορυφή στα 1100 cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού Si-O-Si και η κορυφή στα 750cm^{-1} οφείλεται στην τάση δεσμού Si-OH [103].

Φάσμα RAMAN: Το τροποποιημένο υλικό IPS μελετήθηκε επίσης μέσω φάσματος RAMAN. Το φαινόμενο Raman λαμβάνει χώρα όταν το φως εισέρχεται σε ένα μόριο και αλληλεπιδρά με την πυκνότητα ηλεκτρονίων του χημικού δεσμού προκαλώντας ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στο μόριο που οδηγεί σε δονήσεις και παραμόρφωση της μετατόπισης συχνότητας. Το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει το ηλεκτρόνιο σε μια εικονική κατάσταση. (Σχήμα 16)



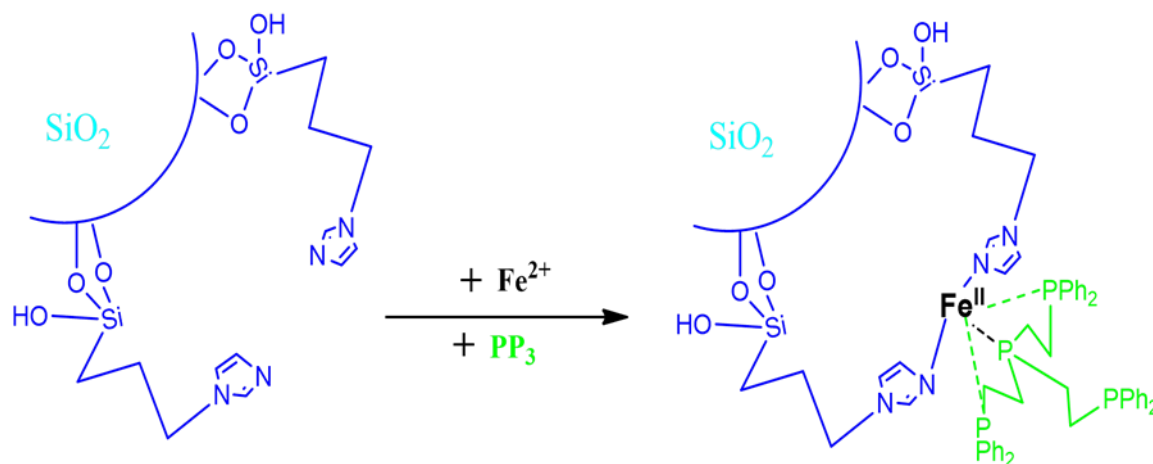
Σχήμα 16: Φάσμα RAMAN του υλικού IPS

Η ισχυρή κορυφή που εμφανίζεται στα 500cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό Si-O-Si. Στην συνέχεια, οι κορυφές στην περιοχή $1420\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ αποκαλύπτουν την ύπαρξη αρωματικού δακτυλίου. Τέλος η ύπαρξη ασθενών κορυφών στην περιοχή $1550\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, σχετίζονται με την παρουσία αρωματικού ετερο-δακτυλίου (ιμιδαζόλιο). Οι κορυφές στα 1250 cm^{-1} περίπου σχετίζονται με αλειφατικές αλυσίδες [104].

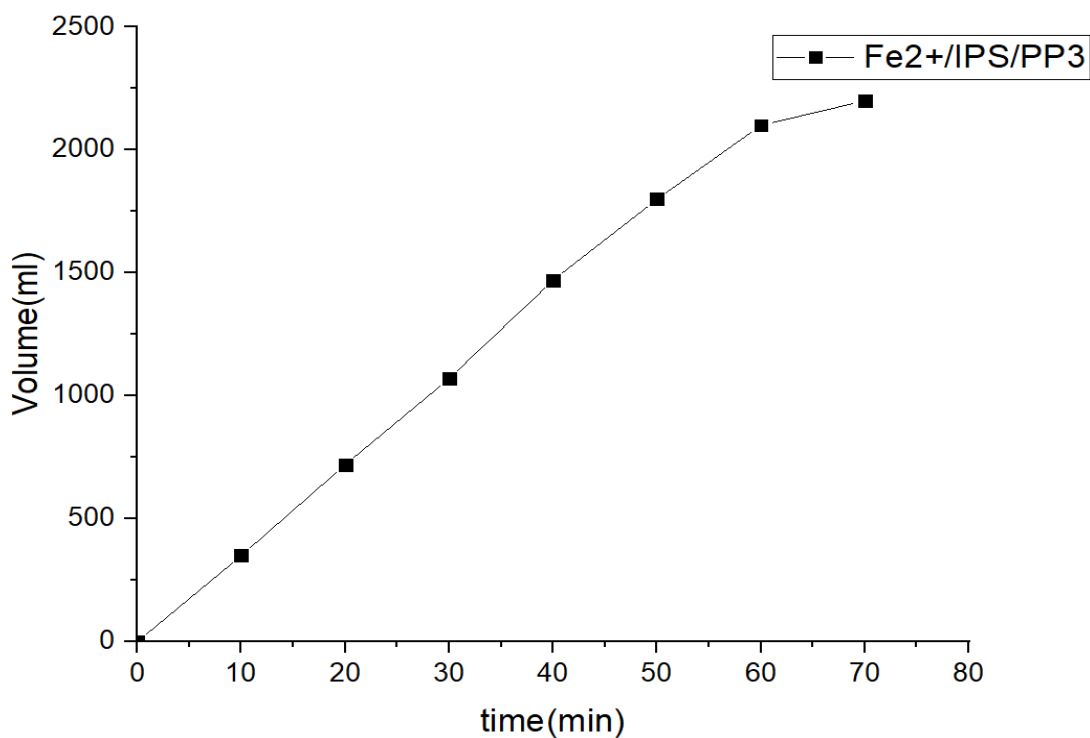
3.2.2 Καταλυτική μελέτη:

➤ Πορεία καταλυτικής Αντίδρασης (σχήμα 17):

1. Αρχικά προσθέτω τον διαλύτη PC (ανθρακικό προπυλένιο) 5ml και 2ml FA (φορμικό οξύ) για ανάδευση και μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80 °C το αφήνω για 30 min υπό ανάδευση.
2. Στην συνέχεια προσθέτω τον σίδηρο $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5mg (7,5 μmol) και το μίγμα αφήνεται για 15min υπό ανάδευση. (ελαφρύ κίτρινο)
3. Στο επόμενο βήμα προσθέτω το υλικό IPS 75 mg (15 μmol) και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 30 min. (κίτρινο)
4. Τέλος προσθέτω την φωσφίνη $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 5.5 mg (7.5 μmol) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης (ιώδες) καθώς αρχίζουν να εκλύονται φυσαλίδες αερίων. Ο παραγόμενος όγκος αερίων μετράται σε ml όπως φαίνεται στο σχήμα 18.



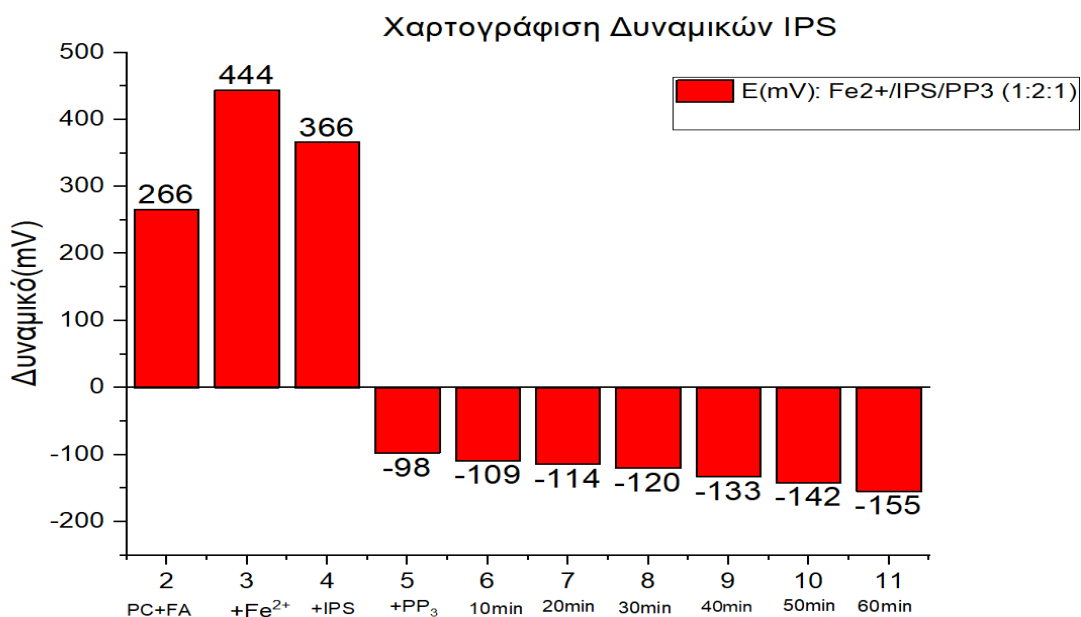
Σχήμα 17: Προτεινόμενη πορεία αντίδρασης αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{2+}/\text{IPS}/\text{PP}_3$ [1:2:1]



Σχήμα 18: Παραγόμενος όγκος αερίων [H₂+CO₂] για το καταλυτικό σύστημα Fe²⁺/ IPS/ PP₃ [1:2:1], με 2ml FA. TONs= 5997 και TOFs= 5126 h⁻¹.

➤ 3.2.3 Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E_h)

- Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συνιστώσα στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος (E_h), και τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



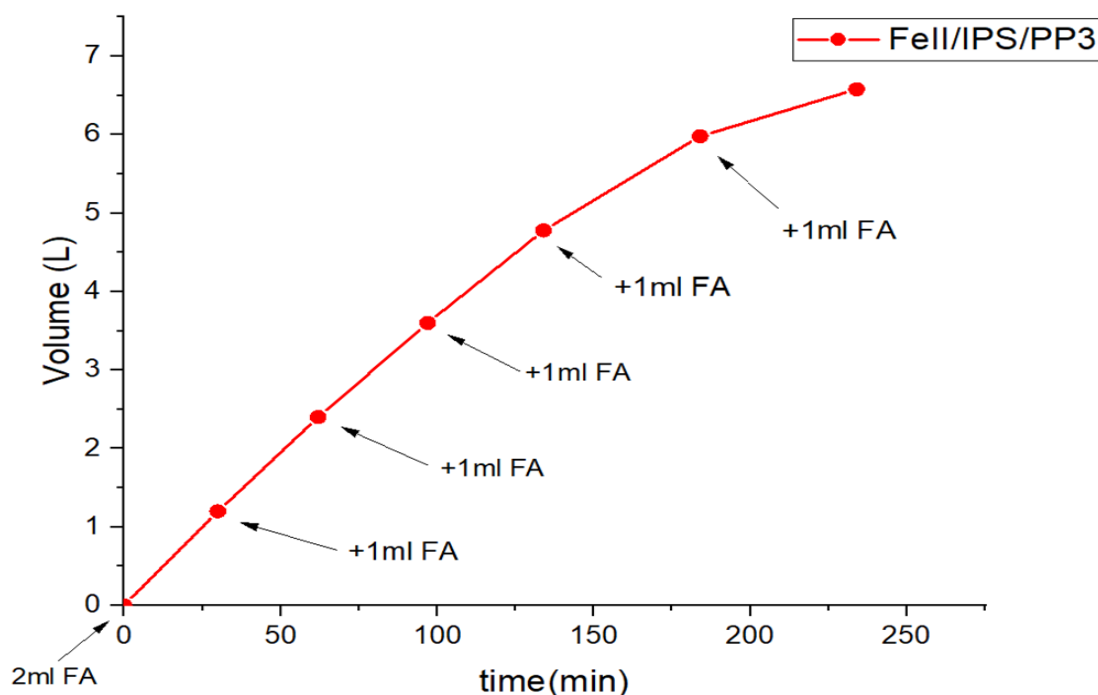
Σχήμα 19: Χαρτογράφηση δυναμικών του διαλύματος του καταλυτικού συστήματος (Fe²⁺/IPS/PP₃)

- Συνθήκες: Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες που περιγράφηκαν στην σελίδα 76.
- Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται τα δυναμικά του διαλύματος του καταλυτικού συστήματος σε όλα τα στάδια της αντίδρασης. Όπως βλέπουμε παραπάνω μόλις προστίθεται το υλικό μας IPS το δυναμικό πέφτει περίπου 80mV. Όταν όμως προστίθεται η φωσφίνη PP_3 βλέπουμε ότι το δυναμικό αποκτά αρνητικές τιμές, και ξεκινάει η αντίδραση. (Όπως ακριβώς και στο IGOPS)

➤ 3.2.4 Σταθερότητα του καταλύτη:

Θέλοντας να μελετήσουμε τη σταθερότητα του καταλύτη, έγιναν πειράματα με συνεχόμενη προσθήκη φορμικού οξέος.

Αρχικά η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του FA έγινε όπως στην σελίδα 76. Όταν όμως καταναλώθηκε περίπου η μισή ποσότητα του FA, δηλαδή 1ml, παρέχοντας 1200ml αερίων προστέθηκε άλλο 1ml FA και αυτό συνεχίστηκε με καινούργιες προσθήκες FA κάθε φορά που παράγονταν 1200ml αερίων μέχρις ότου σταματήσει η αντίδραση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, το σύστημα περιέχει συνεχώς σταθερή ποσότητα FA, δουλεύοντας υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι πιστεύουμε ότι παρέχει το μέγιστο της απόδοσής του, καθώς δεν επιβάλλουμε στον καταλύτη ακραίες αλλαγές pH.



Σχήμα 20: Καταλυτική απόδοση της αντίδρασης παραγωγής αερίων H_2+CO_2 με συνεχόμενη προσθήκη FA.

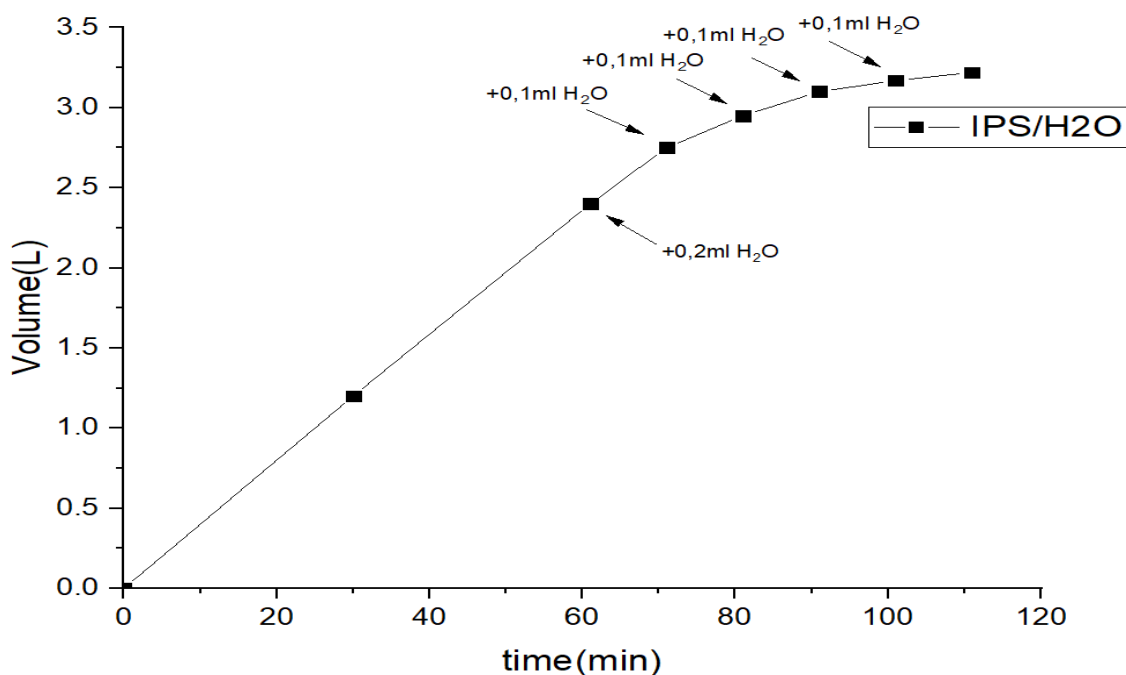
Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον $[\text{Fe}^{\text{II}} : \text{IPS} : \text{PP}_3]$. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους $T = 80^\circ\text{C}$.

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η παραγωγή των αερίων σε λίτρα (L). Η παραγωγή ήταν 6,58L σε 234min. Αυτό σημαίνει πως τα $\text{TONs} = 17938$ και $\text{TOFs} = 4599\text{h}^{-1}$, από κατανάλωση 7ml FA. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής βρέθηκε ότι είναι 40 ml/min. (Πίνακας 13)

13^{ος} Πίνακας: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχόμενη προσθήκη του.		
Time (min)	V_{H₂+CO₂} (L)	V_{FA} (ml)
0	0	-
30	1.20	2
62	2.40	3
97	3.60	4
134	4.78	5
184	5.98	6
234	6.58	7

Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον $[\text{Fe}^{\text{II}} : \text{IPS} : \text{PP}_3]$. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους $T = 80^\circ\text{C}$. Η προσθήκη FA έγινε όπως περιγράφηκε στο σχήμα 20.

- Στην συνέχεια έγιναν πειράματα για να ελεγχτούν οι παράγοντες εξαιτίας των οποίων ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης μειώνεται όταν έχουν καταναλωθεί 7ml FA. Το εμπορικό FA έχει μια μικρή ποσότητα H_2O η οποία είναι πιθανόν να ευθύνεται για την μείωση του καταλυτικού ρυθμού. Γι αυτόν τον λόγο υπολογίσθηκε πόση ποσότητα νερού περιέχουν τα 7ml FA (0,2ml H_2O) και την προσθέσαμε όταν ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν στην κορύφωσή του δηλαδή στα 3ml FA. Στο παρακάτω σχήμα 21 φαίνεται ο συνολικός όγκος αερίων και η επίδραση που έχει το νερό σε αυτόν και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 14.



Σχήμα 21: Καταλυτική απόδοση μετά από προσθήκη H₂O ώστε να μελετηθεί πως επηρεάζει το H₂O τον μέσο ρυθμό της αντίδρασης.

14^{ος} Πίνακας: Συνολικός όγκος και ρυθμός αντίδρασης κατά την συνεχόμενη προσθήκη 0,1ml H₂O.

Time(min)	V _{H2+CO2} (L)	V _{H2O} (ml)	Rate (ml/min)
0	0	-	-
30	1,20	-	40
61	2,40	-	40
71	2,75	0,2	35
81	2,95	0,3	20
91	3,10	0,4	15
101	3,17	0,5	7
111	3,22	0,6	5

Συνθήκες αντίδρασης: Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για το συγκεκριμένο πείραμα είναι ίδια με αυτά της σελίδας 67 μόνο που ανά 10min προστίθεται 0,1ml H₂O. Τα πρώτα 0,2ml H₂O προστίθενται στα 61min.

Από το παραπάνω σχήμα 21 και από τον πίνακα ερχόμαστε στο συμπέρασμα ότι το H₂O επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική απόδοση του συστήματος. Συγκεκριμένα τα 0.2ml H₂O που προστέθηκαν πρώτα αντιστοιχούν στα 7ml FA όταν η αντίδρασή μας σχεδόν σταματάει. Στο τρέχον πείραμα το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με προσθήκη 0,4ml H₂O που αντιστοιχούν σε 16ml FA. Η καθυστέρηση που παρατηρείται εδώ στο χρόνο διακοπής της

αντίδρασης, μπορεί να αποδοθεί στον μικρότερο χρόνο επώασης/ αλληλεπίδρασης του καταλύτη μας με το H₂O του FA.

➤ 3.2.5 Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη:

Ο καταλύτης εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του να επαναχρησιμοποιηθεί. Για το πείραμα αυτό ακολουθήθηκε η εξής πορεία:

1. Συλλέγουμε το ίζημα μετά την ολοκλήρωση της μελέτης στην σελίδα 78 και το κάνουμε έκπλυση με 8 ml MeOH και κατόπιν το φυγοκεντρούμε. Μετά την φυγοκέντριση κρατάμε μόνο το ίζημα, που είναι το στερεό προς επαναχρησιμοποίηση.
2. Στην συνέχεια βάζουμε για ανάδευση 5ml PC+ 2ml FA για ανάδευση στους T= 80 °C για 30 min.
3. Μετά προσθέτουμε το ίζημα που συλλέξαμε (62,7 mg) και συνεχίζεται η ανάδευση για 30min επιπλέον, χωρίς να προσθέσουμε επιπλέον Fe²⁺.
4. Τέλος προσθέτουμε και την PP₃ (5,2mg) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης, η οποία άρχισε μετά από 10min με την έκλυση αερίων.

Ο συνολικός όγκος αερίων που παρήχθησαν για τη 2^η χρήση ήταν 1,7 L σε 1h, με TONs=6162 και TOFs= 6162 h⁻¹ και ο μέσος ρυθμός παραγωγής ήταν 50ml/min.

Στην συνέχεια ακολουθούμε την παραπάνω πειραματική πορεία για να θέσουμε το σύστημα σε μια 3^η επαναχρησιμοποίηση. Το ίζημα που επανακτήθηκε ζύγιζε 35,3mg. Ο συνολικός όγκος αερίων που παράχθηκε είναι 0.8 L σε 1h, με TONs=5159 και TOFs= 5159 h⁻¹ και ο μέσος ρυθμός παραγωγής ήταν 30 ml/min.

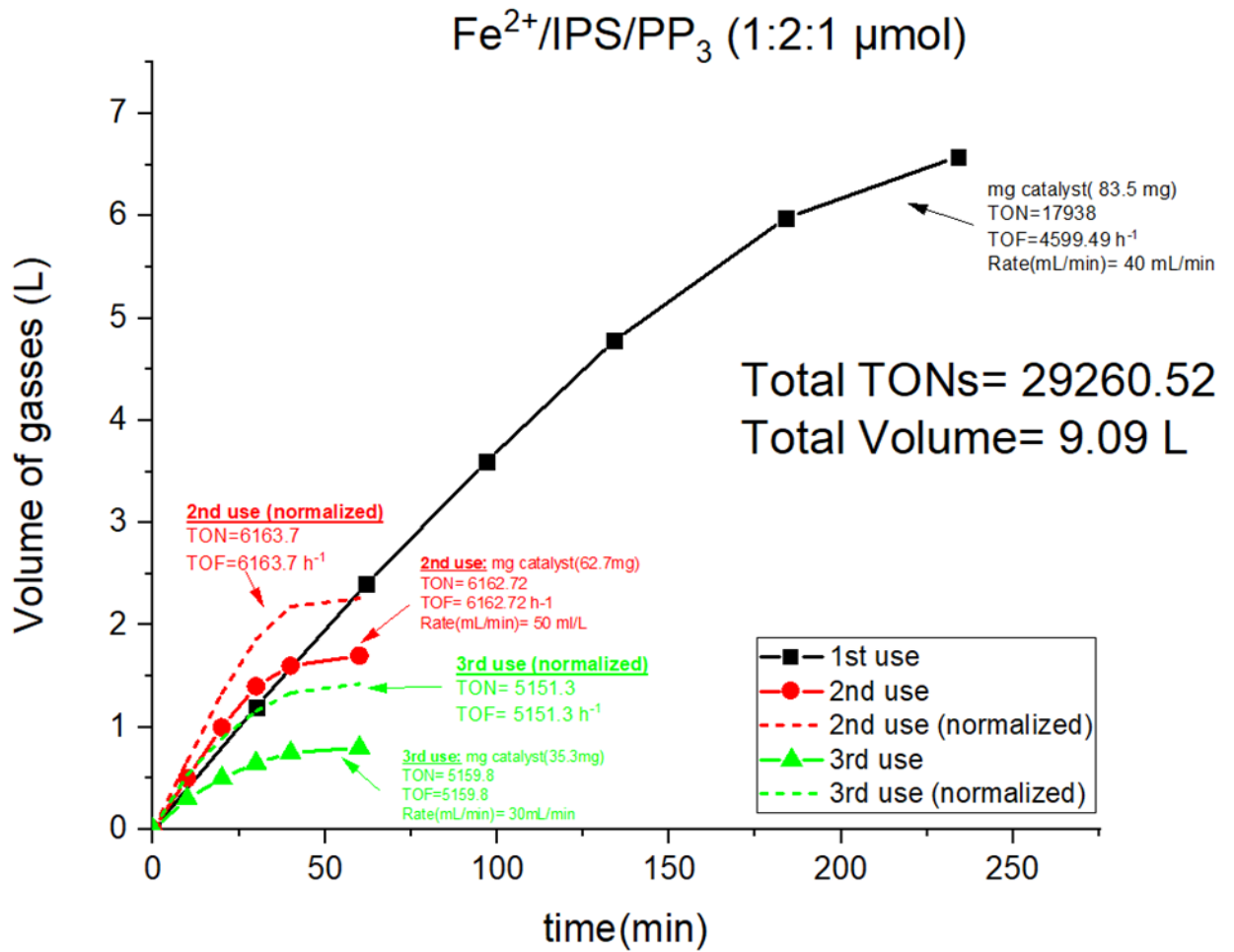
Για τις δύο αυτές επαναχρησιμοποιήσεις κάναμε κανονικοποίηση των παραγόμενων όγκων ως προς την χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη έναντι της μάζας του που χρησιμοποιήθηκε κατά την 1^η χρήση, για να εκτιμήσουμε τον όγκο αερίων που έπρεπε να παραχθεί. Έτσι, για την κανονικοποίηση της δεύτερης χρήσης διαιρούμε την μάζα του καταλύτη της πρώτης χρήσης (83,5mg) ως προς αυτής της δεύτερης χρήσης (62,7mg), και το αποτέλεσμα το πολλαπλασιάζουμε με τον όγκο αερίων που έχουμε μετρήσει. Το ίδιο κάνουμε και για την τρίτη χρήση. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον παρακάτω πίνακα 15 και στο σχήμα 22.

Συνολικά σε όλες τις χρήσεις έχουμε TONs= 29260 και ο συνολικός όγκος H₂+CO₂ είναι V=9,09L.

15 ^{ος} Πίνακας: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη Fe ^{II} /IPS/PP ₃							
1 ^η χρήση (83,5mg)		2 ^η χρήση(62.7mg)			3 ^η χρήση(35.3mg)		
Time (min)	V _{H2+CO2} (L)	Time (min)	V _{H2+C O2} (L)	Κανονικοποίηση	Time (min)	V _{H2+CO2} (L)	Κανονικοποίηση
0	0	0	0	0	0	0	0
30	1.20	10	0.50	0.67	10	0.30	0.53
62	2.40	20	1.00	1.33	20	0.50	0.89
97	3.60	30	1.40	1.86	30	0.65	1.16
134	4.78	40	1.60	2.18	40	0.75	1.34
184	5.98	60	1.70	2.26	60	0.8	1.42
234	6.58						

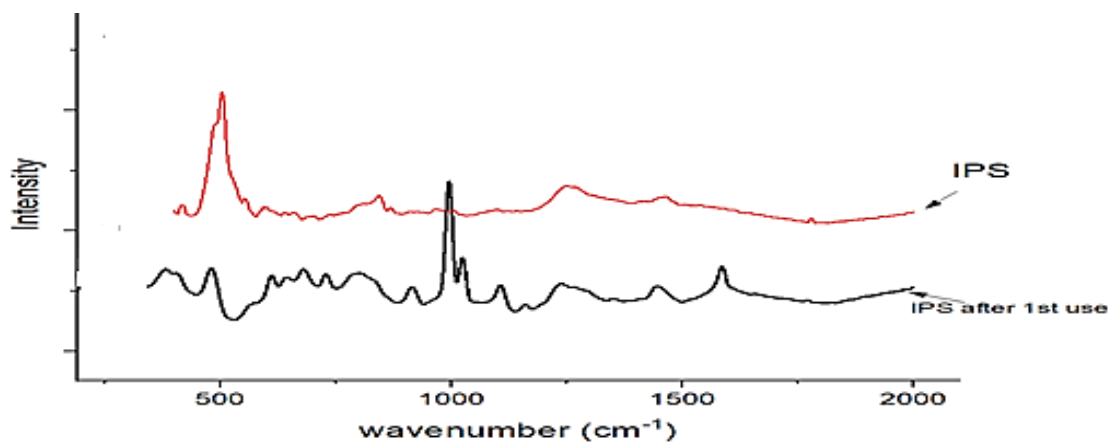
Συνθήκες αντίδρασης: Η μάζα του στερεού υλικού που ανακτάται όπως και του αρχικού IPS φαίνονται στον παραπάνω πίνακα. Οι μετρήσεις και στις δύο επαναχρησιμοποιήσεις γίνονται ανά 10min. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους T=80 °C.

Στο σχήμα 22 η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην 1^η χρήση. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην 2^η χρήση και η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην κανονικοποίηση της 2^{ης} χρήσης. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στην 3^η χρήση, και η πράσινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην κανονικοποίηση της 3^{ης} χρήσης.



Σχήμα 22: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη $\text{Fe}^{2+}/\text{IPS}/\text{PP}_3$ για αφυδρογόνωση FA.

- Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνονται τα φάσματα πριν και μετά την 1^η χρήση του υλικού IPS.



Σχήμα 23: Σύγκριση φασμάτων RAMAN για το υλικό IPS πριν και μετά την 1^η χρήση.

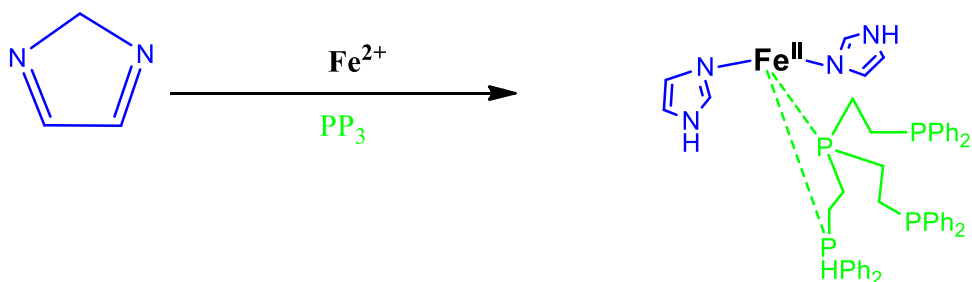
Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του IPS μετά την 1^η χρήση και η μαύρη γραμμή πριν την χρήση. Φαίνεται ξεκάθαρα πως μετά την χρήση του υπάρχει κορυφή στα 1100 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στον δεσμό P-C, δηλαδή δηλώνει την ενσωμάτωση της PP₃ στο σύστημα Fe²⁺/IGOPS. Ακόμα μπορούμε να διακρίνουμε ότι ένας λόγος που δεν μπορεί να κάνει σωστά ανακύκλωση είναι ότι στο φάσμα πριν την χρήση υπάρχει έντονη κορυφή στα 500cm⁻¹, που αντιστοιχεί στον δεσμό Si-O-Si, δηλαδή του υλικού υποστήριξης. Στο φάσμα όμως μετά την 1^η χρήση η κορυφή αυτή είναι πολύ μικρή, υποδηλώνοντας πιθανή διάσπαση/ απόσπαση τμημάτων του αρχικού υλικού. Στο φάσμα μετά την 1^η χρήση φαίνεται επίσης μια ασθενής κορυφή στα 1600cm⁻¹ που οφείλεται στον δεσμό Fe-N_x [104] και πιστοποιεί την συμπλοκοποίηση με το ιμιδαζόλιο του IPS. Επίσης καταδεικνύει γιατί το υλικό αυτό λειτουργεί καταλυτικά χωρίς περαιτέρω προσθήκη Fe²⁺.

➤ **3.3 Καταλυτική μελέτη του ομογενούς συστήματος Fe^{II}/imidazole/PP₃ (1:2:1):**

Θέλοντας να ελέγξουμε την δραστικότητα του ομογενούς συστήματος και για να έχουμε μια βάση σύγκρισης των ετερογενών συστημάτων που αναπτύξαμε, πραγματοποιήσαμε την παρακάτω καταλυτική αντίδραση.

➤ **Πορεία καταλυτικής Αντίδρασης:**

1. Αρχικά προσθέτω τον διαλύτη PC (ανθρακικό προπυλένιο) 5ml και 2ml FA (φορμικό οξύ) για ανάδευση και μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80 °C το αφήνω για 30 min υπό ανάδευση.
2. Στην συνέχεια προσθέτω τον σίδηρο Fe(BF₄)₂·6H₂O 2.5mg (7,5 μmol) και το μίγμα αφήνεται για 15min υπό ανάδευση. (ελαφρύ κίτρινο)
3. Στο επόμενο βήμα προσθέτω το ιμιδαζόλιο 10 mg (15 μmol) και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 30 min. (κίτρινο)
4. Τέλος προσθέτω την φωσφίνη P(CH₂CH₂PPh₂)₃ 5.5 mg (7.5μmol) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης (ιώδες) καθώς αρχίζουν να εκλύονται φυσαλίδες αερίων. Ο παραγόμενος όγκος αερίων μετράται σε ml όπως φαίνεται στο σχήμα 24 (μαύρη γραμμή)

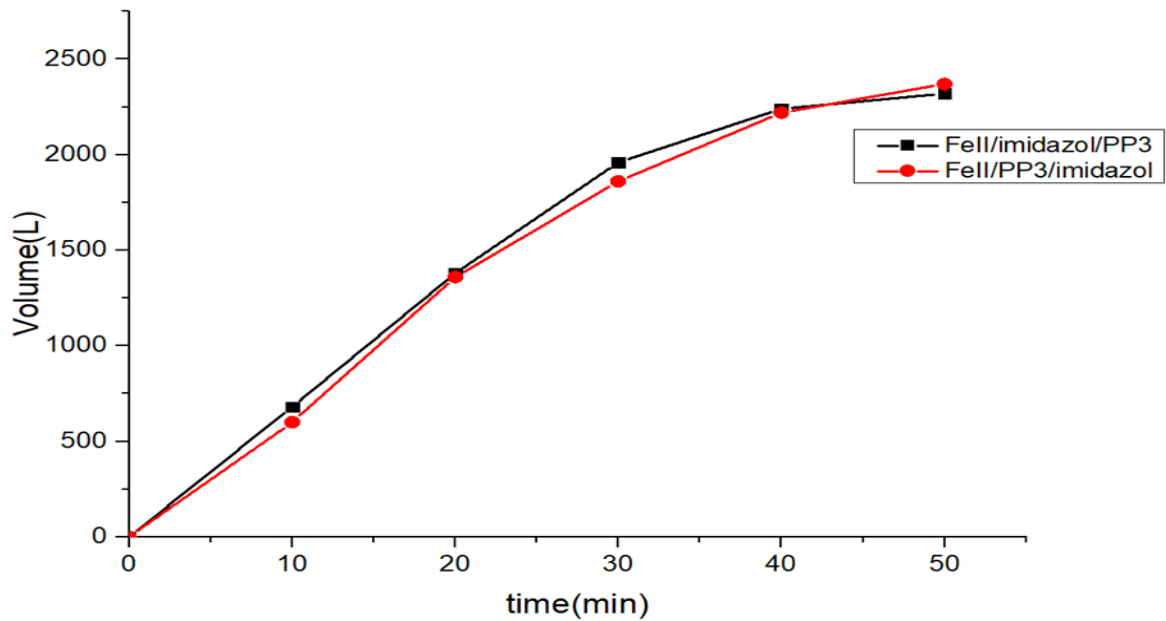


➤ **3.3.1 Εύρεση Κατάλληλων συνθηκών**

➤ **Προσθήκη αντιδραστηρίων με διαφορετική σειρά:**

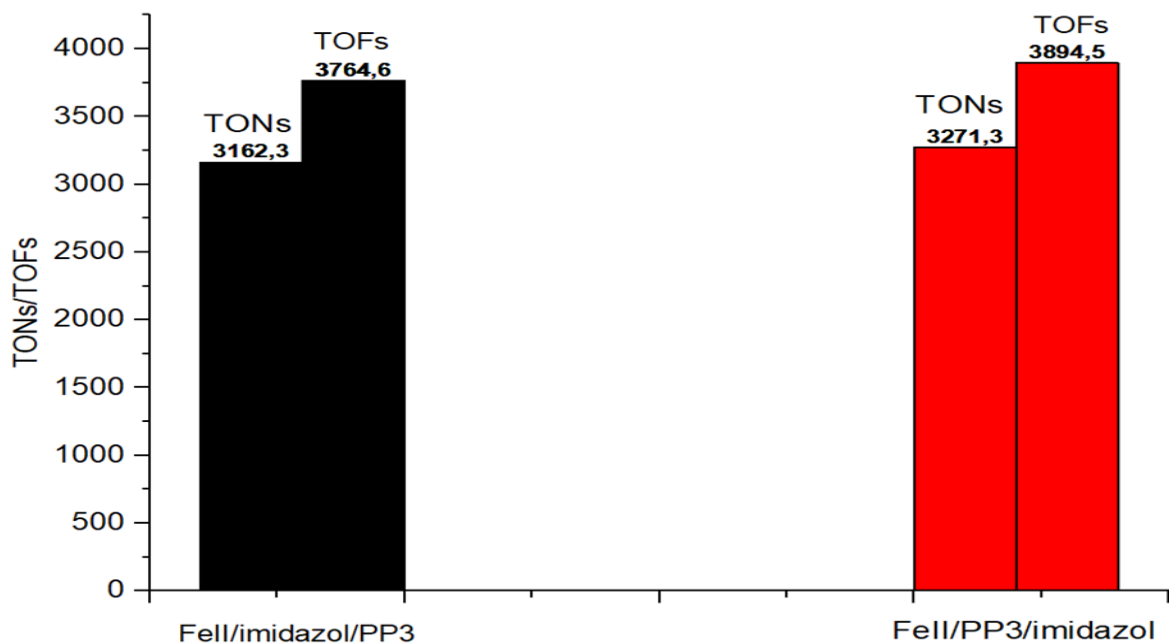
Η διαφορετική σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων φέρει σημαντικές διαφορές στην απόδοση στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Το ίδιο εξετάστηκε και για το ομογενές σύστημα που είναι ομόλογο των δύο παραπάνω ετερογενών συστημάτων. Η εξέλιξη της αντίδρασης σε σχέση με τον παραγόμενο όγκο αερίων δίνονται από το σχήμα 24 και τα αντίστοιχα TONs και TOFs από το σχήμα 25.

Στο σχήμα 23 η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη της PP₃ στο τέλος με συνολικό όγκο αερίων 2320ml και TOFs= 3764 h⁻¹. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσθήκη ιμιδαζολίου στο τέλος της αντίδρασης με συνολικό όγκο αερίων 2370ml και TOFs= 3894 h⁻¹.



Σχήμα 24: Αποδόσεις της καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης του FA με διαφορετική σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων.

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες Fe=5 mg (7,5μmol), ιμιδαζόλιο=10mg (15μmol), PP₃=4,8mg (7,5μmol), PC= 5ml και FA= 2ml. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν 80 °C.



Σχήμα 25: TONs και TOFs της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του FA, με διαφορετική σειρά προσθήκης αντιδραστηρίων.

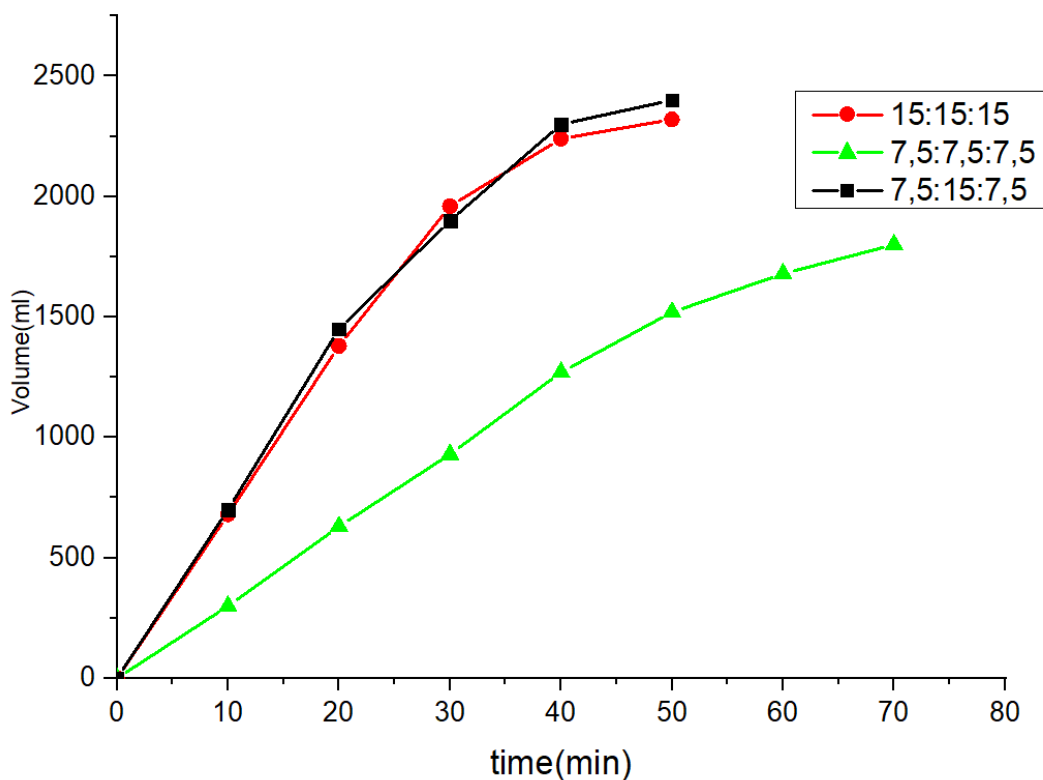
Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες Fe=5 mg (7,5μmol), ιμιδαζόλιο=10mg (15μmol), PP₃=4,8mg (7,5μmol), PC= 5ml και FA= 2ml. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν 80 °C.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα παραπάνω διαγράμματα, η σειρά με την οποία προστίθενται τα αντιδραστήρια δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην απόδοση του συστήματος. Από την άλλη μεριά στο ετερογενές σύστημα η σειρά με την οποία γίνονται η προσθήκη τους, επηρέαζε άμεσα την απόδοση. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχει στερεοχημική παρεμπόδιση όπως στα ετερογενή συστήματα.

➤ Προσθήκη αντιδραστηρίων με διαφορετικές αναλογίες:

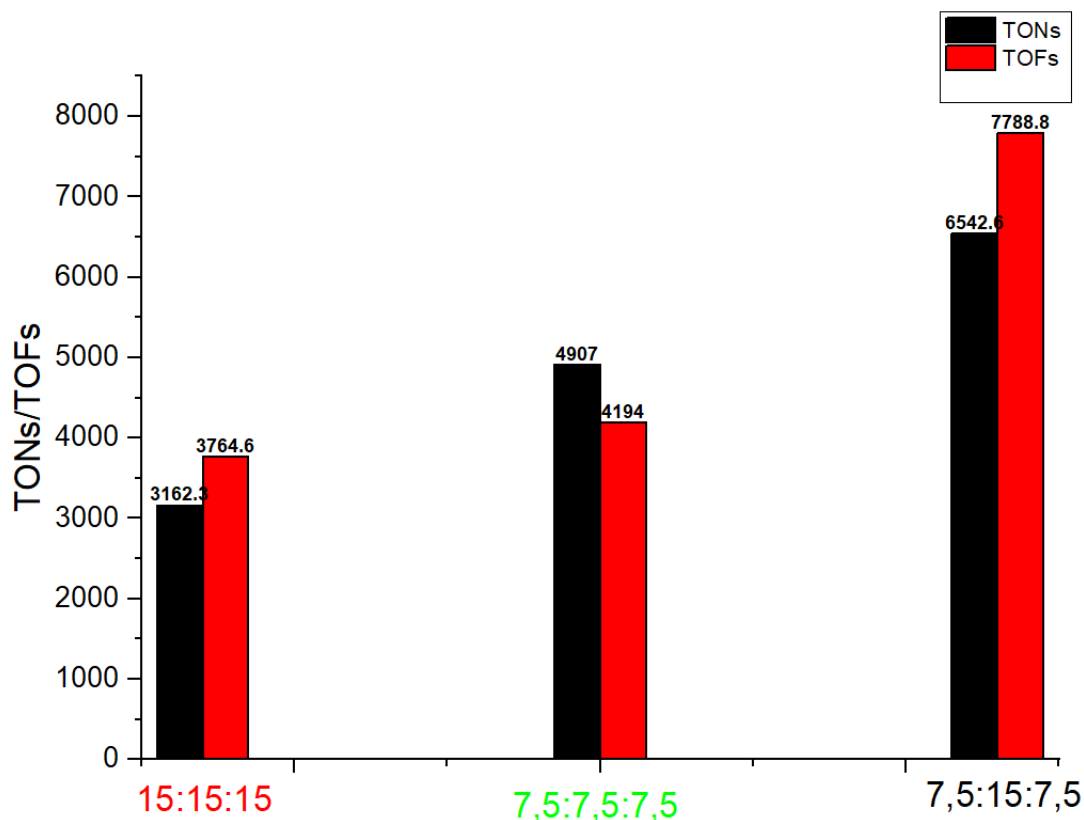
Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος, έγιναν πειράματα αλλάζοντας τις αναλογίες των αντιδραστηρίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η αναλογία μετάλλου-φωσφίνης και του ιμιδαζολίου. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στο σχήμα 26 και 27.

Στο παρακάτω σχήμα η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην αναλογία των αντιδραστηρίων [Fe²⁺/ιμιδαζόλιο/PP₃] [15:15:15] μmol με 2320ml αερίων και TOFs= 3764 h⁻¹. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στην αναλογία [7,5:7,5:7,5] μmol με 1800ml αερίων και TOFs=4194 h⁻¹. Τέλος και η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην αναλογία [7,5:15:7,5] μmol με 2400 ml αερίων και TOFs= 7788 h⁻¹.



Σχήμα 26: Συνολικός όγκος αερίων του καταλυτικού συστήματος Fe²⁺/ιμιδαζόλιο/PP₃ με διαφορετικές αναλογίες αντιδρώντων.

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα το PC=5 ml και FA= 2ml , και το FA προστίθεται στην αρχή με το PC. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με την ακόλουθη σειρά: Fe^{II}, ιμιδαζόλιο, PP₃ . Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους T= 80 °C και οι μετρήσεις έγιναν ανά 10 λεπτά. Όλες οι αναλογίες είναι σε μmol.



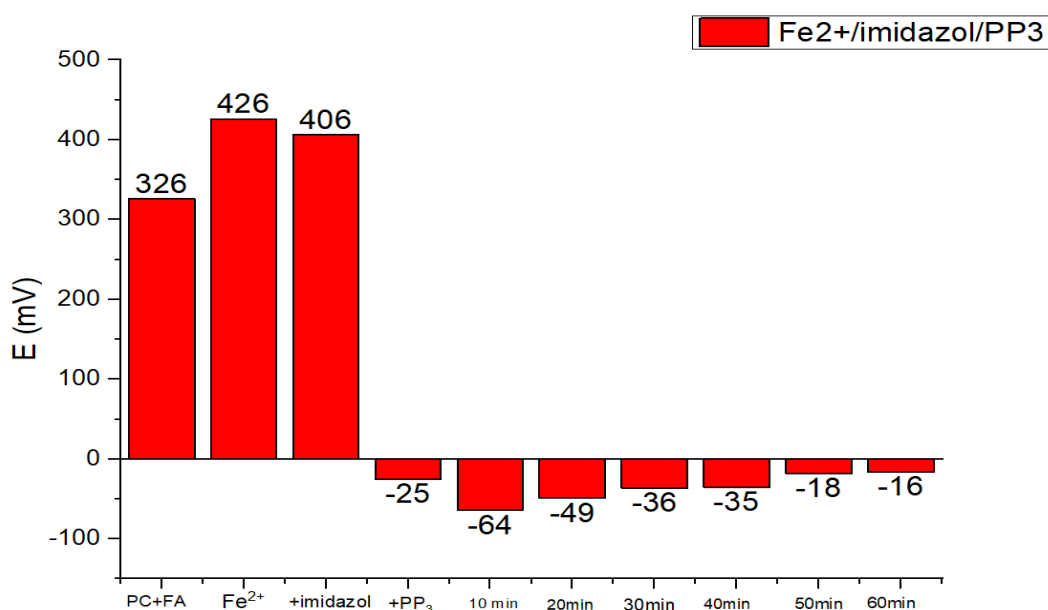
Σχήμα 27: TONs και TOFs του καταλυτικού συστήματος Fe²⁺/ιμιδαζόλιο/PP₃ σε διαφορετικές αναλογίες αντιδρώντων.

Συνθήκες αντίδρασης: Σε όλα τα πειράματα το PC=5 ml και FA= 2ml , και το FA προστίθεται στην αρχή με το PC. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με την ακόλουθη σειρά: Fe^{II}, ιμιδαζόλιο, PP₃ . Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους T= 80 °C και οι μετρήσεις έγιναν ανά 10 λεπτά. Όλες οι αναλογίες είναι σε μmol.

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι το καταλυτικό σύστημα επηρεάζεται από τις διαφορετικές αναλογίες των αντιδρώντων. Το καλύτερο καταλυτικό σύστημα είναι αυτό με τις αναλογίες [Fe^{II}/ιμιδαζόλιο/PP₃] [7,5:15:7,5] μmol, όπως δείξαμε και στα αντίστοιχα ετερογενή συστήματα αντίστοιχα με TONs=6542 και TOFs= 7788 h⁻¹.

➤ **3.3.2 Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E_h)**

- Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συνιστώσα στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος (E_h), και τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



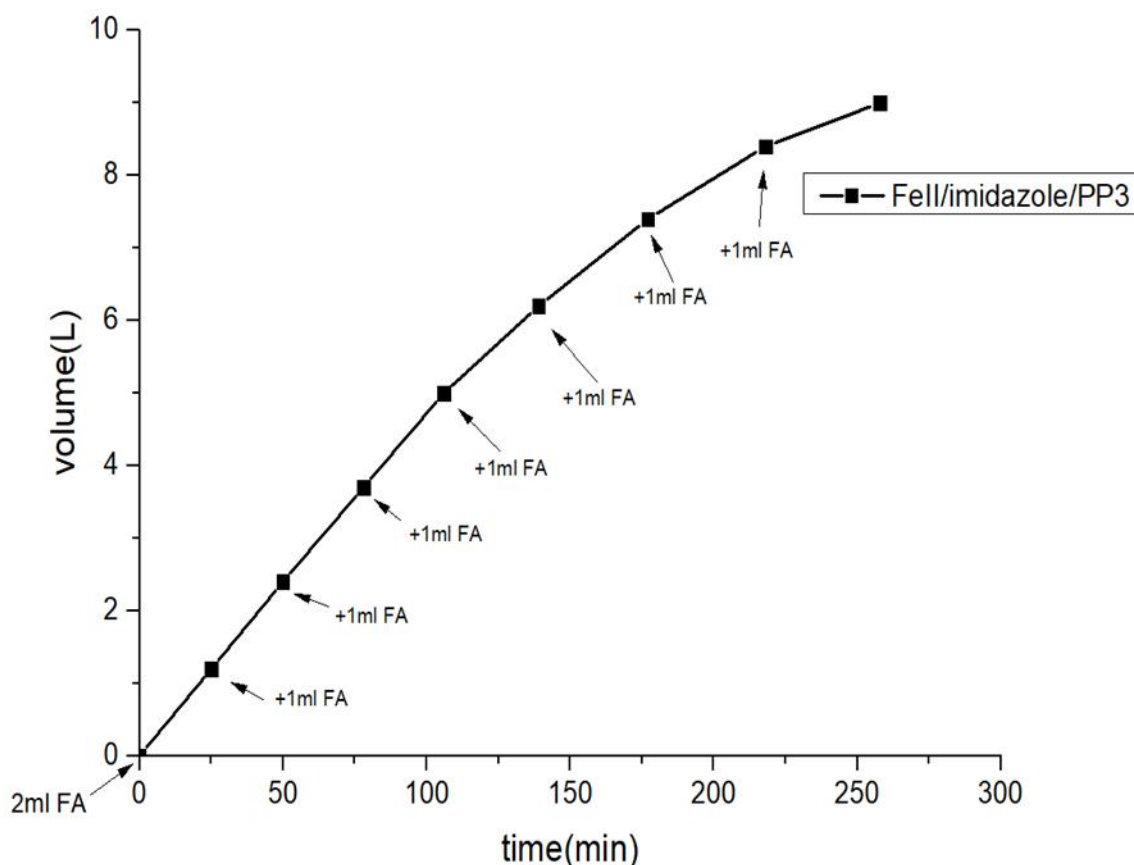
Σχήμα 28: Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος (E_h) [$Fe^{2+}/imidazole/PP_3$]

- **Συνθήκες:** Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες που περιγράφηκαν στην σελίδα 85.
- Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται το δυναμικό του διαλύματος του καταλυτικού συστήματος σε όλα τα στάδια της αντίδρασης. Όπως βλέπουμε παραπάνω μόλις προστίθεται το ιμιδαζόλιο το δυναμικό πέφτει ελάχιστα. Όταν όμως προστίθεται η φωσφίνη PP_3 βλέπουμε ότι το δυναμικό αποκτά αρνητικές τιμές κι ξεκινάει η αντίδραση. (Όπως ακριβώς και στα ετερογενή συστήματα)

➤ **3.3.3 Σταθερότητα του καταλύτη:**

Εκτός από ποιες συνθήκες είναι ευνοϊκές για την καλύτερη απόδοση του καταλύτη, εξετάστηκε επίσης και η σταθερότητα του καταλύτη. Έγιναν πειράματα με συνεχόμενη προσθήκη φορμικού οξέος.

Αρχικά η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του FA έγινε όπως στην σελίδα 85. Όταν όμως καταναλώθηκε περίπου η μισή ποσότητα του FA δηλαδή 1ml παρέχοντας 1200ml αερίων προστέθηκε άλλο 1ml FA και αυτό συνεχίστηκε με καινούργιες προσθήκες FA κάθε φορά που παράγονταν 1200ml αερίων μέχρις ότου σταματήσει η αντίδραση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, το σύστημα περιέχει συνεχώς σταθερή ποσότητα FA, δουλεύοντας υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι πιστεύουμε ότι παρέχει το μέγιστο της απόδοσής το, καθώς δεν επιβάλλουμε στον καταλύτη ακραίες αλλαγές pH.



Σχήμα 29: Καταλυτική απόδοση της αντίδρασης αφυδρογόνωσης FA με συνεχόμενη προσθήκη FA.

- Συνθήκες: Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον [Fe^{II} : imidazol : PP₃]. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους T= 80 °C.

Στο παραπάνω διάγραμμα καθώς και στον πίνακα 16 φαίνεται η παραγωγή αερίων [H₂+CO₂] σε λίτρα (L). Η παραγωγή ήταν 9L σε 258min. Αυτό σημαίνει πως τα TONs= 24535 και TOFs=5705 h⁻¹, από κατανάλωση 9ml FA. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής βρέθηκε ότι είναι 55 ml/min

16^{ος} Πίνακας: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχόμενη προσθήκη του.		
Time (min)	V_{H₂+CO₂} (L)	V_{FA} (ml)
0	0	-
25	1.2	2
50	2.5	3
78	3.8	4
106	5.1	5
139	6.3	6
177	7.5	7
218	8.5	8
258	9.0	9

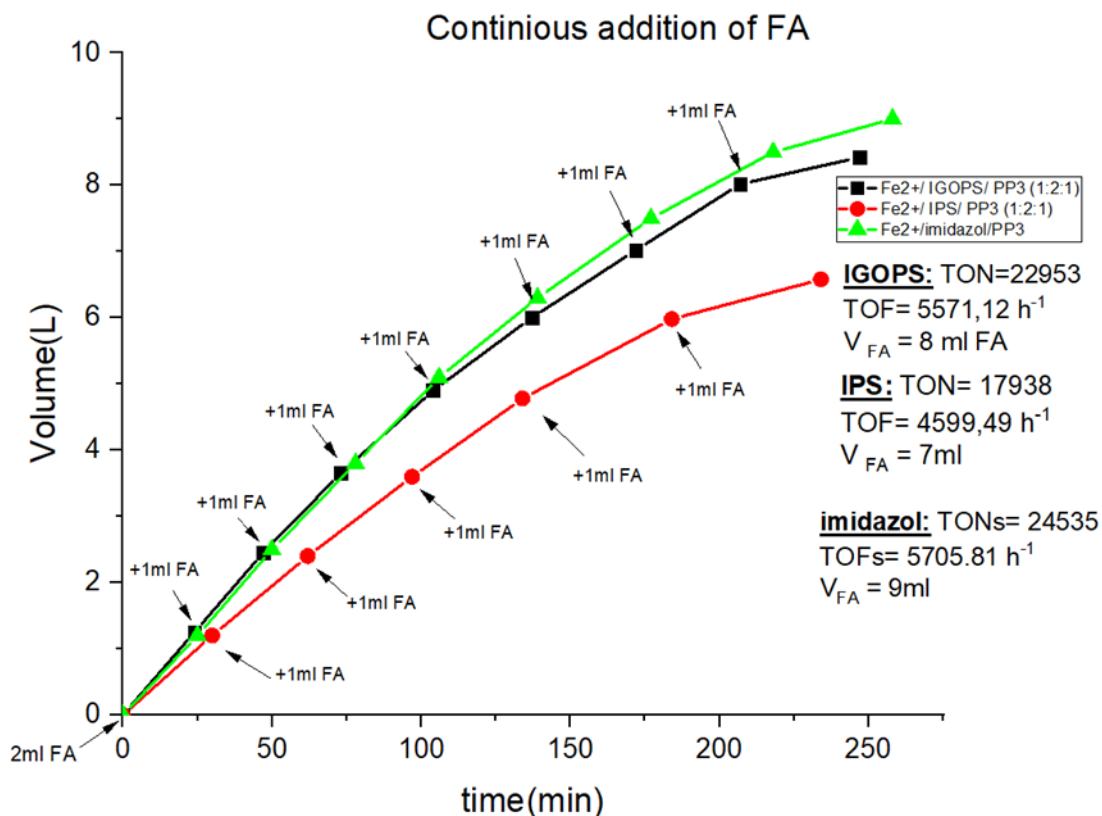
Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον Fe^{II} : imidazol :PP₃ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους T= 80 °C. Η προσθήκη FA έγινε όπως περιγράφηκε στο σχήμα 29.

➤ **3.4 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηρότητας των ετερογενών συστημάτων IGOPS και IPS με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα με ιμιδαζόλιο:**

Αρχικά τα δύο ετερογενή συστήματά μας εμφάνισαν κάποιες διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά όπως φαίνεται το παρακάτω διάγραμμα. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε το καταλυτικό σύστημα με το υλικό IGOPS έδωσε περισσότερα TONs= 22953 και TOFs= 5571 h⁻¹ σε σχέση με το IPS αφού TONs=17938 και TOFs=4599 h⁻¹. Το καταλυτικό σύστημα με το υλικό IGOPS παρήγαγε 8.42L αερίων από κατανάλωση 9ml FA, ενώ το IPS παρήγαγε 6.58L αερίων από κατανάλωση 7ml.

Το ομογενές σύστημα με ιμιδαζόλιο είναι πιο αποδοτικό από το καταλυτικό σύστημα IPS και όμοια αποδοτικό με το IGOPS αφού και αυτό κατανάλωσε 9ml FA. Έχει επιτύχει TONs= 24535 και TOFs= 5705 h⁻¹, και παρήγαγε 9L αερίων. Δυστυχώς δεν μπορεί να ανακυκλωθεί όπως ένα ετερογενές σύστημα.

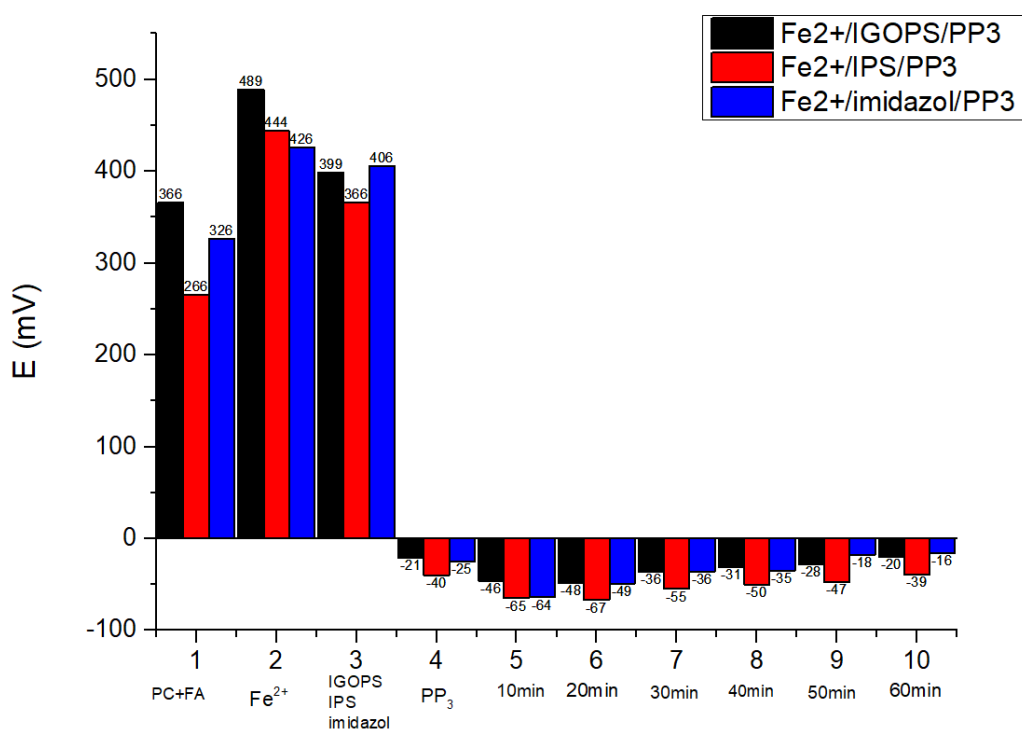
Σπουδαίο είναι να σημειωθεί πως το ετερογενές σύστημα με το IGOPS μπόρεσε να φτάσει στα ίδια TOFs με το ομογενές του κάτι το οποίο δεν συμβαίνει συχνά.



Σχήμα 30: Σύγκριση ετερογενών και ομογενών συστημάτων ιμιδαζολίου στην καταλυτική αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχή προσθήκη του.

17 ^{ος} Πίνακας: Σύγκριση καταλυτικών συστημάτων με βάση το ιμιδαζόλιο.				
Καταλυτικά συστήματα	TONs	TOFs (h ⁻¹)	V _{H2+ CO2} (L)	V FA(ml)
Fe ²⁺ /IGOPS/PP ₃	22953	5571	8.42	9
Fe ²⁺ /IPS/PP ₃	17938	4599	6.58	7
Fe ²⁺ /imidazole/PP ₃	24535	5705	9.00	9

Τα δυναμικά διαλύματος (Eh) κινούνται περίπου στις ίδιες τιμές αφού μιας και όλα τους περιλαμβάνουν ιμιδαζόλιο ακινητοποιημένο πάνω στην επιφάνεια της σίλικας. Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα και όλα τους λειτουργούν μόνο όταν προστεθεί η PP₃, η οποία όπως αναφέρθηκε λόγω του βασικού της χαρακτήρα καθιστά το περιβάλλον αναγωγικό και μπορεί η αντίδραση να ξεκινήσει.

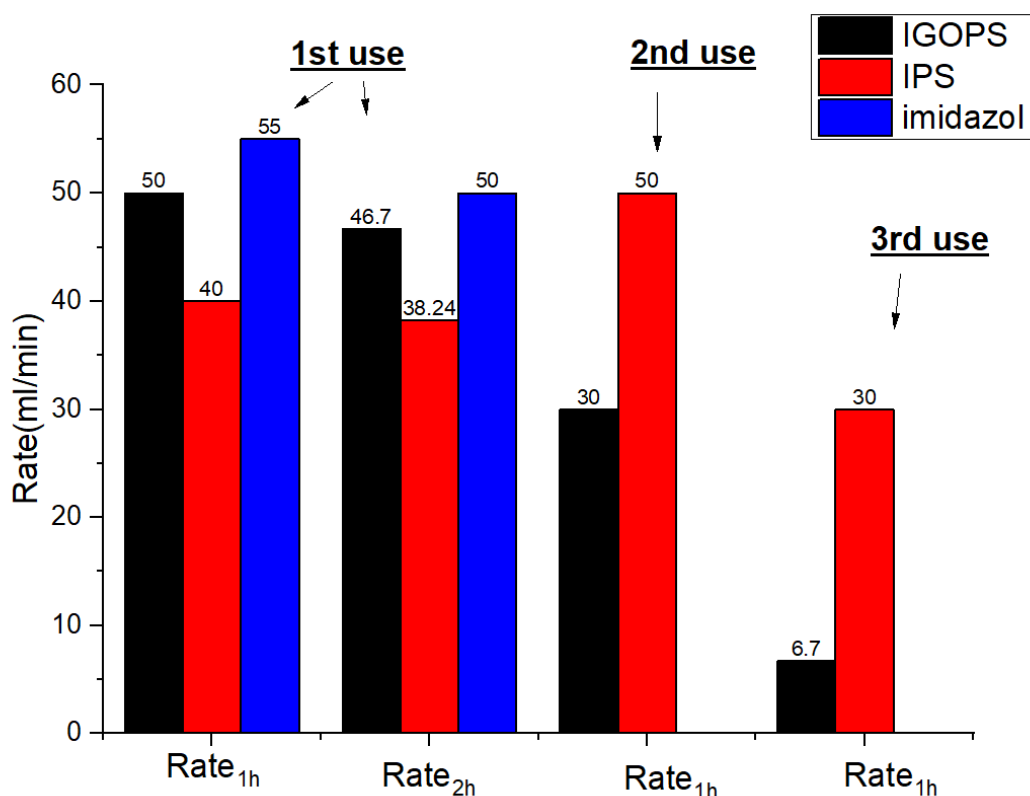


Σχήμα 31: Σύγκριση του δυναμικού διαλύματος (Eh) των καταλυτικών συστημάτων.

Τα ετερογενή συστήματά μας είναι και ανακυκλώσιμα όπως φαίνεται και παρακάτω με συνολικό όγκο αερίων V_{total}(IGOPS)=9,72L και V_{total}(IPS)= 9,08L: (Τα παρακάτω διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρονται στην πρώτη και δεύτερη ώρα λειτουργίας των καταλυτικών συστημάτων)

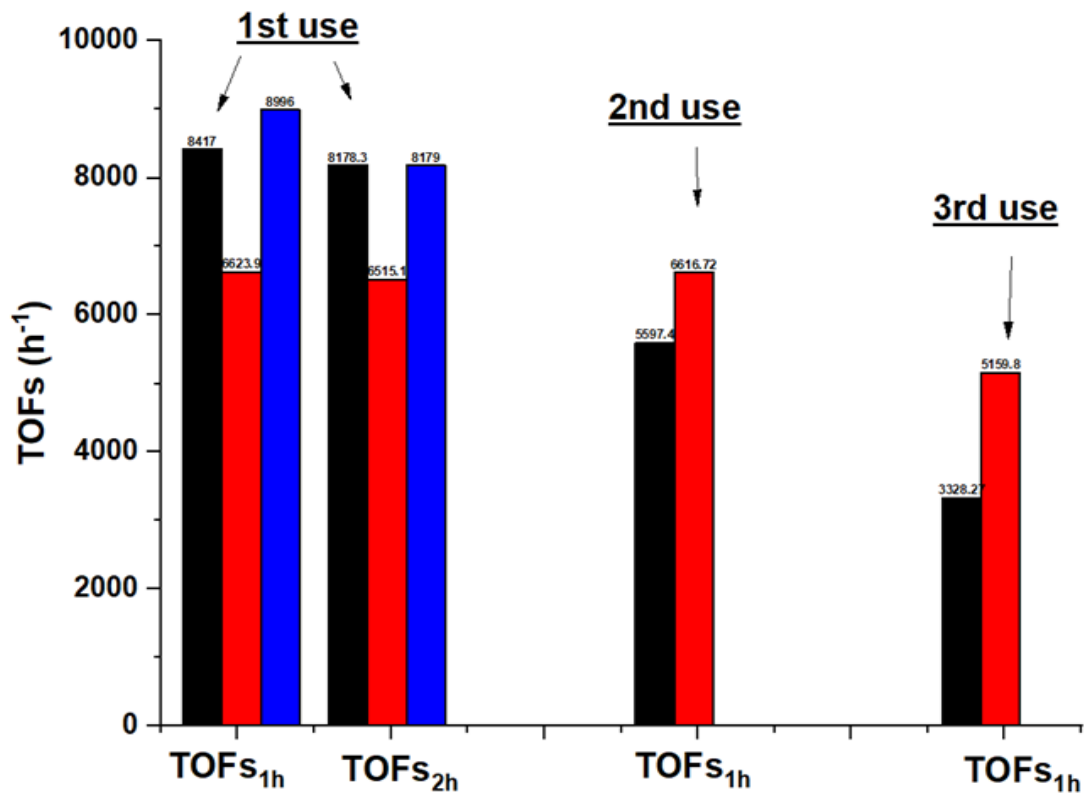
Σύμφωνα με τα παρακάτω σχήματα, το IGOPS κατά την 1^η χρήση δίνει μεγαλύτερα TOFs και μέσο ρυθμό παραγωγής σε σχέση με το IPS, ενώ κατά την 2^η και 3^η χρήση σταδιακή πτώση. Αντίθετα το IPS, ενώ όπως είπαμε κατά την 1^η χρήση δίνει λιγότερα TOFs και έχει μικρότερο μέσο ρυθμό παραγωγής αερίων, αυτά διατηρούνται σταθερά κατά την 2^η χρήση και μειώνονται ελαφρά κατά την 3^η. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά την 2^η και 3^η χρήση κυρίως, το IPS να έχει μεγαλύτερα TOFs και ρυθμούς παραγωγής σε σύγκριση με το IGOPS (σχήμα

32,33). Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στους διαφορετικούς συνδέτες που γεφυρώνουν το ιμιδαζόλιο με την σίλικα. Το IGOPS φέρει γλυσιδυλ- ομάδα με δεσμό C-O-C ενώ το IPS μόνο προπυλ ομάδα. Ο αιθερικός δεσμός λοιπόν, είναι πιθανόν λιγότερο σταθερός σε αναγωγικές συνθήκες και ως εκ τούτου να έχουμε απελευθέρωση του ιμιδαζολίου στο διάλυμα, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του IGOPS κατά την 2^η και κυρίως στην 3^η χρήση.



Σχήμα 32: Οι μέσοι ρυθμοί παραγωγής για τα δύο υλικά κατά την 1^η, 2^η και 3^η χρήση καθώς και για το ιμιδαζόλιο για την 1^η χρήση.

Το ιμιδαζόλιο έχει υψηλότερα TOFs και μέσο ρυθμό παραγωγής κατά την 1^η χρήση από το IGOPS και το IPS. Παρ' όλα αυτά οι τιμές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά με τις αντίστοιχες του IGOPS, που συνυπολογίζοντας την ετερογενή του φύση, την σταθερότητα και την ανακυκλωσιμότητα του, του παρέχουν ισχυρό πλεονέκτημα.



Σχήμα 33: Τα TOFs των ετερογενών συστημάτων κατά την 1^η, 2^η και 3^η χρήση.

➤ **3.5 Ετερογενές σύστημα Fe²⁺/Impyridine@SiO₂/PP₃ (1:2:1):**

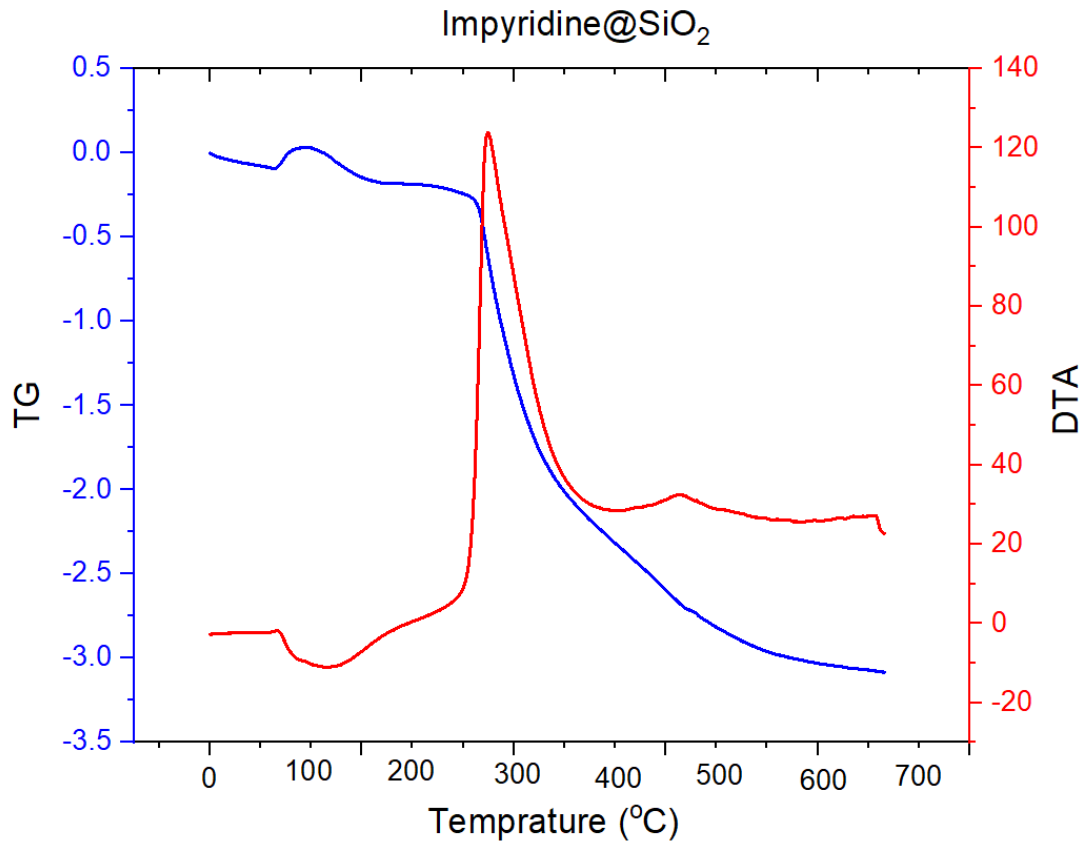
➤ **Πορεία σύνθεσης IGOPS:**

1. 0,663mmol (3mmol) 3-γλουσιδοπροπυλ-τριμεθοξυ σιλάνιο προστέθηκαν σε ένα αναδευμένο μίγμα από 204,3mg (3mmol) 2-(1H-ιμιδαζολ-z-yl)πυριδίνη σε 50 ml MeOH. Το μίγμα που προέκυψε θερμάνθηκε στους T= 80 °C υπό reflux για 24h.
2. Μετά από ξήρανση προστέθηκαν 1,5gr SiO₂ και 5ml EtOH. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να αναδευτεί στους T= 80 °C για 24h υπό αναρροή.
3. Η ετερογενοποιημένη σίλικα που την κωδικοποιούμε ως Impyridine@SiO₂ συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και μετά από έκπλυση με 8ml αιθανόλης, αφέθηκε για ξήρανση στους 120 °C για 24h.

➤ **3.5.1 Χαρακτηρισμός Impyridine@SiO₂**

➤ **Θερμική ανάλυση:**

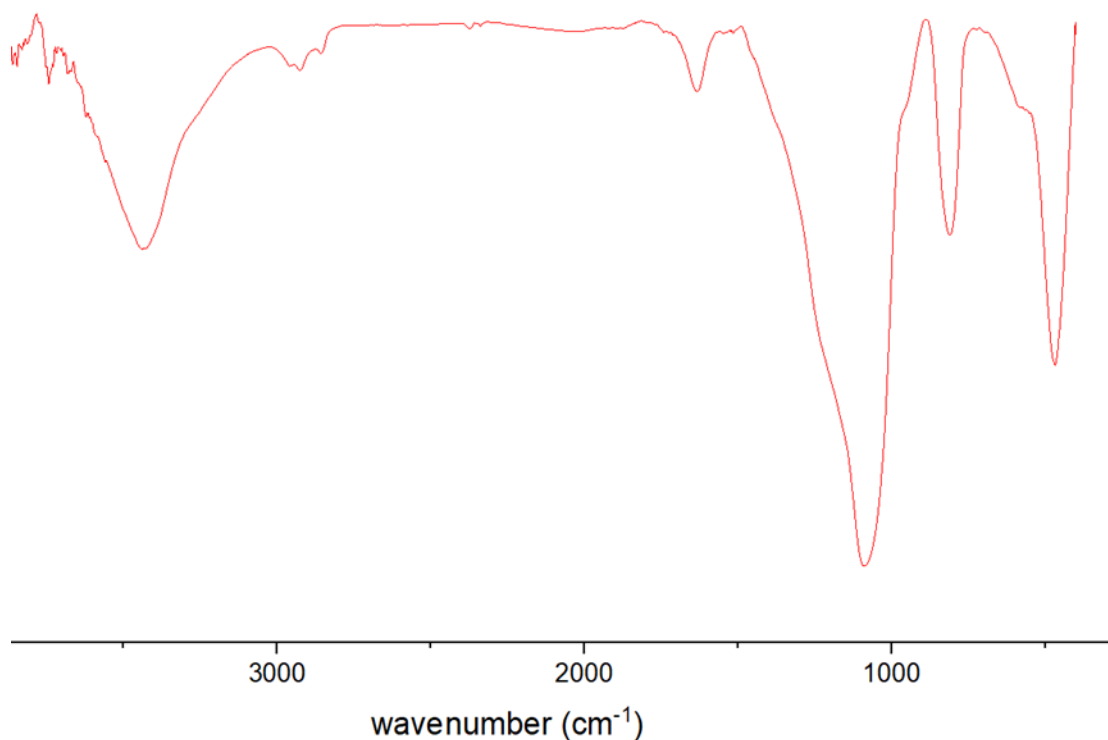
Οι θερμικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU), καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 20-700 °C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C·min⁻¹ (Σχήμα 34). Η κόκκινη καμπύλη, αποτελεί την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και καταγράφει τις εξώθερμες και ενδόθερμες μεταβολές στις οποίες υπόκειται το δείγμα κατά την διάρκεια της ελεγχόμενης θέρμανσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι εξώθερμες μεταβολές οφείλονται στην καύση των οργανικών ομάδων, ενώ οι ενδόθερμες μεταβολές οφείλονται στην παρουσία οργανικών διαλυτών που ενδέχεται να υπάρχουν στο δείγμα. Από την άλλη, η θερμοβαρυντική ανάλυση (TG), μπλε γραμμή, δηλώνει την μεταβολή του βάρους του υλικού σε σχέση με την θερμοκρασία και φαίνεται ότι η απώλεια μάζας του υλικού γίνεται σταδιακά και υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της καύσης του οργανικού φορτίου.. Από το παραπάνω θερμογράφημα βρέθηκε ότι το loading του οργανικού μέρους πάνω στην σίλικα είναι 6% που αντιστοιχεί σε 0,24mmol/gr υλικού. Επίσης προτείνεται ότι η ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη καμπύλη) σε θερμοκρασία 50 °C αντιστοιχεί σε παρουσία οργανικού διαλύτη και η εξώθερμη μεταβολή στην περιοχή 250-350 °C με μέγιστο στους 290 °C, η οποία οφείλεται στην καύση του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 34: Φάσμα TG του υλικού Impyridine@SiO₂

➤ **Φασματοσκοπική ανάλυση:**

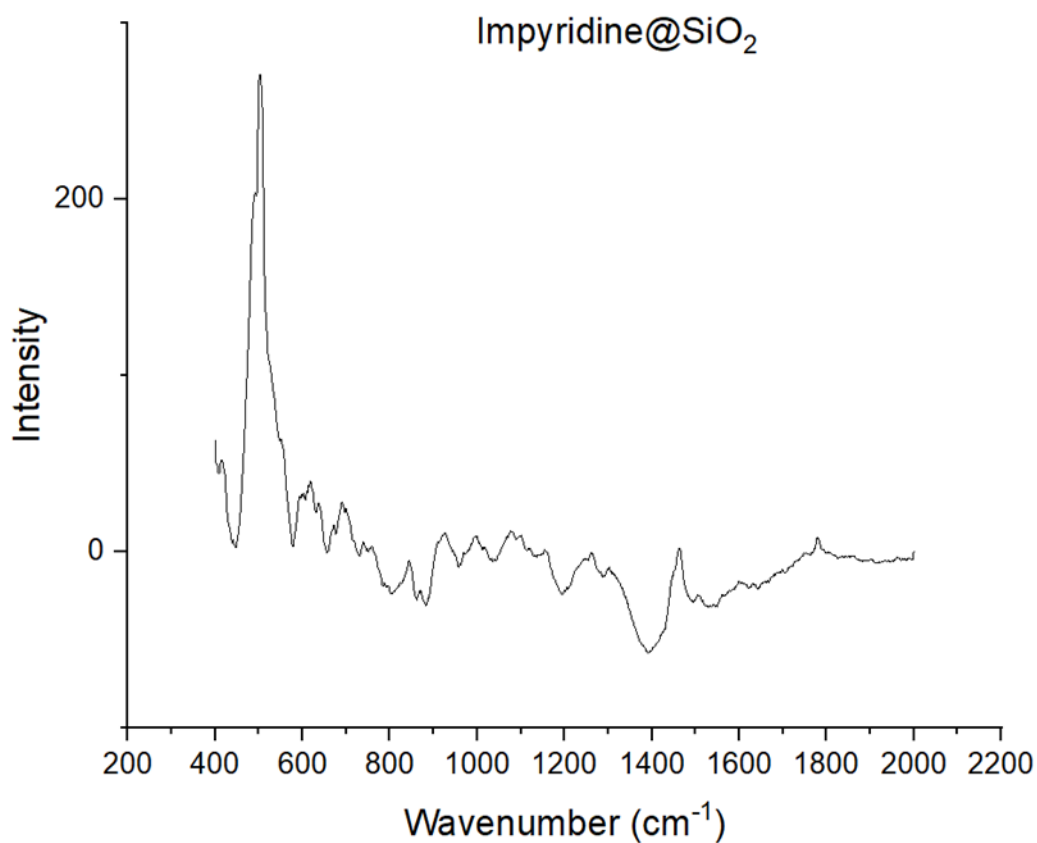
Φάσμα IR: Η φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου πραγματοποιήθηκε σε υπέρυθρο φασματογράφο Nicolet iSTM FT-IR. Τα φάσματα υπερύθρου καταγράφηκαν στην περιοχή των 4000-400cm⁻¹. Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή πελέτας με την βοήθεια KBr (σχήμα 35).



Σχήμα 35: Φάσμα FT-IR του υλικού Impyridine@SiO₂

Η κορυφή που εμφανίζεται στα 3400 cm⁻¹ οφείλεται στην τάση δεσμού O-H. Στην περιοχή 3000-2840 cm⁻¹ οι κορυφές που εμφανίζονται οφείλονται στην τάση δεσμού C-H των αλειφατικών ομάδων. Στην περιοχή 2900-2700 cm⁻¹ οι κορυφές που εμφανίζονται, αποδίδονται στην τάση δεσμού του αρωματικού C-H. Στην κορυφή 1660cm⁻¹ αποδίδεται η τάση δεσμού του C=N. Τέλος η ισχυρή κορυφή στα 1100 cm⁻¹ οφείλεται στην τάση δεσμού Si-O-Si και η κορυφή στα 750cm⁻¹ οφείλεται στην τάση δεσμού Si-OH [103].

Φάσμα RAMAN: Το τροποποιημένο υλικό Impyridine@SiO₂ μελετήθηκε επίσης μέσω φάσματος RAMAN. Το φαινόμενο Raman λαμβάνει χώρα όταν το φως εισέρχεται σε ένα μόριο και αλληλεπιδρά με την πυκνότητα ηλεκτρονίων του χημικού δεσμού προκαλώντας ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στο μόριο που οδηγεί σε δονήσεις και παραμόρφωση της μετατόπισης συχνότητας. Το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει το ηλεκτρόνιο σε μια εικονική κατάσταση. (Σχήμα 36)



Σχήμα 36: Φάσμα RAMAN του υλικού Impyridine@SiO₂

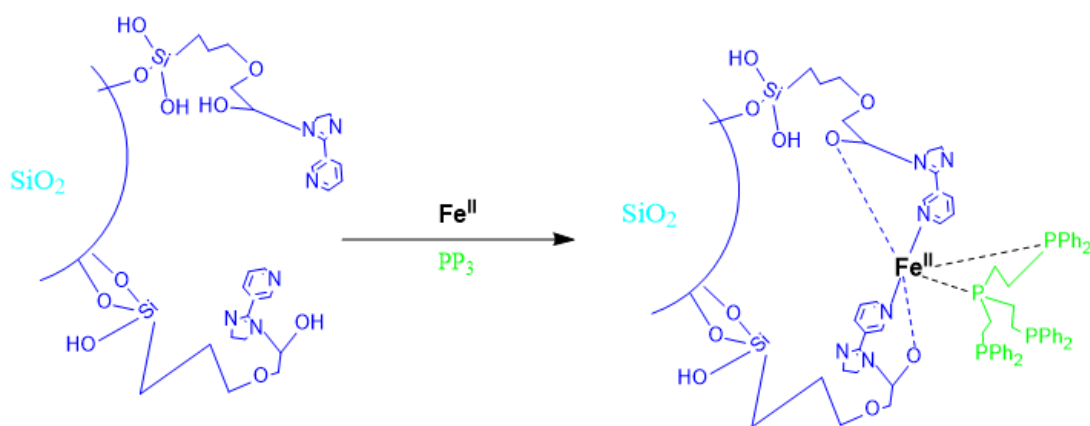
Η ισχυρή κορυφή που εμφανίζεται στα 500cm⁻¹ οφείλεται στον δεσμό Si-O-Si. Η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή 850 cm⁻¹ αντιστοιχεί στον δεσμό C-O-C. Η κορυφή στα 1050cm⁻¹ οφείλεται στον δεσμό Si-O-C. Στην συνέχεια, οι κορυφές στην περιοχή 1420-1460 cm⁻¹ αποκαλύπτουν την ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων. Τέλος η ύπαρξη μέτριων κορυφών στην περιοχή 1550-1610 cm⁻¹, σχετίζονται με την παρουσία αρωματικού ετερο-δακτυλίου [104].

Φαίνεται ξεκάθαρα πως το φάσμα RAMAN του Impyridine@SiO₂ έχει πιο έντονες και περισσότερες κορυφές από τα άλλα δύο φάσματα, που δείχνουν ότι υπάρχουν περισσότεροι αρωματικοί δακτύλιοι όπως θεωρητικά υπολογίζαμε.

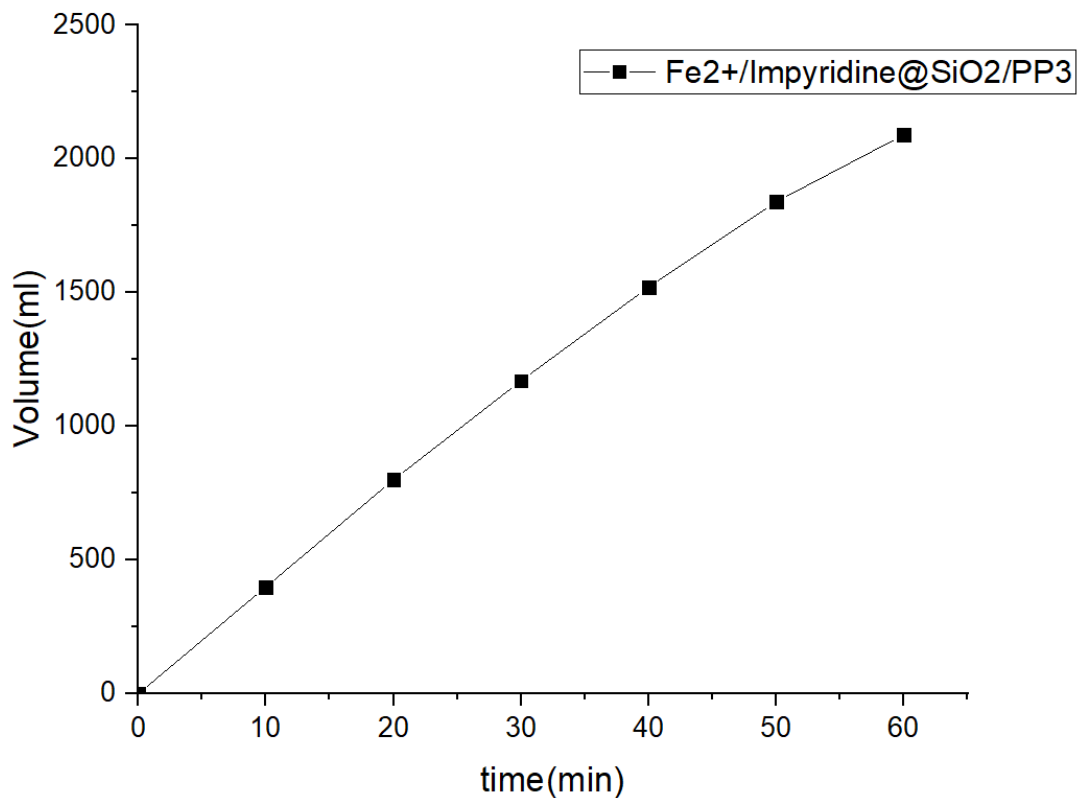
3.5.2 Καταλυτική μελέτη:

➤ **Πορεία καταλυτικής Αντίδρασης (σχήμα 37):**

1. Αρχικά προσθέτω τον διαλύτη PC (ανθρακικό προπυλένιο) 5ml και 2ml FA (φορμικό οξύ) για ανάδευση και μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80 °C το αφήνω για 30 min υπό ανάδευση.
2. Στην συνέχεια προσθέτω τον σίδηρο $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5mg (7,5 μmol) και το μίγμα αφήνεται για 15min υπό ανάδευση. (ελαφρύ κίτρινο)
3. Στο επόμενο βήμα προσθέτω το υλικό Impyridine@SiO_2 75 mg (15 μmol) και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 30 min. (πορτοκαλί)
4. Τέλος προσθέτω την φωσφίνη $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 5.5 mg (7.5 μmol) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης (κόκκινο καφέ) καθώς αρχίζουν να εκλύονται φυσαλίδες αερίων. Ο παραγόμενος όγκος αερίων μετράται σε ml όπως φαίνεται στο σχήμα 38.



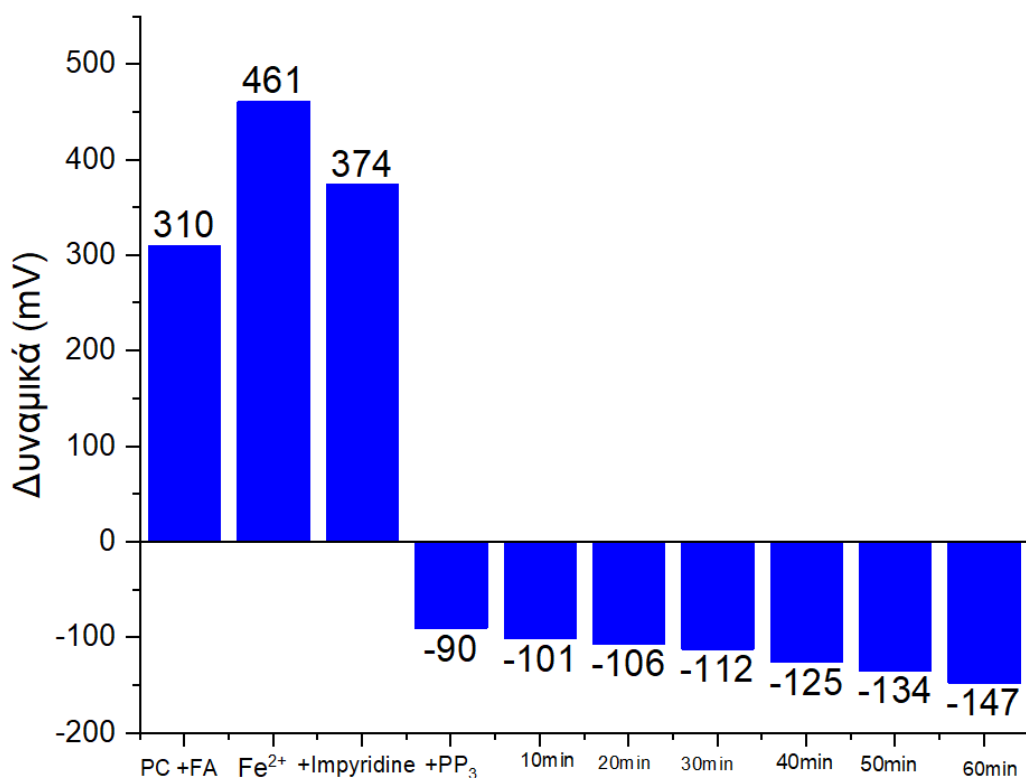
Σχήμα 37: Προτεινόμενη πορεία αντίδρασης αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{2+}/\text{Impyridine@SiO}_2/\text{PP}_3$ [1:2:1]



Σχήμα 38: Παραγόμενος όγκος αερίων [H₂+CO₂] για το καταλυτικό σύστημα Fe²⁺/ Impyridine@SiO₂/ PP₃ [1:2:1], με 2ml FA. TONs= 5997 και TOFs= 5126 h⁻¹.

➤ **3.5.3 Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E_n)**

- Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συνιστώσα στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού του καταλυτικού συστήματος, και τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 39).



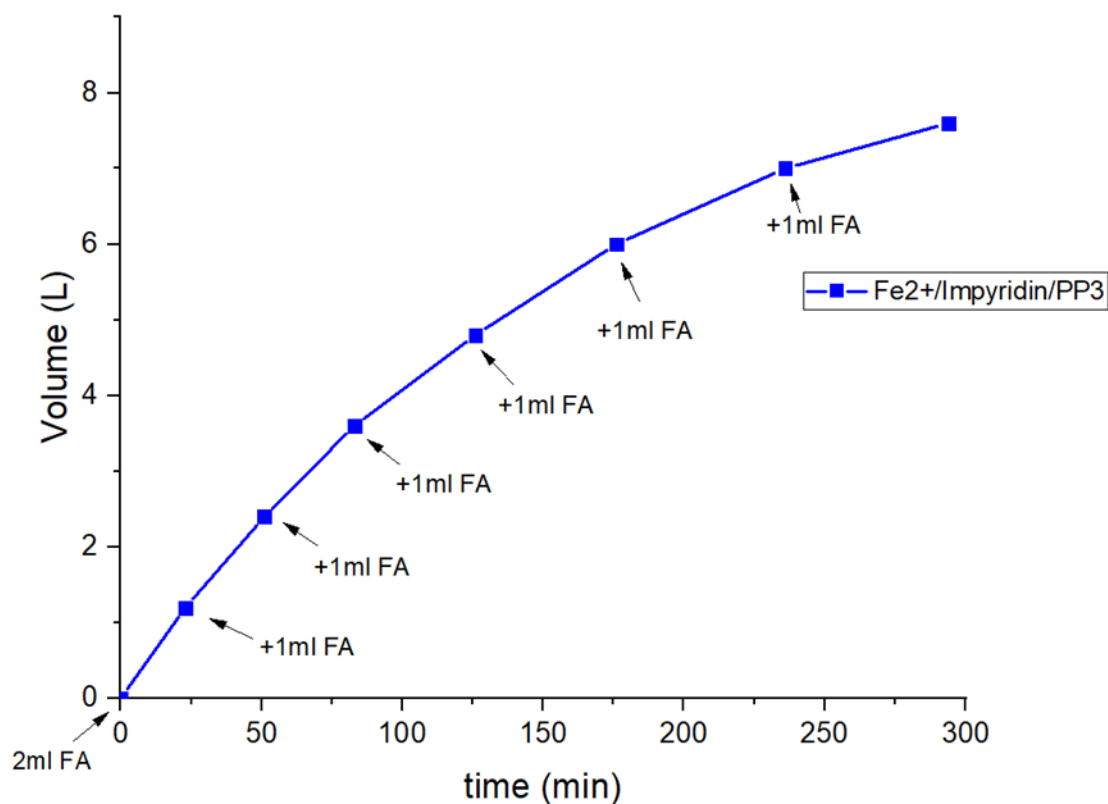
Σχήμα 39: Χαρτογράφηση δυναμικού διαλύματος της καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης του FA από τον καταλύτη Fe²⁺/Impyridine@SiO₂/PP₃ [1:2:1]

- Συνθήκες: Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες που περιγράφηκαν στην σελίδα 100.
- Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται το δυναμικό του διαλύματος του καταλυτικού συστήματος σε όλα τα στάδια της αντίδρασης. Όπως βλέπουμε παραπάνω μόλις προστίθεται το υλικό μας Impyridine@SiO₂ το δυναμικό πέφτει 87mV. Όταν όμως προστίθεται η φωσφίνη PP₃ βλέπουμε ότι το δυναμικό αποκτά αρνητικές τιμές και ξεκινάει η αντίδραση.
- **3.5.4 Σταθερότητα του καταλύτη:**

Για να μελετήσουμε τη σταθερότητα του καταλύτη, έγιναν πειράματα με συνεχόμενη προσθήκη φορμικού οξέος.

Αρχικά η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του FA έγινε όπως στην σελίδα 100. Όταν όμως καταναλώθηκε περίπου η μισή ποσότητα του FA δηλαδή 1ml παρέχοντας 1200ml αερίων προστέθηκε άλλο 1ml FA και αυτό συνεχίστηκε με καινούργιες προσθήκες FA κάθε φορά που παράγονταν 1200ml αερίων μέχρις ότου σταματήσει η αντίδραση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, το σύστημα περιέχει συνεχώς σταθερή ποσότητα FA,

δουλεύοντας υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι πιστεύουμε ότι παρέχει το μέγιστο της απόδοσής του, καθώς δεν επιβάλλουμε στον καταλύτη ακραίες αλλαγές pH.



Σχήμα 40: Καταλυτική απόδοση της αντίδρασης παραγωγής αερίων με συνεχόμενη προσθήκη FA.

Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον $[\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Impyridine@SiO}_2 : \text{PP}_3]$. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους $T = 80^\circ\text{C}$.

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η παραγωγή των αερίων $[\text{H}_2 + \text{CO}_2]$ σε λίτρα (L). Η παραγωγή ήταν 7,6L σε 294min. Αυτό σημαίνει πως τα $\text{TONs} = 20718$ και $\text{TOFs} = 4228 \text{ h}^{-1}$, από κατανάλωση 9ml FA. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής βρέθηκε ότι είναι 45 ml/min.

18^ο Πίνακας: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχόμενη προσθήκη του.		
Time (min)	V_{H₂+CO₂} (L)	V_{FA} (ml)
0	0	-
23	1,2	2
51	2,4	3
83	3,6	4
126	4,8	5
176	6	6
236	7	7
294	7,6	8

Συνθήκες αντίδρασης: Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων είναι 1:2:1 (7,5 μmol : 15 μmol : 7,5 μmol) για τον Fe^{II} : IPS :PP₃ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης στους T= 80 °C.

➤ **3.5.5 Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη:**

Ο καταλύτης εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του να επαναχρησιμοποιηθεί. Για το πείραμα αυτό ακολουθήθηκε η εξής πορεία:

1. Συλλέγουμε το ίζημα και το κάνουμε έκπλυση με 8 ml MeOH και κατόπιν το φυγοκεντρούμε. Μετά την φυγοκέντριση κρατάμε μόνο το ίζημα, που είναι το στερεό προς επαναχρησιμοποίηση.
2. Στην συνέχεια βάζουμε για ανάδευση 5ml PC+ 2ml FA για ανάδευση στους T= 80 °C για 30 min.
3. Μετά προσθέτουμε το ίζημα που συλλέξαμε (66 mg) και συνεχίζεται η ανάδευση για 30min επιπλέον χωρίς να προσθέσουμε επιπλέον Fe²⁺.
4. Τέλος προσθέτουμε και την PP₃ (5,2mg) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης, η οποία άρχισε μετά από 10min με την έκλυση αερίων.

Ο συνολικός όγκος αερίων που παρήχθησαν κατά την 2^η χρήση ήταν 0,2 L σε 1h, με TONs=545 και TOFs= 545 h⁻¹ και ο μέσος ρυθμός παραγωγής ήταν 4ml/min.

Για την μια αυτή επαναχρησιμοποίηση κάναμε κανονικοποίηση των παραγόμενων όγκων ως προς την χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη έναντι της μάζας του που χρησιμοποιήθηκε κατά την 1^η χρήση, για να εκτιμήσουμε τον όγκο αερίων που έπρεπε να παραχθεί. Έτσι, για

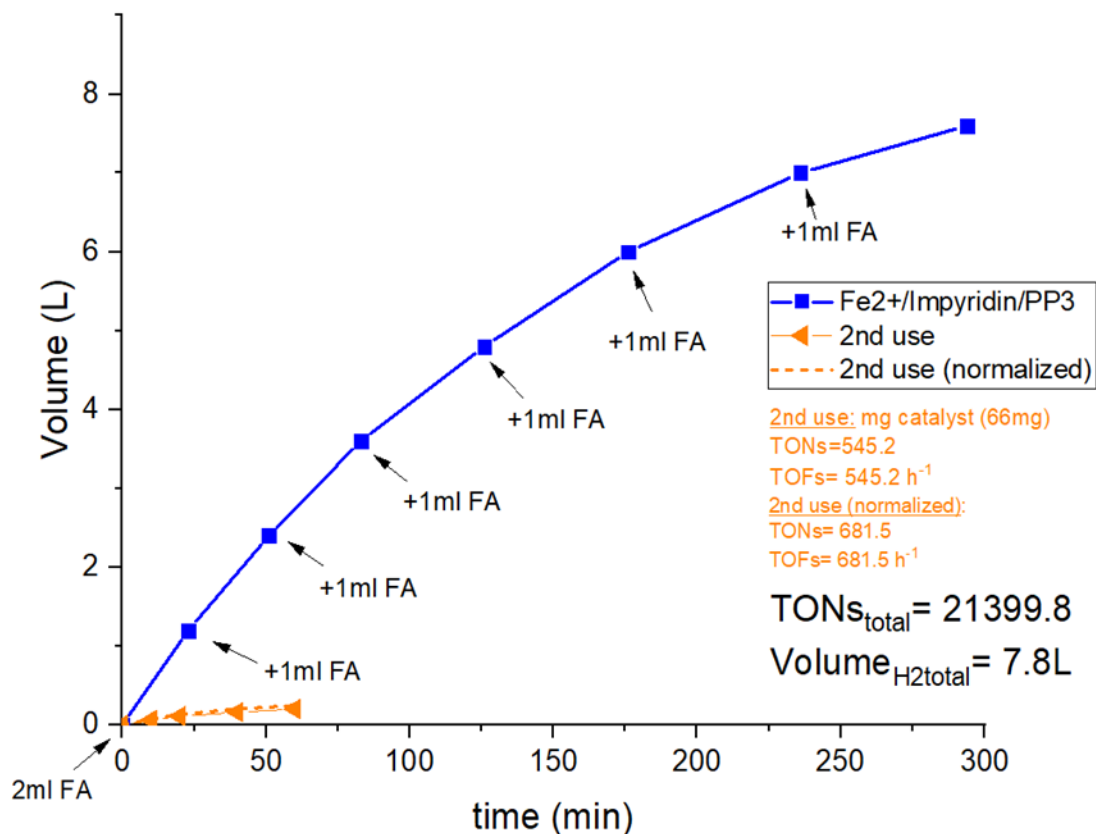
την κανονικοποίηση της δεύτερης χρήσης διαιρούμε την μάζα του καταλύτη της πρώτης χρήσης (82,6mg) ως προς αυτής της δεύτερης χρήσης (66mg), και το αποτέλεσμα το πολλαπλασιάζουμε με τον όγκο αερίων που έχουμε μετρήσει. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον παρακάτω πίνακα 20 και στο σχήμα 41.

Συνολικά σε όλες τις χρήσεις έχουμε TONs= 21399 και ο συνολικός όγκος αερίων είναι V=7,8L.

19^{ος} Πίνακας: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη Fe^{II}/Impyridine/PP₃				
1^η χρήση(82.6mg)		2^η χρήση(66mg)		
Time(min)	V_{H2+CO2}(L)	Time (min)	V_{H2+CO2} (L)	Κανονικοποίηση
0	0	0	0	0
23	1.20	10	0.06	0.075
51	2.40	20	0.11	0.138
83	3.60	40	0.16	0.200
126	4.80	60	0.20	0.250
176	6.00			
236	7.00			
294	7.60			

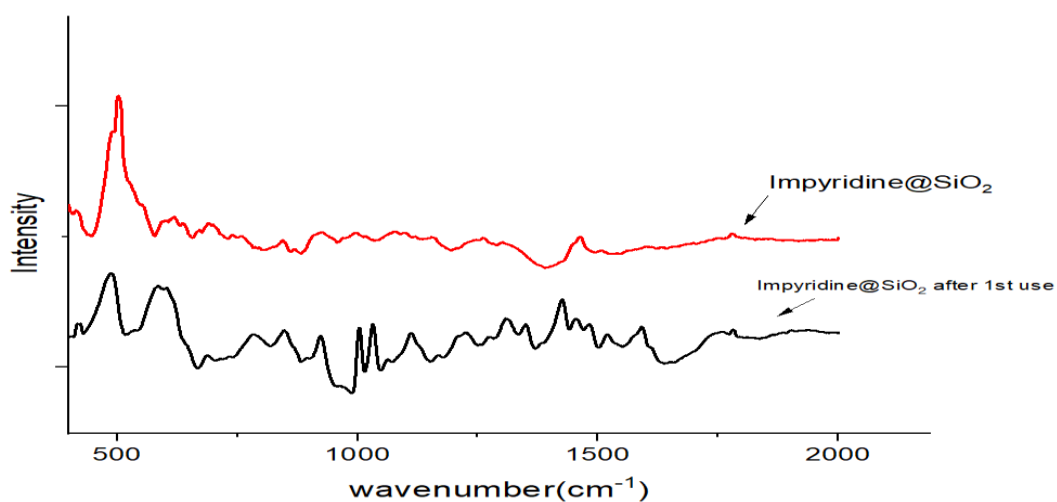
Συνθήκες αντίδρασης: Η μάζα του στερεού υλικού που ανακτάται όπως και του αρχικού Impyridine@SiO₂ μάζες των αντιδρώντων φαίνονται στον παραπάνω πίνακα. Οι μετρήσεις και στην επαναχρησιμοποίηση γίνονται ανά 10min. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους T=80 °C.

Στο σχήμα 41 η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στην 1^η χρήση. Η πορτοκαλί γραμμή αντιστοιχεί στην 2^η χρήση και η πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην κανονικοποίηση της 2^{ης} χρήσης.



Σχήμα 41: Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη $\text{Fe}^{2+}/\text{Impyridine}@/\text{SiO}_2/\text{PP}_3$ στην αφυδρογόνωση FA.

- Θέλοντας να εντοπίσουμε δομικές αλλαγές του υλικού $\text{Impyridine}@/\text{SiO}_2$ πριν και μετά την 1^η χρήση του, πήραμε κατάλληλα φάσματα RAMAN. Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνονται τα φάσματα πριν και μετά την 1^η χρήση του υλικού $\text{Impyridine}@/\text{SiO}_2$.



Σχήμα 42: Σύγκριση φασμάτων RAMAN για το υλικό $\text{Impyridine}@/\text{SiO}_2$ πριν και μετά την 1^η χρήση.

Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του Impyridine@SiO₂ μετά την 1^η χρήση και η κόκκινη γραμμή πριν την χρήση. Φαίνεται ξεκάθαρα πως μετά την χρήση του υπάρχει κορυφή στα 1100 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στον δεσμό P-C, δηλαδή δηλώνει την ενσωμάτωση της PP₃ στο σύστημα Fe²⁺/ Impyridine@SiO₂. Ακόμα μπορούμε να διακρίνουμε ότι ένας λόγος που δεν μπορεί να κάνει σωστά ανακύκλωση είναι ότι στο φάσμα πριν την χρήση υπάρχει έντονη κορυφή στα 500cm⁻¹, που αντιστοιχεί στον δεσμό Si-O-Si, δηλαδή στο υλικό υποστήριξης SiO₂. Στο φάσμα όμως μετά την 1^η χρήση η κορυφή αυτή είναι πολύ μικρή, υποδηλώνοντας πιθανή διάσπαση/ απόσπαση τμημάτων του αρχικού υλικού. Στο φάσμα μετά την 1^η χρήση φαίνεται επίσης μια ασθενής κορυφή στα 1580cm⁻¹ που οφείλεται στον δεσμό Fe-N και υποδηλώνει την ένταξη του Fe 2+ σε άτομο N- του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη.

➤ **3.6 Καταλυτική μελέτη του ομογενούς συστήματος Fe^{II} /Impyridine/ PP_3 (1:2:1):**

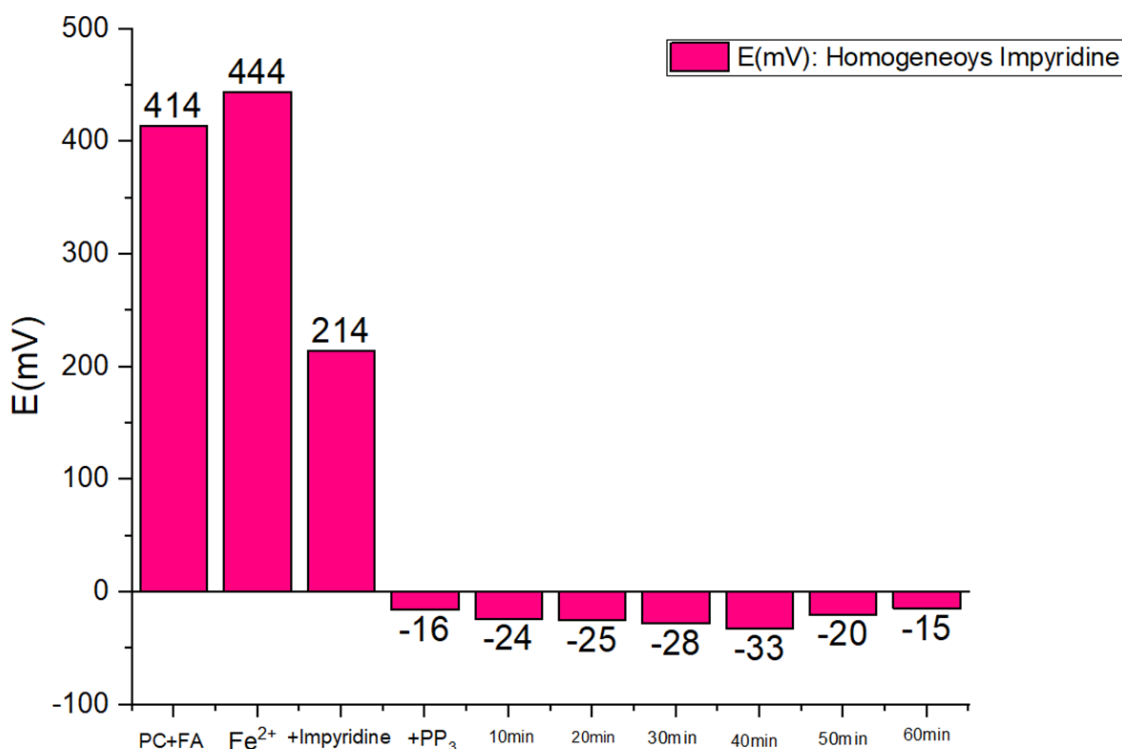
Θέλοντας να ελέγξουμε την δραστικότητα του ομογενούς συστήματος και για να έχουμε μια βάση σύγκρισης του ετερογενούς συστήματος που αναπτύξαμε, πραγματοποιήσαμε την παρακάτω καταλυτική αντίδραση.

➤ **Πορεία καταλυτικής Αντίδρασης:**

1. Αρχικά προσθέτω τον διαλύτη PC (ανθρακικό προπυλένιο) 5ml και 2ml FA (φορμικό οξύ) για ανάδευση και μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 80 °C το αφήνω για 30 min υπό ανάδευση.
2. Στην συνέχεια προσθέτω τον σίδηρο $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5mg (7,5 μmol) και το μίγμα αφήνεται για 15min υπό ανάδευση. (ελαφρύ κίτρινο)
3. Στο επόμενο βήμα προσθέτω το Impyridine 2.3 mg (15 μmol) και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 30 min. (κίτρινο)
4. Τέλος προσθέτω την φωσφίνη $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ 5.5 mg (7.5 μmol) που σηματοδοτεί την αρχή της αντίδρασης (πορτοκαλί) καθώς αρχίζουν να εκλύονται φυσαλίδες αερίων.

➤ **3.6.1 Μελέτη δυναμικού διαλύματος (E_h):**

- Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συνιστώσα στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος του καταλυτικού συστήματος, και τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 43).



Σχήμα 43: Χαρτογράφηση του δυναμικού διαλύματος (E_h) του ομογενούς συστήματος Impyridine.

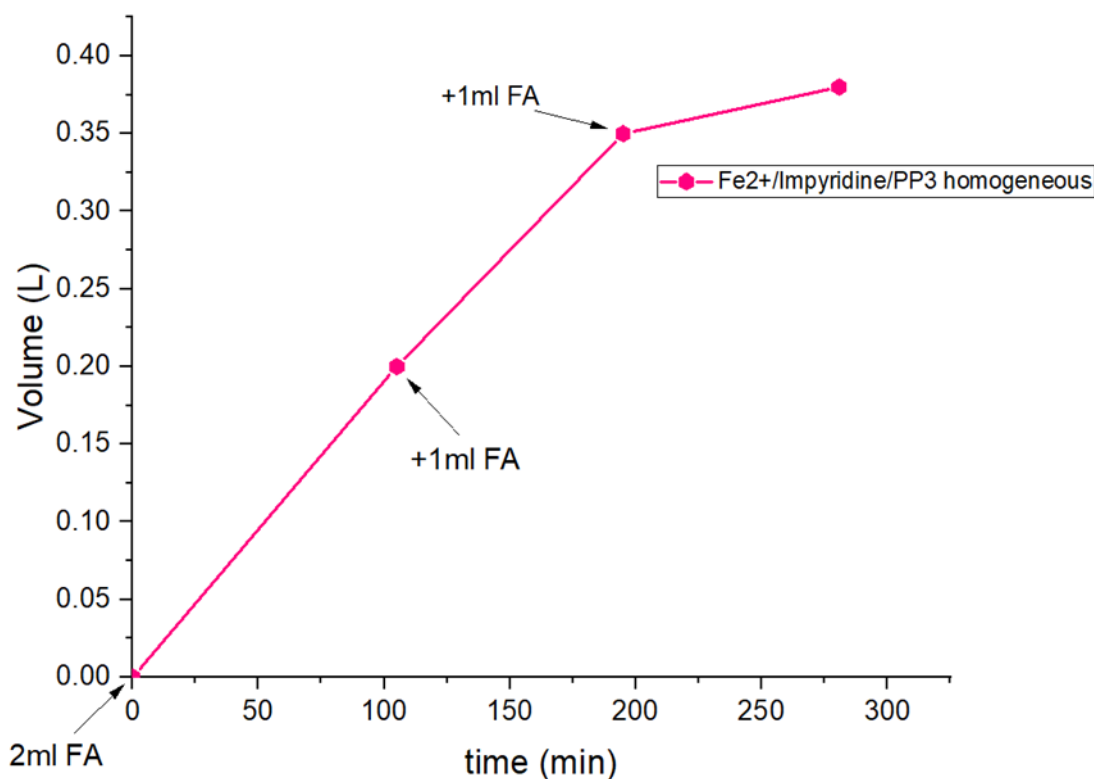
Συνθήκες: Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες μιας κανονικής καταλυτικής αντίδρασης.

- Το παραπάνω σχήμα απεικονίζει το δυναμικό του διαλύματος του ομογενούς συστήματος Impyridine. Όπως φαίνεται παραπάνω, όταν προσθέσουμε την PP_3 , το δυναμικό αποκτά αρνητικές τιμές και έτσι η αντίδραση της κατάλυσης ξεκινά.

➤ 3.6.2 Σταθερότητα του καταλύτη:

Εξετάστηκε επίσης η σταθερότητα του καταλύτη με πειράματα συνεχόμενης προσθήκης φορμικού οξέος.

Αρχικά η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του FA έγινε όπως στην σελίδα 108. Όταν όμως καταναλώθηκε περίπου η μισή ποσότητα του FA δηλαδή 1ml παρέχοντας 200ml αερίων προστέθηκε άλλο 1ml FA και αυτό συνεχίστηκε με καινούργιες προσθήκες FA κάθε φορά που παράγονταν ~200ml αερίων μέχρις ότου σταματήσει η αντίδραση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, το σύστημα περιέχει συνεχώς σταθερή ποσότητα FA, δουλεύοντας υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι πιστεύουμε ότι παρέχει το μέγιστο της απόδοσής το, καθώς δεν επιβάλλουμε στον καταλύτη ακραίες αλλαγές pH.



Σχήμα 44: Καταλυτική απόδοση της αντίδρασης αφυδρογόνωσης με συνεχόμενη προσθήκη FA.

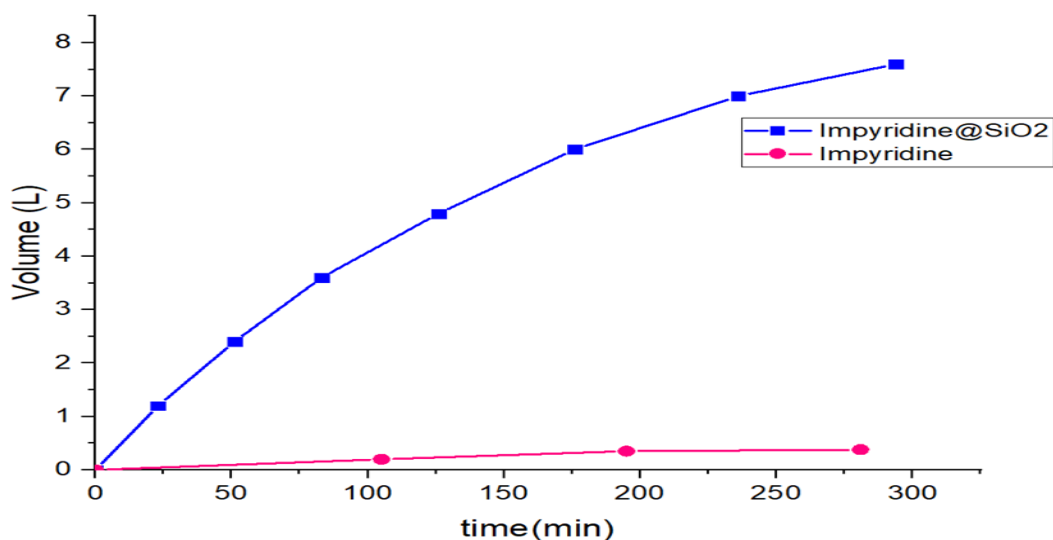
Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η παραγωγή των αερίων σε λίτρα (L). Η παραγωγή ήταν 0.38L σε 281min. Αυτό σημαίνει πως τα TONs= 138 και TOFs=29 h⁻¹, από κατανάλωση 4ml FA.. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής βρέθηκε ότι είναι 2 ml/min.

20^{ος} Πίνακας: Ρυθμός παραγωγής αερίων H₂+CO₂		
Time (min)	V_{H2+CO2} (L)	V_{FA} (ml)
0	0	-
105	0.2	2 (+1ml FA)
195	0.35	3 (+1ml FA)
281	0.38	4

➤ **3.7 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας του ετερογενούς συστήματος Impryridine@SiO₂ με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα με Impryridine:**

Το ομογενές καταλυτικό σύστημα με Impryridine είναι πρακτικά ανενεργό με TOFs= 29 h⁻¹. Σε αντίθεση το ετερογενές σύστημα, το οποίο θεωρητικά θα έπρεπε να μην λειτουργεί τόσο καλά όσο το αντίστοιχο ομογενές του, είναι αρκετά πιο δραστικό από το ομογενές του, με TOFs= 4228 h⁻¹.

Όλα αυτά δείχνουν πως το ετερογενές σύστημα είναι καλύτερο από το ομογενές και βλέπουμε τις ευεργετικές ιδιότητες την ακινητοποίησης Impryridine πάνω στην σίλικα. Επίσης στις ίδιες συνθήκες το ετερογενές σύστημά μας παράγει 7,6L αερίων με TONs= 20718 και TOFs=4228 h⁻¹ και το ομογενές παράγει 0.38L με TONs= 138 και TOFs=29 h⁻¹ (σχήμα 45).



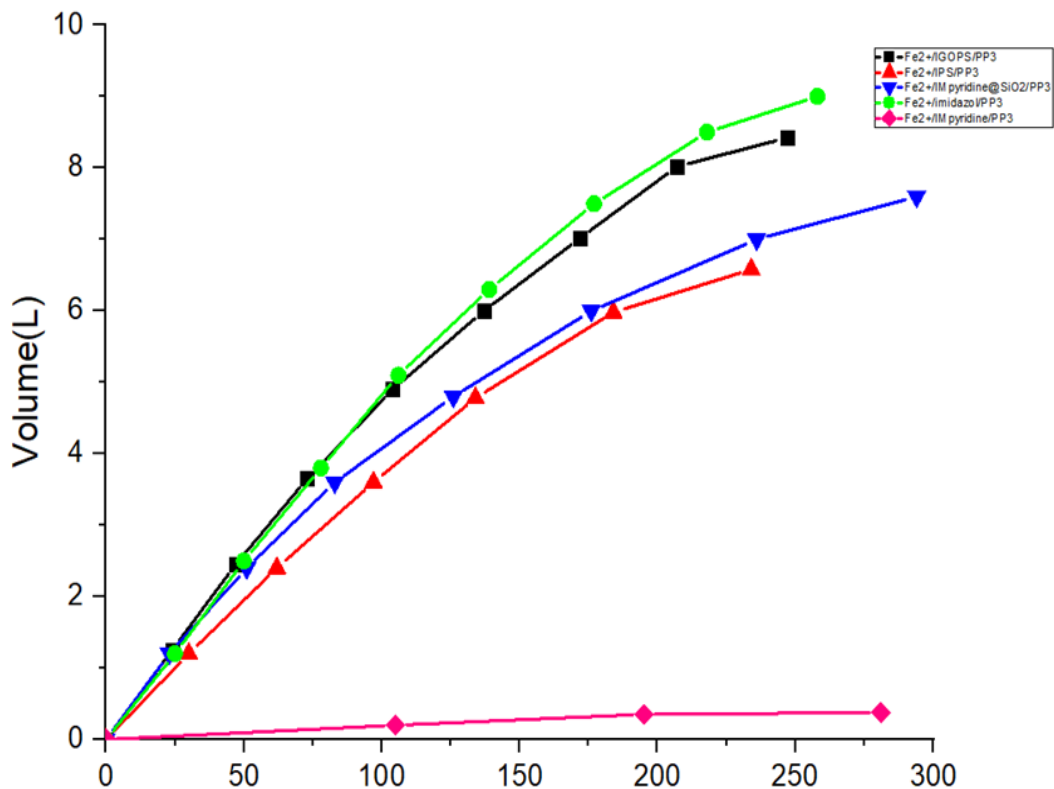
Σχήμα 45: Σύγκριση της καταλυτικής απόδοσης του ετερογενούς συστήματος Impyridine@SiO₂ με το αντίστοιχο ομογενές του, στην αφυδρογόνωση FA.

→ **3.8 Σύγκριση μεταξύ όλων των καταλυτικών συστημάτων:**

- ❖ Μεταξύ των δύο ομογενών καταλυτών καλύτερος είναι αυτός με το μιδαζόλιο αφού στις ίδιες καταλυτικές συνθήκες κατάφερε να παράξει περισσότερα λίτρα υδρογόνου από όλα τα καταλυτικά συστήματα που δοκιμάστηκαν στο εργαστήριο.
- ❖ Μεταξύ των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων καλύτερης είναι αυτός με το IGOPS αφού τα TOFs= 5571 h⁻¹.

21^{ος} Πίνακας: Σύγκριση όλων των καταλυτικών συστημάτων.					
Καταλύτες	V _{H₂+CO₂} (L)	TONs	TOFs (h ⁻¹)	V _{FA} (ml)	Rate(ml/min)
Fe ²⁺ /IGOPS/PP ₃	8.42	22953	5571	9	52
Fe ²⁺ /IPS/PP ₃	6.58	17938	4599	7	40
Fe ²⁺ /IMpyridine@SiO ₂ /PP ₃	7.60	20718	4228	8	45
Fe ²⁺ /imidazole/PP ₃	9.00	24535	5705	9	55
Fe ²⁺ /IMpyridine/PP ₃	0.38	138	29	4	2

- ❖ Στο σχήμα 46 απεικονίζονται όλα τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα 21.



Σχήμα 46: Σύγκριση όλων των καταλυτικών συστημάτων μεταξύ τους στην αφυδρογόνωση FA μετά από συνεχόμενη προσθήκη του

- Στην εισαγωγή αναφέρθηκαν κάτι τύποι, οι οποίοι εκφράζουν την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (n_{cat}) και τον χρόνο ζωής ενός καταλύτη ($d_{service}$) για μια κυψέλη καυσίμου με απόδοση 58%.
- Έτσι για τους δικούς μας καταλύτες έχουμε:

22^{ος} Πίνακας: Κατάλληλη ποσότητα και χρόνος ζωής καταλύτη για κυψέλη καυσίμου με απόδοση 58%.		
Καταλύτης	n_{cat} (mmol/kW h ⁻¹)	$d_{service}$ (h ⁻¹)
Fe ²⁺ /IGOPS/PP ₃	2.57×10^{-4}	0.0143×10^5
Fe ²⁺ /IPS/PP ₃	3.11×10^{-4}	0.017×10^5
Fe ²⁺ /IMpyridine@SiO ₂ /PP ₃	3.38×10^{-4}	0.018×10^5
Fe ²⁺ /imidazole/PP ₃	2.51×10^{-4}	0.0142×10^5
Fe ²⁺ /IMpyridine/PP ₃	0.0103	0.345×10^5

- Ο παραπάνω πίνακας 22 μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι καταλύτες με το ιμιδαζόλιο και το IGOPS είναι οι καλύτεροι για να μπορεί να λειτουργήσει η

συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου, αφού με πολύ λιγότερες ποσότητες, η κυψέλη καυσίμου έχει την επιθυμητή απόδοση.

- Επίσης επαναφέρουμε εδώ αποδοτικούς καταλύτες που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή της παρούσας μελέτης για άμεση σύγκριση με τα μελετούμενα εδώ καταλυτικά συστήματα .
- Από τους ομογενείς με μη ευγενή μέταλλα μετάπτωσης το καλύτερο σύστημα είναι με $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ο οποίος έχει TONs = 8117 σε 3h και μηδενική παραγωγή CO. Το ιμιδαζόλιο όμως έχει TONs= 24535 σε περίπου 4h. Όμως το σύστημα με ευγενές μέταλλο $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}/\text{DMF}$ παρέχει TONs= 1.000.000 σε 45 μέρες που δείχνει ότι είναι πολύ σταθερό.
- Από τους ετερογενείς καταλύτες αναφέρθηκε ο $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{pyridylimidazoline})(\text{H}_2\text{O})]@\text{SiO}_2$ ο οποίος έχει πετύχει TOFs= 11830 h^{-1} και είναι αναλόγος με τον $\text{Irpyridine}@\text{SiO}_2$ του εργαστηρίου μας που έχει πετύχει TOFs= 4228 h^{-1} . Η τρομερή διαφορά τους είναι ότι το ένα έχει ευγενές μέταλλο (Ir) μαζί με τον υποκαταστάτη Cr^* , ενώ του εργαστηρίου μας έχει μη ευγενές μέταλλο (Fe) και υποκαταστάτη μια φωσφίνη PP_3 .
- Τα άλλα δύο ετερογενή συστήματα που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή με μέταλλο το Fe, $\text{Fe}/\text{RPPH}_2@\text{SiO}_2$ και $\text{Fe}/\text{PP}_3@\text{SiO}_2$ που αναπτύχθηκαν επίσης από την ομάδα μας [96], είναι λίγο καλύτερα από όλα τα καταλυτικά συστήματα που αναφέρθηκαν στο πειραματικό μέρος, αφού μπορούν να κάνουν μέχρι 4 ανακυκλώσεις ενώ τα δικά μας μέχρι 2. Αλλά και εδώ εντοπίζονται διαφορές, όπως το γεγονός ότι τα παρόντα συστήματα δουλεύουν με μικρότερες ποσότητες σιδήρου και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες . Τα TOFs του καταλύτη $\text{Fe}/\text{RPPH}_2@\text{SiO}_2$ είναι TOFs= 6396 h^{-1} και του $\text{Fe}/\text{PP}_3@\text{SiO}_2$ είναι TOFs= 7600 h^{-1} έναντι του IGOPS που είναι TOFs= 5571 h^{-1} .

4. Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική , αναπτύχθηκαν νέοι αποδοτικοί υποστηριγμένοι μοριακοί καταλύτες σιδήρου , μέσω υγρής χημείας για τη παραγωγή H_2 , από Μυρμηκικό οξύ (FA, $HCOOH$), υπόστρωμα το οποίο είναι φθινό, εύκολα διαθέσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον.

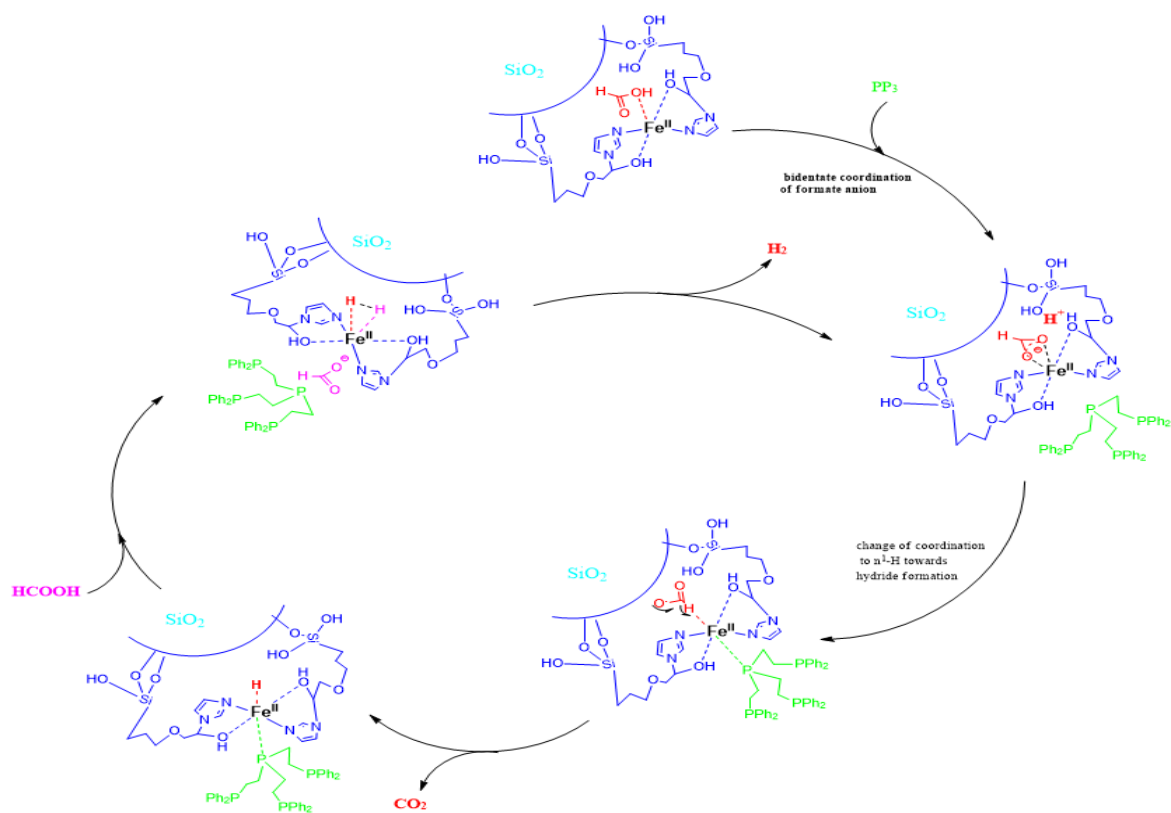
Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν και τα αντίστοιχα ομογενή συστήματα για λόγους άμεσης σύγκρισης Τα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής συνοψίζονται παρακάτω:

1) Παραγωγή H_2 από $HCOOH$ μέσω του ετερογενούς καταλύτη $Fe^{2+}/IGOPS/PP_3$

Το εν λόγω σύστημα περιείχε σύμπλοκο σιδήρου το οποίο έφερε ιμιδαζολικό υποκαταστάτη, είναι ακινητοποιημένος πάνω στην επιφάνεια της σίλικας και αξιολογήθηκε για τη παραγωγή H_2 , μέσω διάσπασης του FA. Η λειτουργία του απαιτεί την προσθήκη PP_3 . Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα, εφόσον δεν ανιχνεύθηκε CO , αλλά μόνο H_2 και CO_2 σε αναλογία 1/1. Εμφάνισε υψηλό όγκο παραγόμενων αερίων 8,42 L και $TOFs = 5571 h^{-1}$ με ρυθμό παραγωγής 52ml/min.

Επιπρόσθετα κατάφερε να επαναχρησιμοποιηθεί για ακόμα 2 φορές με έναν τελικό όγκο αερίων 9,82L.

Στο σχήμα 47 φαίνεται ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για την παραπάνω αντίδραση.



Σχήμα 47: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης FA για το σύστημα $Fe^{2+}/IGOPS/PP_3$

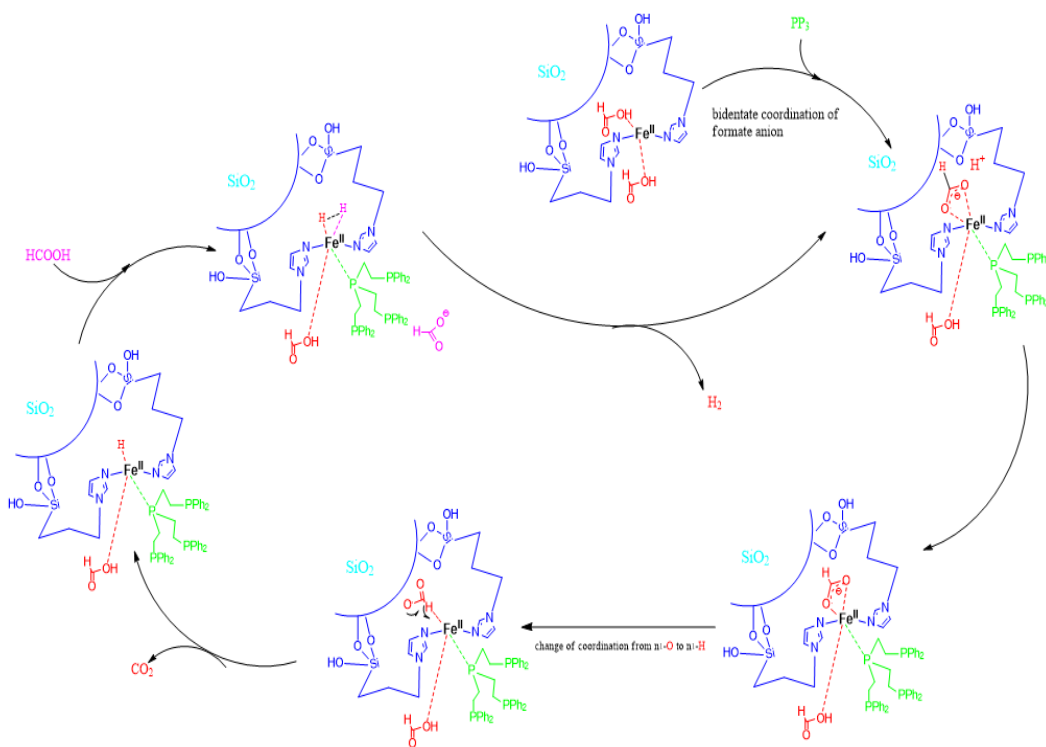
➤ **Στάδια του παραπάνω προτεινόμενου μηχανισμού:**

1. Στο πρώτο στάδιο έχουμε την ένταξη του φορμικού οξέος στο μέταλλο, πιθανότατα μέσω του υδροξελικού -O.
2. Στην συνέχεια η αποπρωτονίωση του φορμικού οξέος οδηγεί στην χηλική ένταξή του.
3. Στο τρίτο στάδιο γίνεται η ένταξη της φωσφίνης, που πιθανότατα σηματοδοτεί τη β- απόσπαση H από το μυρμικικό ανιόν. (αργό καθοριστικό στάδιο, σημαντικό για την κατάλυση).
4. Στην συνέχεια αποβάλλεται CO₂ μέσω του σχηματισμού υδριδίου.
5. Στο τέλος γίνεται η πρωτονίωση του ενδιάμεσου από άλλο μόριο FA και οδηγεί στην παραγωγή του H₂ και στην χηλική ένταξη του ανιόντος.

2) Παραγωγή H₂ από HCOOH μέσω του ετερογενούς καταλύτη Fe²⁺/IPS/PP₃

Το εν λόγω σύστημα είναι ίδιας φιλοσοφίας με το IGOPS αλλά ήταν αποτέλεσμα διαφορετικής σύνθεσης και έτσι ο ακινητοποιημένος υποκαταστάτης δεν έχει ομάδες -OH. Παρόλο εμφανίσε έναν όγκο αερίων ίσο με 6,58L και TOFs= 4600 h⁻¹ , με ρυθμό παραγωγής 40ml/min, που είναι λιγότερο από το παραπάνω σύστημα , στις ανακυκλώσεις του ήταν καλύτερο με έναν τελικό όγκο παραγωγής αερίων 9,09L.

Στο σχήμα 48 φαίνεται ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για την παραπάνω αντίδραση.



Σχήμα 48: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης FA από το σύστημα Fe²⁺/IPS/PP₃

➤ Στάδια του παραπάνω προτεινόμενου μηχανισμού: Τα στάδια του καταλυτικού κύκλου είναι τα ίδια με του καταλυτικού κύκλου του IGOPS.

1. Στο πρώτο στάδιο έχουμε την ένταξη του φορμικού οξέος στο μέταλλο, πιθανότατα μέσω του υδροξειλικού -O.
2. Στην συνέχεια η αποπρωτονίωση του φορμικού οξέος οδηγεί στην χηλική ένταξή του.
3. Στο τρίτο στάδιο αναμένεται η ένταξη της φωσφίνης, που πιθανότατα σηματοδοτεί τη β- απόσπαση H από το μυρμικικό ανιόν. (αργό στάδιο, σημαντικό για την κατάλυση).
4. Στην συνέχεια αποβάλλεται CO₂ μέσω του σχηματισμού υδριδίου.
5. Στο τέλος γίνεται η πρωτονίωση του ενδιαμέσου από άλλο μόριο FA και οδηγεί στην παραγωγή του H₂ και στην χηλική ένταξη του φορμικού ανιόντος.

3) Παραγωγή H₂ από το HCOOH μέσω του ετερογενούς καταλύτη Fe²⁺ /Impyridine@SiO₂/ PP₃

Το συγκεκριμένο σύστημα συντέθηκε κατά αναλογία του IGOPS και παρείχε τον υποκαταστάτη Impyridine ακινητοποιημένο σε σίλικα. Εμφάνισε όγκο παραγόμενων αερίων 7,6L με TOFs= 4228.2 h⁻¹ και ρυθμό παραγωγής 45 ml/min. Το εν λόγω σύστημα κατάφερε να επαναχρησιμοποιηθεί μία φορά με τελικό όγκο 7,8L. Συγκριτικά είναι λιγότερο αποδοτικό από τα παραπάνω δύο ετερογενή συστήματα που περιέχουν απλούστερους και φθηνότερους ακινητοποιημένους υποκαταστάτες.

4) Παραγωγή H₂ από το HCOOH του ομογενούς καταλύτη Fe²⁺ /imidazole/PP₃

Το σύστημα ιμιδαζολίου και θεωρητικά και πρακτικά είναι καλύτερο από τα αντίστοιχα ετερογενή συστήματα. Έχει πετύχει έναν συνολικό όγκο αερίων 9L, TOFs= 5705.81 h⁻¹ και ρυθμό παραγωγής 55ml/min. Μεγάλο μειονέκτημα που έχουν όλα τα ομογενή συστήματα και κατ' επέκταση το συγκεκριμένο, είναι ότι δεν μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

5) Παραγωγή H₂ από το HCOOH του ομογενούς καταλύτη Fe²⁺ /Impyridine /PP₃

Αυτό το ομογενές σύστημα δουλεύει οριακά και ο όγκος των αερίων που παράγει είναι 0,38L , TOFs= 30h⁻¹ και ρυθμό παραγωγής 2ml/min. Το σύστημα αυτό έχει πολύ χαμηλότερη απόδοση από όλα τα παραπάνω και από το αντίστοιχο ετερογενές και μόνο με ενίσχυση, δηλαδή προσθήκη επιπρόσθετων αντιδραστηρίων μπορεί να βελτιωθεί. Είναι ένα σύστημα όμως που δείχνει τις ευεργετικές ιδιότητες της ακινητοποίησης, αφού το αντίστοιχο ετερογενές λειτουργεί πάρα πολύ καλά. Σε κάθε περίπτωση περαιτέρω έρευνα απαιτείται ώστε να διαλευκανθεί αυτό το φαινόμενο.

5 Βιβλιογραφία

- [1] W. L. Jolly, B. A. Schreiber, A. Augustyn, Y. Chauhan, A. Gaur, **hydrogen/ Properties, Uses and Facts**, ©2022 Encyclopædia Britannica, Inc.
- [2] K. H. Nguyen, M. Kakinakab, **Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis**, Volume 132, March 2019, Pages 1049-1057.
- [3] Jason Graetz, **New approaches to hydrogen storage**, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 73–82 | 73.
- [4] Marc A. Rosen, Seama Koochi-Fayegh, **The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems**, Energy, Ecology and Environment volume 1, pages10–29 (2016).
- [5] M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, and H. Yamashita, **Investigation of Pd nanoparticles supported on zeolites for hydrogen production from formic acid dehydrogenation**, Catal. Sci. Technol. 5, 364–371.
- [6] K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki, H. Yamashita, **Palladium copper chromium ternary nanoparticles constructed in situ within a basic resin: enhanced activity in the dehydrogenation of formic acid**, ChemCatChem 9, 3456–3462.
- [7] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, **Efficient catalytic decomposition of formic acid for the selective generation of H₂ and H/D exchange with a water-soluble rhodium complex in aqueous solution**, ChemSusChem 1, 827–834.
- [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] J. Eppinger, K.W. Huang, **Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier**, ACS Energy Lett. 2017, 2, 188–195.
- [11] Σ. Αγγελή, **Παραγωγή υδρογόνου μέσω εντατικοποιημένων διεργασιών ατμοαναμόρφωσης μεθανίου: ανάπτυξη καταλυτών και διερεύνηση μηχανισμού**, Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, 2016.
- [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] M. Hirscher, **Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage**, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2010.
- [18] L. Schlapbach, A. Züttel, **Hydrogen storage for mobile applications**, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [19] A. Züttel, **Hydrogen storage methods**, *Naturwissenschaften* 91 (2004) 157–172.
- [20] A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret, G. Laurenczy, **Hydrogen storage: beyond conventional methods**, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8735–8751.
- [21] O. B. Inal, C. Deniz, **Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis**, O.B. Inal, C. Deniz / *Journal of Cleaner Production* 265 (2020) 121734.
- [22] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-a-hydrogen-fuel-cell>.
- [23] M. Grasmann, G. Laurenczy, **Formic acid as a hydrogen source—recent developments and future trends**, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8171–8181.
- [24] J. Joo, **Breakthroughs in hydrogen storage- formic acid as a sustainable storage material for hydrogen**, *ChemSusChem* 1 (2008) 805–808.
- [25] R. Williams, R.S. Crandall, A. Bloom, **Use of Carbon Dioxide in Energy Storage**, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 381–383.
- [26] 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.
- [27] J. Eppinger, K.-W. Huang, **Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier**, *ACS Energy Letters* 2 (2016) 188–195.
- [28] J. Alazemi, J. Andrews, **Automotive hydrogen fuelling stations: An international review**, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 48 (2015) 483–499.
- [29] 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.* 2016, 45, 3954–3988.
- [30] T. C. Johnson, D.J. Morris, M. Wills, **Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts**, *Chem. Soc. Rev.* 39(2010) 81.
- [31] <https://www.products.pcc.eu/en/blog/what-are-the-properties-and-applications-of-formic-acid/>.

- [32] <https://www.toppr.com/guides/chemistry/acids-bases-and-salts/formic-acid/>.
- [33] https://www.cs.mcgill.ca/~rwest/wikispeedia/wpcd/wp/f/Formic_acid.htm.
- [34] D. Kare, **Formic Acid: Learn its chemical Formula, Structure, Properties & Applications**, testbook, Aug 4, 2022.
- [35] Chemical Properties of Formic acid (CAS 64-18-6), Chemeo , high quality chemical properties.
- [36] JUKKA HIETALA, ANTTI VUORI, PEKKA JOHNSON, ILKKA POLLARI, WERNER REUTEMANN, HEINZ KIECZKA, **Formic acid**, ULLMAN'S , ENVYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY.
- [37] P. Huhtanen, (2007) *Animal*, 1, 758–770.
- [38] J. Raa, (1982) *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 16 (4), 383–419.
- [39] G. Laurency, (2014) *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25 (12), 2157–2163.
- [40] N.V Rees and R.G. Compton, (2011) *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (10), 2095–2100.
- [41] W. Supronowicz, (2015) *Green Chemistry*, 17 (5), 2904–2911.
- [42] I. Szatmari, (2015) *Catalysis Today*, 247, 14–19.
- [43] K. Abiraj, (2006) *J. Chem. Res*, 8, 534–535.
- [44] 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.
- [45] K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurency, **Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols**, *Chem. Rev.* 118 (2018) 372-433.
- [46] B. Zaidman, H. Wiener, Y. Sasson, **Formate Salts as Chemical Carriers in Hydrogen Storage and Transportation**, *Int. J. Hydrogen Energy* 11 (1986) 341–347.
- [47] J. J. Baschuk, X. Li, **Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells**, *Int. J. Energy Res.* 25 (2001) 695-713.
- [48] 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.

- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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. Tetraruthenium Dodecacarbonyl Tetrahydride as an Active Intermediate**, *ChemSusChem* 4 (2011) 1241-1248.
- [54] M. Iguchi, Y. Himeda, Y. Manaka, K. Matsuoka, H. Kawanami, **Simple continuous highpressure hydrogen production and separation system from formic acid under mild temperatures**, *ChemCatChem* 8 (2016) 886-890.
- [55] R. S. Coffey, *Chem. Commun.*, 1967, 923–924.
- [56] S. H. Strauss, K. H. Whitmire and D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, 1979, 174, C59–C62.
- [57] R. S. Paonessa and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3529–3530.
- [58] R. B. King and N. K. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 237, 65–69.
- [59] J. H. Shin, D. G. Churchill and G. Parkin, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 642, 9–15.
- [60] Y. Gao, J. Kuncheria, G. P. A. Yap and R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, 1998, 2365–2366.
- [61] Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt and G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3212–3217.
- [62] B. Loges, A. Boddien, H. Junge and M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 3962–3965.
- [63] A. Boddien, B. Loges, H. Junge and M. Beller, *ChemSusChem*, 2008, 1, 751–758.
- [64] H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali and M. Beller, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 1603–1606.
- [65] M. E. M. Berger, D. Assenbaum, N. Taccardi, E. Spiecker and P. Wasserscheid, *Green Chem.*, 2011, 13, 1411–1415.

- [66] G. Manca, I. Mellone, F. Bertini, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, A. Ienco and L. Gonsalvi, *Organometallics*, 2013, 32, 7053–7064.
- [67] S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1496–1497.
- [68] S. Oldenhof, B. de Bruin, M. Lutz, J. I. van der Vlugt and J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.*, **Dehydrogenation of formic acid by Ir–bisMETAMORPhos complexes: experimental and computational insight into the role of a cooperative ligand**, *Chem. Sci.*, 2014.
- [69] R.S. Coffey, **The Decomposition of Formic Acid Catalysed by Soluble Metal Complexes**, *Chem. Commun.* 1967, 923b–924.
- [70] 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.
- [71] C. Fellay, P.J. Dyson, G. Laurency, **A Viable Hydrogen- Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3966–3968.
- [72] 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.
- [73] C. Fink, G. Laurency, **CO₂ as a Hydrogen Vector – Transition Metal Diamine Catalysts for Selective HCOOH Dehydrogenation**, *Dalton Trans.* 46 (2017) 1670–1676.
- [74] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, **Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells**, *ChemSusChem* 1 (2008) 751–758.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] G.A Filonenko, R. van Putten, E.N. Schulpen, E. J.M. Hensen, E. A. Pidko, **Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formats using a ruthenium PNP-pincer catalyst**, *ChemCatChem* 6 (2014) 1526–1530.
- [79] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 8924–8934.

- [80] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurency, R. Ludwig and M. Beller, *Science*, 2011, 333, 1733–1734.
- [81] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurency, R. Ludwig and M. Beller, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 13589–13602.
- [82] W. Zhou, Z. Wei, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, H. Junge and M. Beller, **Cobalt Catalyzed Aqueous Dehydrogenation of Formic Acid**, *Chemistry - A European Journal*.+++
- [83] 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.
- [84] N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio and F. Zaccheria, **A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation**, 61514 | *RSC Adv.*, 2014, 4, 61514–61517.
- [85] M.H. Valkenberg, W.F. Holderich, *Catal. Rev.* 44 (2002) 321–374.
- [86] C.Y. Lai, **Mesoporous Silica Nanomaterials Applications in Catalysis**, *J. Thermodyn. Catal.* 2014, 5, 1–3.
- [87] M.B. Gawande, Y. Monga, R. Zboril, R. Sharma, **Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications**, *Coord. Chem. Rev.* 2015, 288, 118–143.
- [88] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, **Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks**, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1–21.
- [89] S. Nayab, H. Baig, A. Ghaffar, E. Tuncel, Z. Oluz, H. Duran, B. Yameen, **Silica based inorganic–organic hybrid materials for the adsorptive removal of chromium**, *RSC Adv.* 2018, 8, 23963–23972.
- [90] S.A. Jadhav, V.S. Patil, P.S. Shinde, S.S. Thoravat, P.S. Patil, **A short review on recent progress in mesoporous silicas for the removal of metal ions from water**, *Chem. Pap.* 2020, 74, 4143–4157.
- [91] W. Shimizu, J. Hokka, T. Sato, H. Usami, Y. Murakami, Microstructure Investigation on Micropore Formation in Microporous Silica Materials Prepared via a Catalytic Sol–Gel Process by Small Angle X–Ray Scattering, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 9369–9378.
- [92] R. Narayan, U.Y. Nayak, A.M. Raichur, S. Garg, **Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances**, *Pharmaceutics* 2018, 10, 118.
- [93] P.S. Shinde, P. S. Suryawanshi, K. K. Patil, V. M. Belekar, S. A. Sankpal, S. D. Delekar and S. A. Jadhav, A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports, *J. Compos. Sci.* 2021, 5, 75.
- [94] M. Solakidou, Y. Deligiannakis, 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.

- [95] Y. Manaka, Y. Himeda, H. Matsumoto, T. Nanba, **Immobilization and characterization of SiO₂- supported Ir- complex Catalyst for Practical Hydrogen Generation from formic acid**, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60, (4), 194-201 (2017).
- [96] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, M. Louludi, **Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica**, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 176–184.
- [97] T. Fenga, J.M. Wanga, S.T. Gaoa, C. Fenga, N.Z. Shanga, C. Wanga, X.-L. Lib, Covalent triazine frameworks supported CoPd nanoparticles for boosting hydrogen generation from formic acid, *Applied Surface Science* 469 (2019) 431–436.
- [98] A. Bulut, M. Yurderi, M. Kaya, M. Aydemir, A. Baysal, F. Durap and M. Zahmakiran, **Amine-functionalized graphene nanosheets supported PdAuNi alloy nanoparticles: efficient nanocatalyst for formic acid dehydrogenation**, *New J. Chem.*, 2018, 42, 16103--16114 | 16103.
- [100] **Catalyzed Reactions** Accelerate Chemical Reactions With a Catalyst, © METTLER TOLEDO.
- [101] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.* 12 (2010) 743.
- [102] [S. Kozuch, J. M. L. Martin](#), **“Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles**, *ACS Catal.* 2012, 2, 12, 2787–2794.
- [103] <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>.
- [104] <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Raman%20correlations.pdf>.
- [105] M. Solakidou , Y. Deligiannakis, M. Louludi, **Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex**, *Volume 43, Issue 46, 15 November 2018, Pages 21386-21397.*
- [106] M. Solakidou, M. Theodorakopoulos , Y. Deligiannakis, M. Louludi, **Double-ligand Fe, Ru catalysts: A novel route for enhanced H₂ production from Formic Acid**, *Volume 45, Issue 35, 10 July 2020, Pages 17367-17377.*

