



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Fe ΚΑΙ Ru ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
H₂ ΑΠΟ ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ ΟΞΥ**

ΘΕΟΔΩΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΜΑΡΙΝΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

1. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΜΑΡΙΑ ΛΟΥΛΟΥΔΗ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ), ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
2. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΑΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
3. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΛΑΚΑΤΟΥΡΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΜΕΛΗ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

1. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΜΑΡΙΑ ΛΟΥΛΟΥΔΗ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ), ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
2. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΑΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
3. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΛΑΚΑΤΟΥΡΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
4. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΑΧΙΛΛΕΑΣ ΓΑΡΟΥΦΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
5. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΜΑΛΑΝΔΡΙΝΟΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
6. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΜΠΟΥΡΛΙΝΟΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
7. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΜΙΧΑΗΛ ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού μου τα τελευταία χρόνια για την απόκτηση του διδακτορικού μου διπλώματος, ήμουν ευγνώμων σε πολλούς ανθρώπους για τη συμβολή τους τόσο σε επιστημονικό όσο και σε άλλο επίπεδο.

Αρχικά, πρέπει να ξεκινήσω εκφράζοντας την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη στην **Καθηγήτρια Μαρία Λουλούδη**, επικεφαλής του Εργαστηρίου Βιομημητικής Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών, την επιβλέπουσα και μέντορά μου. Πριν από 8 χρόνια, μου έδωσε την ευκαιρία να ξεκινήσω την ακαδημαϊκή μου πορεία και να εξερευνήσω περαιτέρω τα όριά μου ως νέος χημικός. Οι ατελείωτες, βαθιές συζητήσεις στο γραφείο της για την επιστήμη, το πάθος και τα κίνητρα αποτέλεσαν την εσωτερική κινητήρια δύναμη για την κίνησή μου και την προσωπική μου εξέλιξη και θα της είμαι για πάντα ευγνώμων.

Αισθάνομαι επίσης μεγάλη εκτίμηση προς τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής:

Στον **Καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη**, όπου πέρα από τις διορατικές και γόνιμες συζητήσεις που είχαμε, ήταν πάντα δίπλα μου σε όλο αυτό το ταξίδι, κρατώντας την πόρτα του ανοιχτή για οποιαδήποτε απορία και έτοιμος να βοηθήσει λύνοντάς μου κάθε απορία. Είναι τιμή μου που μπορώ και τον αποκαλώ συν επιβλέποντα καθηγητή. Επιπλέον, μου παρείχε ευγενικά ελεύθερη πρόσβαση στο εργαστήριό του και στη χρήση όλων των απαραίτητων οργάνων για την διεκπεραίωση των πειραμάτων που απαρτίζουν την διδακτορική διατριβή μου.

Τον **Καθηγητή Ιωάννη Πλακατούρα**, όπου ήταν πάντα διαθέσιμος για μένα και τις ερωτήσεις μου σχετικά με τα ανόργανα υλικά και τα μέταλλα, και οι βαθιές γνώσεις του που μου παρείχε χωρίς δισταγμό.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής μου επιτροπής:

Τον **Καθηγητή Αχιλλέα Γαρούφη**, όπου η τεράστια εμπειρία του στην φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ήταν απαραίτητως χρήσιμη για την κατανόηση των μεταλλικών συμπλόκων και αντιδράσεων που αναφέρονται στα παρακάτω κεφάλαια της διατριβής. Τον **Καθηγητή Γεράσιμο Μαλανδρίνο**, η

παρουσία του κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών σπουδών μου ήταν πολύ σημαντική για την προσωπική μου εξέλιξη ως χημικός και η εξαιρετική ατμόσφαιρα στο κοινό μας εργαστήριο έκανε υποφερτή τη δύσκολη διδακτορική ρουτίνα. Τον **Καθηγητή Αθανάσιο Μπουρλίνο**, όπου οι πόρτες του γραφείου ήταν πάντα ανοιχτές για τις ερωτήσεις μου σχετικά με τα υλικά του άνθρακα, όπου οι γνώσεις του στο πεδίο αυτό ήταν κάτι που θα μεταφέρω πάντα στη μελλοντική μου καριέρα. Με τον **Καθηγητή Μιχαήλ Καρακασίδη** δεν είχαμε την ευκαιρία να γνωριστούμε μέχρι τώρα, ωστόσο του είμαι ευγνώμων για τον πολύτιμο χρόνο και την τεχνογνωσία που αφιέρωσαν για την αξιολόγηση της διατριβής και της έρευνάς μου.

Προφανώς πολλά ευχαριστώ πρέπει να δοθούν σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιομημητικής Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών που είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί τους:

Τον **Δρ. Ιωάννη Γεωργίου**, καθώς ήταν ο μέντοράς μου καθ' όλη τη διάρκεια αυτού του ταξιδιού, από τα χρόνια της πτυχιακής μου εργασίας έως και τώρα. Μου έμαθε πώς πρέπει να λειτουργώ στον χώρο ενός εργαστηρίου, πέρα από τις γνώσεις του στη φυσική και τη χημεία, διευκολύνοντας έτσι τη ζωή και τη ρουτίνα στο εργαστήριο και γίνοντας ένας πραγματικός φίλος για εμένα.

Πολλά ευχαριστώ επίσης στη **Δρ. Μαρία Σολακίδου**, καθώς ήταν η ακαδημαϊκή φιγούρα που μου παρουσίασε την αναγωγική κατάλυση κατά τα χρόνια του μεταπτυχιακού μου διπλώματος, καθοδηγώντας με στον τρόπο που έπρεπε να προχωρήσω και μοιράζοντας την εμπειρία της σε αυτού του είδους πειράματα.

Από αυτή την άποψη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την **Αννίτα Θεοφάνους**, που υπήρξε πάντα μια αγαπητή συνεργάτης και φίλη καθώς επίσης και τις **Δρ. Αικατερίνη Γεμενετζή** και **Δρ. Φωτεινή Φράγκου**, για την άριστη επικοινωνία σε απαιτητικά έργα και στην εργαστηριακή ρουτίνα. Πολλές ευχαριστίες αξίζουν στα νεότερα μέλη του εργαστηρίου, τον **Χρήστο Γκατζιούρα**, την **Άννα Σωτηρίου** και την **Ελένη Ασπρή** για την επιστημονική τους βοήθεια και το φιλικό περιβάλλον. Όλοι οι προαναφερθέντες, με έκαναν να νιώσω ευπρόσδεκτος, σαν μέλος μιας οικογένειας, και δεν μπορώ να τους ευχαριστήσω όλους αρκετά γι' αυτό.

Λόγω της εξαιρετικής σχέσης μου με τον **Καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη**, ήταν αναπόφευκτη η επέκτασή της σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου του, δηλαδή τον **Δρ. Παύλο Ψαθά**, την **Αρετή Ζήνδρου**, τον **Χρήστο Δημητρίου** και τον **Λουκά**

Μπελλέ, αφού όλοι αποδείχθηκαν εξαιρετικοί εργαστηριακοί συνεργάτες και φίλοι. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα προηγούμενα μέλη του εργαστηρίου, δηλαδή τη **Δρ. Παναγιώτα Στάθη**, τον **Αστέριο Μαντζανή** και τον **Ορέστη Νίκα**, για το ευχάριστο κλίμα και την εξαιρετική συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια.

Θέλω να εκφράσω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ και μια ατέλειωτη ευγνωμοσύνη στον πρώην συνάδελφο του εργαστηρίου του Καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη, **Δρ. Κωνσταντίνο Μουλαρά**. Με στήριξε καθ' όλη τη διάρκεια της ακαδημαϊκής μου καριέρας ως επιστήμονας, παρέχοντάς μου γνώση, καθώς επίσης και ως 'αδερφός', παρέχοντάς μου επιπλέον ψυχολογική στήριξη. Πάντα ήταν εκεί για εμένα και τον ευχαριστώ μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου.

Τέλος, η βαθιά ευγνωμοσύνη μου είναι αφιερωμένη σε όλους τους αγαπημένους μου ανθρώπους, **συγγενείς και φίλους**, για την τεράστια εμπιστοσύνη που μου έδειξαν. Ειδικά στην **Ευαγγελία Μητρογεώργου**, τη σύντροφο της ζωής μου, για την απεριόριστη υπομονή της και τη διαρκή υποστήριξή της σε αυτές τις δύσκολες περιόδους. Τέλος, αφιερώνω τα βαθύτερα συναισθήματά μου στους γονείς μου, **Δημήτριο** και **Σπυρούλα**, και τα αδέρφια μου, **Παρασκευή** και **Γεώργιο**, που απλά ήταν εκεί και με ακολουθούσαν σε κάθε μου επιλογή, επιδεικνύοντας την απόλυτη εμπιστοσύνη και την άνευ όρων αγάπη τους, παρά τις δύσκολες στιγμές. Οι θυσίες τους έκαναν εφικτό να κυνηγήσω τα όνειρά μου, και γι' αυτό θα είναι πάντα τα πρότυπά μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη κατάλληλης τεχνολογίας για παραγωγή H_2 ως εναλλακτικού καυσίμου έναντι των ορυκτών αποτελεί έναν σημαντικό στόχο της επιστημονικής κοινότητας λόγω της σταδιακής μείωσης των ορυκτών αποθεμάτων και της ρύπανσης που προκαλούν. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στην εύρεση πηγών παραγωγής H_2 , σε μεγάλες ποσότητες, ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και στην ανάπτυξη φθηνών και αποτελεσματικών συστημάτων παραγωγής του. Στο πλαίσιο αυτό, μια από τις καταλληλότερες πηγές H_2 θεωρείται το $HCOOH$, μέσω της διάσπασής του από μοριακούς καταλύτες.

Η εμπορική βιωσιμότητα των καταλυτών παραγωγής H_2 εξαρτάται από την ικανότητά τους να υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους χρήσης, αποθήκευσης και επαναχρησιμοποίησης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή και συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 3, εισάγεται η έννοια της χρήσης-αποθήκευσης-επαναλειτουργίας (USR) που εφαρμόζεται σε έναν καταλύτη (Ru-φωσφίνης), σε διφασικό καταλυτικό σύστημα για την παραγωγή H_2 μέσω αφυδρογόνωσης του $HCOOH$. Το καταλυτικό σύστημα, το οποίο χρησιμοποιεί $Ru/P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ($Ru/PP3$) σε διαλύτη τριγλύμης/νερού με KOH , επιδεικνύει αξιοσημείωτη σταθερότητα και αποτελεσματικότητα σε πολλαπλούς κύκλους για περίοδο ενός μήνα, συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης και επαναχρησιμοποίησης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Με έναν κύκλο USR διάρκειας μίας εβδομάδας, ακολουθούμενο από τρεις εβδομάδες αποθήκευσης και επαναχρησιμοποίησης, το καταλυτικό σύστημα επιτυγχάνει TONs που υπερβαίνουν τις 90.000 και TOFs που ξεπερνούν τις $4.000\ h^{-1}$. Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει την πρώτη περίπτωση προσέγγισης USR που χρησιμοποιεί έναν σταθερό καταλύτη Ru, ο οποίος λειτουργεί χωρίς προστασία από το οξυγόνο ή το φως, διατηρώντας παράλληλα την καταλυτική του απόδοση.

Στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4) παρουσιάζεται η μελέτη του δυναμικού διαλύματος (Eh) ενός αποδοτικού καταλυτικού συστήματος που αναπτύχθηκε για παραγωγή H_2 μέσω καταλυτικής διάσπασης του $HCOOH$. Το σύστημα που εισαγάγαμε στην διεθνή βιβλιογραφία ως ‘διπλού υποκαταστάτη’ περιλαμβάνει Ru ή Fe, μια φωσφίνη (1^{os} υποκαταστάτης), μια βάση του Schiff (2^{os} υποκαταστάτης) και ένα αμινο-πρόσθετο δίνοντας ρυθμούς παραγωγής αερίων $>100\ ml/min$. Μέσω της παρούσης

μελέτης χαρτογραφήθηκε πλήρως το δυναμικού του διαλύματος (Eh) κατά τη διάρκεια όλης της καταλυτικής διεργασίας και αποσαφηνίστηκε η συνεισφορά όλων των εμπλεκόμενων παραμέτρων όπως διαλυτών και αντιδρώντων στη διαμόρφωση του Eh καθώς και ο ρόλος του προσθέτου. Έτσι, αξιοποιώντας την παραπάνω γνώση, αναπτύχθηκε ένα νέο καταλυτικό σύστημα Ru που είναι ιδιαίτερα δραστικό χωρίς την χρήση προσθέτου, ρυθμίζοντας απλά το Eh *in-situ*. Το σύστημα αυτό με την προσθήκη NaBH₄ σε αναλογία [Ru]:[NaBH₄] 1:2, παρέχει TONs=2.629, διασπώντας πλήρως το HCOOH. Επιπλέον, με την βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR, ανιχνεύθηκε ο σχηματισμός υδριδο-ενδιαμέσου [Ru-H] σε καταλυτικές διεργασίες τόσο παρουσία πρόσθετου όσο και χωρίς, μετά την προσθήκη του NaBH₄. Ο σχηματισμός του Ru-H αποτελεί βήμα-κλειδί του καταλυτικού μηχανισμού και καθοριστικό της δραστικότητας του καταλύτη.

Συνεχίζοντας, στο Κεφάλαιο 5, έγινε η προσπάθεια δημιουργίας μιας πολυμερικής φωσφινικής μήτρας (knitting aryl polymers) με σκοπό την ύπαρξη ατόμων φωσφόρου, αζώτου ή/και οξυγόνου σε αυτή, όπου με την εισαγωγή ενός μετάλλου (Ru ή Fe) θα μπορεί να πραγματοποιήσει την διάσπαση του HCOOH προς την παραγωγή H₂. Πραγματοποιήθηκε η αλλαγή της φωσφινικής μήτρας με την τροποποίησή της, είτε με διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, είτε αντικαθιστώντας το βενζόλιο που είναι το κυρίως μόριο του πολυμερούς με άλλες αρωματικές ενώσεις, όπως φουράνιο, πυριδίνη ή και δημιουργία πολυμερούς και με τα δύο, με περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην κατάλυση.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 6, γίνεται η χρήση δύο διαφορετικών PNP υποκαταστατών, *iPro*PNP και *tBu*PNP, τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση της αφυδρογόνωσης του HCOOH. Οι καταλύτες με Fe παράγονται *in-situ* ([Fe/*iPro*PNP/PP3] και [Fe/*tBu*PNP/PP3]) και είναι άμεσα ενεργοί στην κατάλυση χωρίς την ανάγκη πρόσθετου ή πρόσθετης δημιουργίας συμπλόκων με υδρίδια ή/και CO. Η ακινητοποίηση των *iPro*PNP και *tBu*PNP στην επιφάνεια SiO₂ οδηγεί στα υλικά SiO₂@*iPro*PNP και SiO₂@*tBu*PNP, τα οποία συμπλοκοποιούνται με Fe και PP3 για να σχηματίσουν *in-situ* τους ετερογενείς καταλύτες. Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ATR και UV-Vis *in-situ*, επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός των ενεργών καταλυτών με τη συμμετοχή όλων των συνιστωσών που υπάρχουν στην κατάλυση. Μελέτη σύγκρισής τους αποκαλύπτει ότι ο [Fe/SiO₂@*iPro*PNP/PP3] παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τον αντίστοιχο ομογενή. Το [Fe/SiO₂@*iPro*PNP/PP3] επιδεικνύει

αξιοσημείωτη ανακυκλωσιμότητα, με τρεις διαδοχικές χρήσεις, αναδεικνύοντας τις δυνατότητές του για βιώσιμες καταλυτικές εφαρμογές, παρέχοντας TONs=74.451 για τις τρεις χρήσεις συνολικά. Στην περίπτωση του Ru ως μέταλλο, έγινε η *in-situ* εισαγωγή υδριδίων στα συστήματα και για τους δύο PNPs στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση, ενισχύοντας την απόδοσή τους. Τα παρόντα ευρήματα προσφέρουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την απόδοση και την ανακυκλωσιμότητα των PNP υποκαταστατών στην αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος, προς την ανάπτυξη αποτελεσματικών και επαναχρησιμοποιήσιμων καταλυτικών συστημάτων.

ABSTRACT

The development of appropriate technology for the production of H₂ as an alternative fuel to fossil fuels is an important goal of the scientific community due to the gradual reduction of fossil reserves and the pollution they cause. Interest is mainly focused on finding sources of H₂ production in large quantities, under mild temperature and pressure conditions, and on developing cheap and efficient production systems. In this context, one of the most suitable sources of H₂ is considered to be HCOOH, through its decomposition by molecular catalysts.

The commercial viability of H₂ production catalysts depends on their ability to undergo repeated cycles of use, storage, and reuse under ambient conditions. In this PhD thesis, specifically in Chapter 3, the concept of Use-Store-Reuse (USR) applied to a catalyst (Ru-phosphine) in a two-phase catalytic system for H₂ production via HCOOH dehydrogenation is introduced. The catalytic system, which utilizes Ru/P(CH₂CH₂PPh₂)₃ (Ru/PP3) in a triglyme/water solvent with KOH, demonstrates remarkable stability and efficiency over multiple cycles for a period of one month, including storage and reuse under ambient conditions. With a one-week USR cycle followed by three weeks of storage and reuse, the catalytic system achieves TONs exceeding 90.000 and TOFs exceeding 4.000 h⁻¹. This study presents the first case of a USR approach using a stable Ru catalyst that operates without oxygen or light protection while maintaining its catalytic performance.

The following chapter (Chapter 4) presents a study on the solution potential (Eh) of an efficient catalytic system developed for H₂ production via the catalytic decomposition of HCOOH. The system, introduced in the literature as a 'double ligand', includes Ru or Fe, a phosphine (1st substituent), a Schiff base (2nd substituent), and an amino additive, resulting in gas production rates >100 ml/min. Through this study, the solution potential (Eh) throughout the entire catalytic process was fully mapped, and the contribution of all involved parameters, such as solvents and reactants, to the formation of Eh, as well as the role of the additive, was clarified. Utilizing the above knowledge, a new Ru catalytic system was developed that is highly active without the use of an additive, simply by modulating Eh *in-situ*. This system, with the addition of NaBH₄ in a [Ru]:[NaBH₄] ratio of 1:2, provides TONs=2.629, completely cleaving HCOOH. Furthermore, with the help of NMR spectroscopy, the formation of the

hydride-intermediate [Ru-H] was detected in catalytic processes, both in the presence and absence of an additive, after the addition of NaBH₄. The formation of Ru-H is a key step in the catalytic mechanism and a determinant of the catalyst's activity.

In Chapter 5, an attempt was made to create a polymeric phosphine matrix (knitting aryl polymers) with the purpose of incorporating phosphorus, nitrogen, and/or oxygen atoms into it. With the introduction of a metal (Ru or Fe), the matrix can catalyze the decomposition of HCOOH towards the production of H₂. The modification of the phosphine matrix involved various synthesis methods, including the replacement of benzene, the main molecule of the polymer, with other aromatics such as furan, pyridine, or even the creation of a polymer containing both; however with moderate success in catalysis.

In Chapter 6, we discuss the use of two different PNP ligands, *i*ProPNP and *t*BuPNP, in both homogeneous and heterogeneous catalysis of HCOOH dehydrogenation. Fe catalysts are produced *in-situ* ([Fe/*i*ProPNP/PP3] and [Fe/*t*BuPNP/PP3]), both of which are directly active in catalysis without the need for additives or complexation with hydrides and/or CO groups. Immobilization of *i*ProPNP and *t*BuPNP on the SiO₂ surface leads to the materials SiO₂@*i*ProPNP and SiO₂@*t*BuPNP, which form in situ heterogeneous catalysts by complexing with Fe and PP3. Using in situ ATR and UV-Vis spectroscopy, the formation of the active catalysts was confirmed with the participation of all components present in the catalysis. Comparative analysis reveals that [Fe/SiO₂@*i*ProPNP/PP3] exhibits lower activation energy compared to its homogeneous counterpart. The [Fe/SiO₂@*i*ProPNP/PP3] demonstrates remarkable recyclability, with three consecutive uses, highlighting its potential for sustainable catalytic applications, providing TONs=74.451 for the three uses in total. In the case of Ru as a metal, *in-situ* introduction of hydrides into the systems for both PNPs in homogeneous and heterogeneous catalysis was performed, enhancing their performance compared to the systems without hydride addition. The findings contribute valuable information on the performance and recyclability of PNP ligands in formic acid dehydrogenation, with implications for the development of efficient and reusable catalytic systems.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	8
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	10
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
<i>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή</i>	15
1.1 Ενεργειακό πρόβλημα, κρίση	15
1.2 Πηγές ενέργειας.....	19
1.2.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	21
1.2.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	26
1.3 Υδρογόνο	30
1.3.1 Παραγωγή Υδρογόνου	30
1.3.2 Χρήση του Υδρογόνου ως καύσιμο	33
1.3.3 Αποθήκευση και μεταφορά	39
1.3.4 Υγροί Οργανικοί Φορείς Υδρογόνου, Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)	42
1.4 Μυρμηκικό οξύ	47
1.4.1 Ιδιότητες του μυρμηκικού οξέος	47
1.4.2 Παραγωγή του μυρμηκικού οξέος	49
1.4.3 Καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος	51
1.5 Καταλυτική παραγωγή H ₂	52
1.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά καταλυτικών συστημάτων	52
1.5.2 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ομογενή συστήματα.....	60
1.5.3 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ετερογενή συστήματα	85
ΣΚΟΠΟΣ	93
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	94
Κεφάλαιο 2: Υλικά, πειραματικές μέθοδοι και φασματοσκοπικές τεχνικές	95
2.1 Υλικά.....	95
2.1.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη Lg.....	95
2.1.3 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Lg.....	96
2.2 Μέθοδοι	96
2.2.1 Διαδικασία καταλυτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος	96
2.2.2 Υπολογισμός των τιμών TON και TOF	97

2.2.3	Θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius	98
2.3	Φασματοσκοπικές τεχνικές.....	98
2.3.1	Χρωματογραφία αέριας κατάστασης συζευγμένη με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detector (GC-TCD)	98
2.3.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου, FT-IR (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy).....	101
2.3.3	Φασματοσκοπία Αποδυναμωμένης ολικής ανάκλασης, ATR (Attenuated total reflectance)	103
2.3.4	Φασματοσκοπία Raman	105
2.3.5	Θερμοβαρυνμετρία με διαφορική θερμική ανάλυση, TG-DTA (Thermogravimetry Differential Thermal Analysis)	108
2.3.5	Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους, UV-Vis (Ultra-violet spectroscopy)	110
2.3.6	Ανάλυση Brunauer – Emmett – Teller (BET) /Ποροσιμετρία αζώτου.....	112
2.3.7	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)	114
2.3.8	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Στερεάς Κατάστασης, SSNMR (Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)	117
2.3.9	Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού συντονισμού, EPR (Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy).....	119
2.3.10	Τρόποι ξήρανσης.....	122
Κεφάλαιο 3: Η ιδέα της Χρήσης-Αποθήκευσης-Επαναχρησιμοποίησης (Use-Store-Reuse, USR) στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.		124
3.1	Εισαγωγή	124
3.2	Υλικά και Πειραματικές Μέθοδοι.....	124
3.2.2	Πειραματικές μέθοδοι (Καταλυτική διεργασία)	125
3.3	Αποτελέσματα.....	125
3.3.1	Τρόπος λειτουργίας και καταλυτικά δεδομένα	125
3.3.2	Τελικά καταλυτικά δεδομένα	132
3.4	In-situ φασματοσκοπική ανάλυση των καταλυτικών συστημάτων	136
3.4.1	Φασματοσκοπίες ATR και Raman	136
3.4.2	Φασματοσκοπία EPR.....	139
3.5	Συμπεράσματα.....	141
Κεφάλαια 4: Χρήση του δυναμικού διαλύματος Eh ως προγνωστικό εργαλείο ενεργότητας των καταλυτών.		142
4.1	Εισαγωγή	142
4.2	Υλικά και Πειραματικές Μέθοδοι.....	142
4.2.1	Υλικά	142
4.2.2	Πειραματικές μέθοδοι	143
4.3	Προετοιμασία δειγμάτων.....	144
4.3.1	Φασματοσκοπία UV/Vis	144

4.3.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας ^1H NMR.....	144
4.3.4 Μετρήσεις φασματοσκοπίας EPR.....	145
4.3.5 Μετρήσεις Δυναμικού διαλύματος, Eh.....	145
4.4 Αποτελέσματα.....	146
4.4.1 Παρακολούθηση των προφίλ Eh	146
4.4.2 Φασματοσκοπία UV-vis	149
4.4.3 Φασματοσκοπία ^1H NMR.....	151
4.4.4 Φασματοσκοπία EPR.....	152
4.4.5 Συμπεράσματα από την μελέτη Eh και τις φασματοσκοπίες UV-Vis υψηλών θερμοκρασιών, ^1H NMR και EPR.....	153
4.4.6 Παραγωγή H_2 από την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.....	153
4.4.7 Μελέτη του δυναμικού διαλύματος (Eh) κατά την διάρκεια της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος.....	156
4.4.8 Διερεύνηση του μηχανισμού διάλυσης του NaBH_4	157
4.4.9 Θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius.....	160
4.5 Συμπεράσματα.....	163
Κεφάλαιο 5: Σύνθεση πολυμερικής φωσφινικής μήτρας και αξιολόγησή της.....	164
5.1 Εισαγωγή	164
5.2 Υλικά και πειραματικές μέθοδοι.....	166
5.2.1 Υλικά.....	166
5.2.2 Πειραματικές μέθοδοι	166
5.3 Χαρακτηρισμός του υλικού.....	167
5.3.1 Φασματοσκοπία FT-IR.....	167
5.3.2 Φασματοσκοπία solid state NMR ^{13}C	168
5.3.2 Φασματοσκοπία solid state NMR ^{31}P	168
5.3.3 Φασματοσκοπία EPR.....	169
5.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος	170
5.4.1 Καταλυτική διεργασία χωρίς την προσθήκη πρόσθετου ή συγκαταλύτη	170
5.4.2 Καταλυτική διεργασία με την προσθήκη πρόσθετου.....	171
5.4.3 Σύγκριση των καταλυτικών συστημάτων	172
5.5 Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών	173
5.5.1 Ποροσιμετρία αζώτου (BET).....	173
5.5.2 Αξιολόγηση των υλικών που ξηράθηκαν με το freeze dryer στην καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος	176
5.5.3 Μελέτη του Eh κατά την διάρκεια της κατάλυσης.....	177
5.5.4 Προσθήκη πηγής υδριδίων στον ενεργό καταλύτη	178
5.5.5 Τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας	179
5.6 Συμπεράσματα.....	181

Κεφάλαιο 6: Ανάπτυξη μητρών φωσφόρου-αζώτου (PNP)	182
6.1 Εισαγωγή	182
6.2 Υλικά και πειραματικές μέθοδοι	183
6.2.1 Υλικά	183
6.2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού	183
6.2.3 Διαδικασία μετρήσεων δυναμικού διαλύματος, <i>Eh</i>	183
6.2.4 Καταλυτική διαδικασία	184
6.2.5 Πειράματα ανακύκλωσης	184
6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των ακινητοποιημένων $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$	185
6.3.1 Σύνθεση των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$	185
6.3.2 Χαρακτηρισμός FT-IR των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$	185
6.3.3 Θερμοβαρυντική ανάλυση TGA-DTA των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$	187
6.3.4 Φασματοσκοπική ανάλυση NMR στερεάς κατάστασης	188
6.4 Πειραματικά αποτελέσματα	192
6.4.1 Συστήματα με Fe ως μέταλλο	192
6.4.2 Συστήματα με Ru ως μέταλλο	209
6.5 Σύγκριση των καλύτερων καταλυτικών συστημάτων με τους $^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ υποκαταστάτες στην αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος	217
6.6 Συμπεράσματα	220
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	221
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	224

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

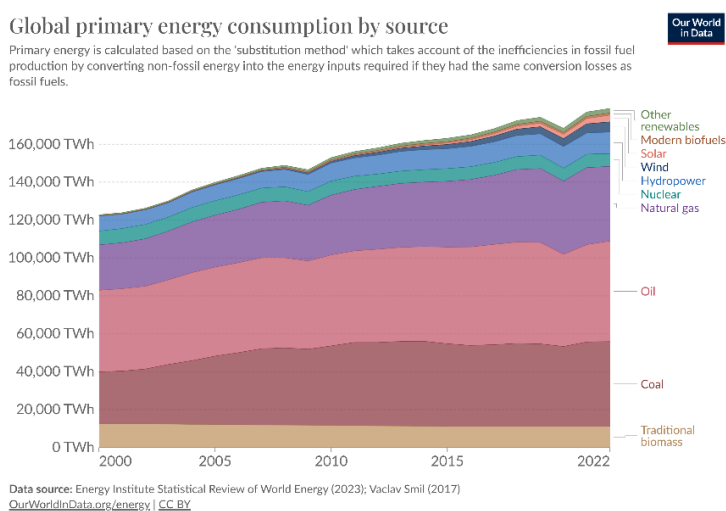
1.1 Ενεργειακό πρόβλημα, κρίση

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που απασχολούν την πολιτική και την επιστημονική κοινότητα τους τελευταίους περίπου τέσσερις αιώνες (από τον 18^ο αιώνα μέχρι σήμερα) είναι οι αλλαγές που μπορούν να προκληθούν στο οικοσύστημα και στη βίωση της Γης λόγω των ανθρώπινων παρεμβάσεων. Αυτές οι αλλαγές έχουν χαρακτηριστεί από πολλούς ως η μετάβαση του πλανήτη μας σε μια νέα εποχή, η οποία έχει κυρίως γεωλογική σημασία, την Ανθρωπόκαινο εποχή [1]. Η Ανθρωπόκαινο εποχή, όπου αντικατέστησε την Ολόκαινο, προτάθηκε για πρώτη φορά από τον βραβευμένο με Νόμπελ Χημείας Paul Crutzen το 2000. Αυτή η εποχή ακολούθησε την εκτενή χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης με τη χρήση του κάρβουνου ως καύσιμο, όπου και οδήγησε στην παραγωγή ενέργειας μέσω ατμού, κυρίως από τις χώρες του δυτικού κόσμου [2].

Αποτέλεσμα της μετάβασης σε αυτή την εποχή είναι οι κλιματικές αλλαγές που προκαλούνται από ανθρωπογενείς παράγοντες, μετατρέποντάς τις στις πιο κρίσιμες και θεμελιώδεις περιβαλλοντικές αλλαγές που αντιμετωπίζει ο πλανήτης μας. Μεταξύ των δισεκατομμυρίων χρόνων ζωής του πλανήτη, υπήρξαν διάφορες κλιματικές αλλαγές, όπως η εποχή των παγετώνων. Η διαφορά, ωστόσο, είναι ότι αυτές οι αλλαγές, όπως στην εποχή των παγετώνων, συνέβαιναν σε πολλές εκατοντάδες, ακόμη και εκατομμύρια χρόνια και όχι τόσο γρήγορα όπως συμβαίνει την παρούσα χρονική περίοδο. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες είναι οι κύριοι λόγοι που επιταχύνουν την εμφάνιση αυτών των φαινομένων, καθώς επίσης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον πλανήτη, δημιουργώντας φυσικές, χημικές, βιολογικές και κοινωνικές συνέπειες σε μεγάλη βιολογική και γεωλογική κλίμακα, και μπορεί να έχουν διάρκεια πολλών αιώνων από σήμερα. Δυστυχώς, ο άνθρωπος, φτάνοντας στον 21^ο αιώνα, εξαρτάται πλήρως από την παραγωγή ενέργειας για να μπορέσει να επιβιώσει ή να έχει μια καλύτερη ποιότητα ζωής. Για να μπορέσει να τα εξασφαλίσει αυτά, χρειάζεται ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας ανά άτομο, το οποίο αυξάνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου.

Αυτή την στιγμή ο μέσος όρος της ποσότητας ενέργειας που χρειάζεται ένας άνθρωπος που είναι απαραίτητη για τις καθημερινές του ανάγκες (για μαγείρεμα, θέρμανση, παροχή ηλεκτρισμού, μέσα μεταφοράς) ανέρχεται στα 2 λίτρα ορυκτού

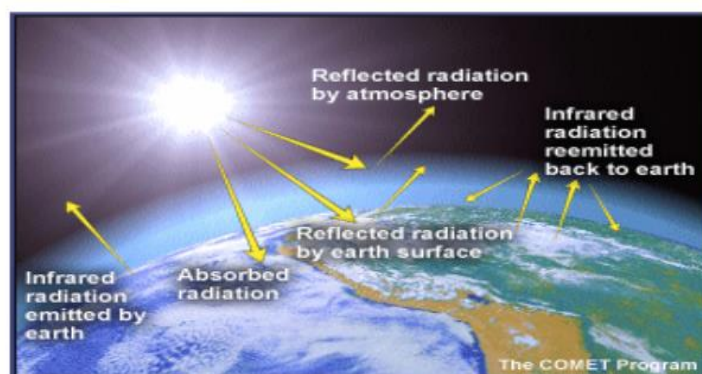
καυσίμου ανά ημέρα, όπου αυτό μπορεί να μεταφραστεί σε 1.000 βαρέλια ανά δευτερόλεπτο από όλους τους κατοίκους του πλανήτη, ανεβάζοντας την ενεργειακή ζήτηση στα 178 τρισεκατομμύρια Watt ή αλλιώς 178.899 τεραβατώρες (TWh) ενεργειακής κατανάλωσης (για παράδειγμα η ενεργειακή ζήτηση το 2000 ήταν στις 122.857 TWh και το 2010 στις 152.993 TWh, βλέπε Εικόνα 1) [3], [4]. Μπορεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων να βοηθάει στην παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια, αλλά όπως φαίνεται και από τα παραπάνω στοιχεία αυτό δεν μπορεί να συνεχιστεί για πολύ ακόμη, καθώς υπάρχουν επιπτώσεις στο περιβάλλον [5]. Τα διαθέσιμα μοντέλα προσομοίωσης και πρόβλεψης της ζήτησης της ενέργειας από τον άνθρωπο, δείχνουν ότι η ζήτηση αυτής θα αυξηθεί κατά 35% από τα τωρινά επίπεδα κατά το 2050, καθώς ο παγκόσμιος πληθυσμός συνεχώς αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου [6], [7].



Εικόνα 1: Ενεργειακή ζήτηση από το 2000 έως το 2022 [4].

Η κυριότερη ανθρώπινη δραστηριότητα που έχει ήδη φέρει κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι η καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας που έχει ως συνέπεια την παραγωγή και εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων ρύπων, όπως υδρογονάνθρακες, αζωτούχες ενώσεις (NO_x), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του θείου (SO_2) και κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), με ποσοστό μεγαλύτερο από το 90% της περιεκτικότητας των συνολικών παραγόμενων ρύπων [8], [9]. Οι εκπομπές αυτών των ρύπων έχουν δημιουργήσει ανησυχίες καθώς αφορούν την υγεία του ανθρώπου και την εμφάνιση φαινομένων όπως αυτού του θερμοκηπίου [10].

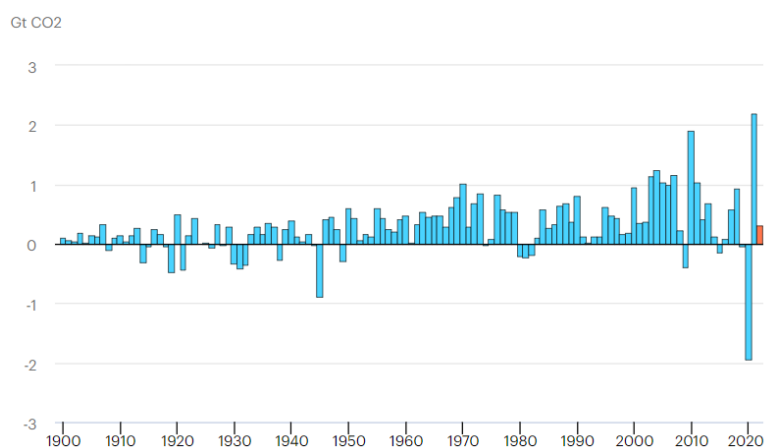
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (βλ. Εικόνα 2) ορίζεται κυρίως ως η δυνατότητα διατήρησης της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της γης περίπου στους 14 °C με 33 °C, μέσω κάποιων αερίων και σωματιδίων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρά της, ‘αγκαλιάζοντάς’ την σαν κουβέρτα [11], [12], [13]. Τα αέρια ή σωματίδια αυτά έχουν την δυνατότητα να παγιδεύουν κάποιες ποσότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπονται από τον ήλιο και περνάνε στην επιφάνεια της γης, επιτρέποντας κάποια ακτινοβολία να περάσει στο διάστημα ή να μείνει στο εσωτερικό της ατμόσφαιράς της, κρατώντας έτσι την θερμοκρασία της στις παραπάνω τιμές. Σε αντίθετη περίπτωση, που δεν θα υπήρχαν τα παραπάνω σωματίδια και αέρια η θερμοκρασία της επιφάνειας της γης θα ήταν στους -18 °C. Τα κύρια αέρια που συντελούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το νερό σε μορφή αερίου, το CO₂, το όζον (O₃), το μεθάνιο (CH₄), οι χλωροφθοράνθρακες και τα NO_x [14]. Συμπερασματικά η ύπαρξη αυτών των αερίων και κατά συνέπεια το φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι σημαντική ως προς την διατήρηση της ζωής όπως την ξέρουμε. Όμως, αν αρχίσουν και αυξάνονται οι ποσότητες των παραπάνω αερίων, όλο και περισσότερη ακτινοβολία θα παραμένει στην επιφάνεια της γης και όλο και περισσότερο θα αυξάνεται η θερμοκρασία στην επιφάνειά της.



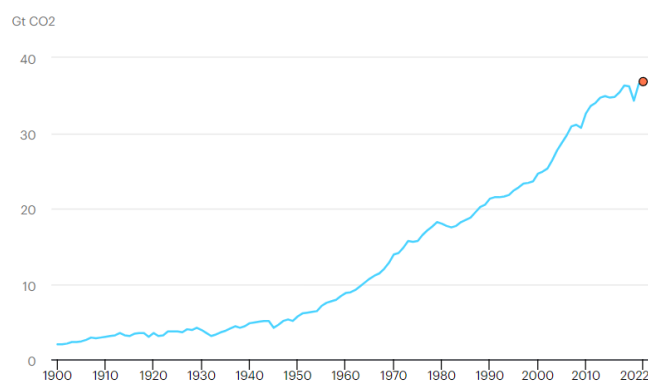
Εικόνα 2: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [14].

Ως αποτέλεσμα του αποτυχημένου ελέγχου και της ανεξέλεγκτης αύξησης της ποσότητας των αερίων αυτών είναι η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας (global warming) με συνέπεια την εμφάνιση όλο και πιο συχνά καυσώνων, λιώσιμο των πάγων, αύξηση της στάθμης της θάλασσας και σε μερικές περιπτώσεις και επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων [15], [16], [17].

Το αέριο που κυρίως προκαλεί την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, είναι το CO₂ με τη συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency, IEA). Στις παρακάτω Εικόνες 3 και 4, παρουσιάζονται οι ετήσιες εκπομπές του CO₂ στην ατμόσφαιρα από το 1900 μέχρι και το 2022 ανά χρονιά [18] καθώς επίσης και η συνολική εκπομπή του στην ατμόσφαιρα κατά την πάροδο αυτού του χρονικού διαστήματος [19], αντίστοιχα.

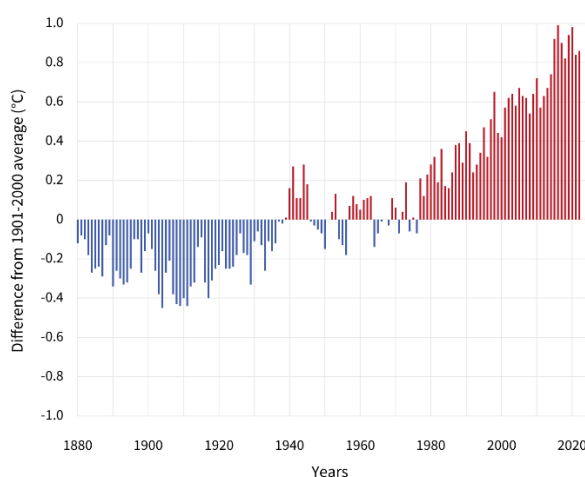


Εικόνα 3: Ετήσια εκπομπή του CO₂ σε γιγατόνους (Gt) στην ατμόσφαιρα, από το 1900 έως το 2022, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (IEA) [18].



Εικόνα 4: Συνολικές εκπομπές του CO₂ σε γιγατόνους (Gt) στην ατμόσφαιρα από το 1900 έως το 2022, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (IEA) [19].

Σύμφωνα με τις Εικόνες 3 και 4, επιβεβαιώνεται η συνεχώς αυξανόμενη ποσότητα του CO₂ στην ατμόσφαιρα, όπου γίνεται όλο και πιο απότομη από το 1950 έως και σήμερα, με την μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή να είναι το 2021 (πάνω από 2 γιγατόνους), λόγω της λήξης της πανδημίας και της καραντίνας (Εικόνα 3), σε αντίθεση με τις μικρότερες να είναι το 1945 και το 2020, ως αποτέλεσμα της επίδρασης του 2^{ου} Παγκοσμίου πολέμου και της ισπανικής γρίπης που υπήρχε τότε και του COVID-19, αντίστοιχα [20]. Δυστυχώς η συνολική εκπομπή του CO₂ κοντεύει να αγγίξει τους 40 γιγατόνους [21]. Το κυριότερο αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα της γης είναι η αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειάς της (βλ. Εικόνα 5) [22].

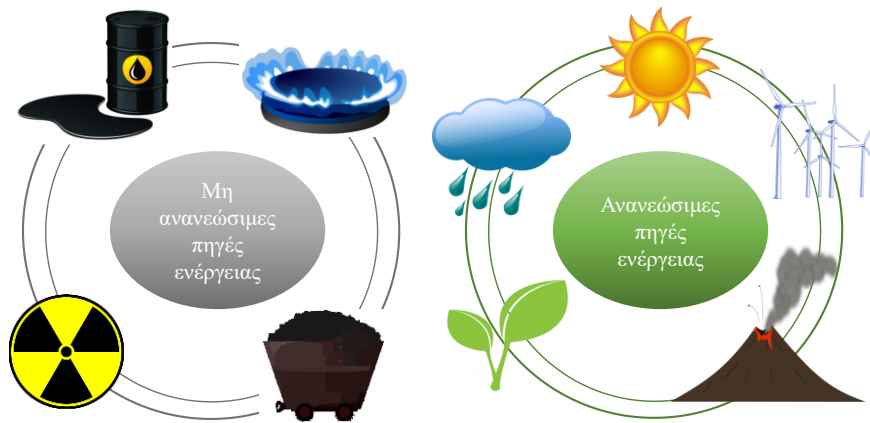


Εικόνα 5: Μέσος όρος διαφοράς θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης από το 1990 έως και σήμερα [22].

Περνώντας στο επόμενο υποκεφάλαιο, θα γίνει αναλυτική αναφορά των διαθέσιμων πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούνται αυτή την στιγμή στον πλανήτη με σκοπό μια καλύτερη εμβάθυνση στο ενεργειακό πρόβλημα.

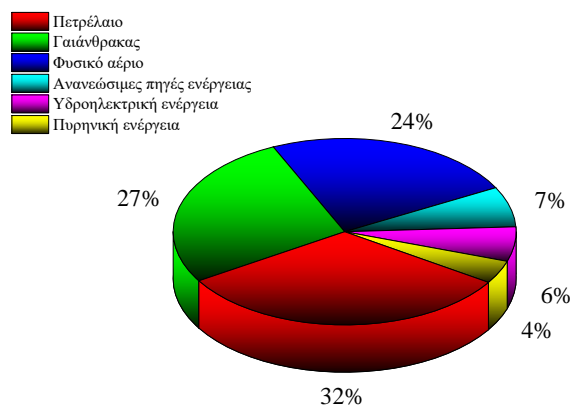
1.2 Πηγές ενέργειας

Καθώς στο προηγούμενο υποκεφάλαιο 1.1 αναφερθήκαμε στο ενεργειακό πρόβλημα που επικρατεί στην εποχή μας κρίνουμε ότι είναι απαραίτητη η αναφορά στις διαθέσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή και που μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βλ. Εικόνα 6) [5], [7], [23].



Εικόνα 6: Πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην σημερινή εποχή.

Στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνονται τέσσερις κύριες πηγές ενέργειας, το αργό πετρέλαιο ή ορυκτό λάδι, το φυσικό αέριο, ο γαιάνθρακας και η πυρηνική σύντηξη. Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνονται η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας, οι γεωθερμικές πηγές (ηφαίστεια κλπ.), η χρήση της αιολικής ενέργειας (ανεμογεννήτριες κλπ.), η χρήση του νερού (υδροηλεκτρική κλπ.) και η χρήση της βιομάζας. Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να συμπεριληφθεί και το υδρογόνου ως πηγή ενέργειας, αλλά περισσότερες πληροφορίες θα παρασχεθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται το συνολικό ποσοστό χρήσης πηγών ενέργειας χωρισμένο ανά πηγή [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], όπου φαίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας ενέργειας το καταλαμβάνει η χρήση του πετρελαίου (32%), στη συνέχεια ο γαιάνθρακας (27%), το φυσικό αέριο (24%), οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, βιομάζα, γεωθερμική) (7%), η χρήση του νερού για την παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας (6%) και τέλος η πυρηνική (4%) για το έτος 2022 (βλ. Εικόνα 7) [31].



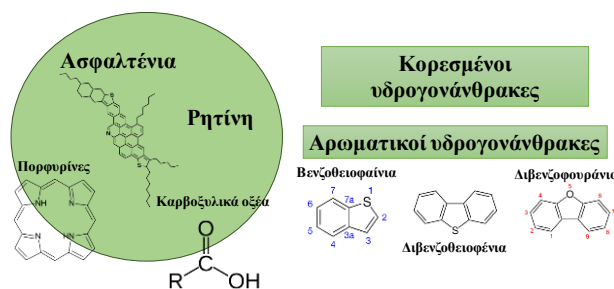
Εικόνα 7: Αναλογικό ποσοστό χρήσης πηγών ενέργειας παγκοσμίως για το 2022 [31].

1.2.1 Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

1.2.1.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο, χαρακτηριζόμενο ως μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, είναι αυτή τη στιγμή το πιο χρησιμοποιούμενο είδος ενέργειας στον πλανήτη με ποσοστό 32%. Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες θεωρείται από τους πολυτιμότερους φυσικούς πόρους, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητάς του, καθώς επίσης και ένας από τους κυριότερους, ή αν όχι ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει την παγκόσμια οικονομία, καθώς η τιμή του βαρελιού προσδιορίζει και αντανακλά την οικονομική κατάσταση του πλανήτη [32], [33], [34].

Το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ρητίνες, ασφαλτένια (οργανικές ενώσεις με θείο και άζωτο) και ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο, θείο και οξυγόνο αντίστοιχα. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνήθως περιλαμβάνουν ενώσεις με πολύ μικρή πολικότητα, όπως βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια και διβενζοφουράνια. Επιπλέον, οι επιμέρους ομάδες ενώσεων αζώτου, θείου και οξυγόνου που περιλαμβάνονται στα κλάσματα ρητίνης και ασφαλτενίου έχουν στην σύνθεσή τους πορφυρίνες και καρβοξυλικά οξέα (βλ. Εικόνα 8) [35], [36].



Εικόνα 8: Χημική σύνθεση του αργού πετρελαίου.

Η διεργασία που λαμβάνει χώρα για τον σχηματισμό του πετρελαίου ονομάζεται καταγένεση. Πριν από εκατομμύρια χρόνια, τα φύκια και τα φυτά ζούσαν σε ρηχές θάλασσες. Αφού πέθαναν και βυθίστηκαν στον πυθμένα της θάλασσας, το οργανικό υλικό και η άλγη αναμίχθηκαν με άλλα ιζήματα και θάφτηκαν στα έγκατα του πυθμένα της θάλασσας. Για εκατομμύρια χρόνια κάτω από υψηλή πίεση και θερμοκρασία, τα υπολείμματα αυτών των οργανισμών μετατράπηκαν σε αυτό που γνωρίζουμε σήμερα ως πετρέλαιο. Το πετρέλαιο μπορεί να χωριστεί σε άλλους πιο

χρήσιμους υδρογονάνθρακες μέσω κλασματικής απόσταξης σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως η άσφαλτος, το πετρέλαιο κίνησης, η βενζίνη, η κηροζίνη, η νάφθα κλπ. [36], [37].

Όσον αφορά την καύση του αργού πετρελαίου για την παραγωγή ενέργειας, αυτή παράγει κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό και σε μικρές ποσότητες τοξικά αέρια όπως οξείδια του αζώτου (NO_x) και οξείδια του θείου (SO_x). Τα παραπάνω αέρια συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, και επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου (παραγωγή αερίων NO_x και SO_x). Η ενεργειακή του πυκνότητα ανέρχεται στα 41,9 MJ/kg και μεγαλώνει καθώς χωρίζεται στα επιμέρους κλάσματα, όπως το πετρέλαιο κίνησης με 45,3 MJ/kg, η βενζίνη με 45,8 MJ/kg, η κηροζίνη με 46,3 MJ/kg κλπ. [38].

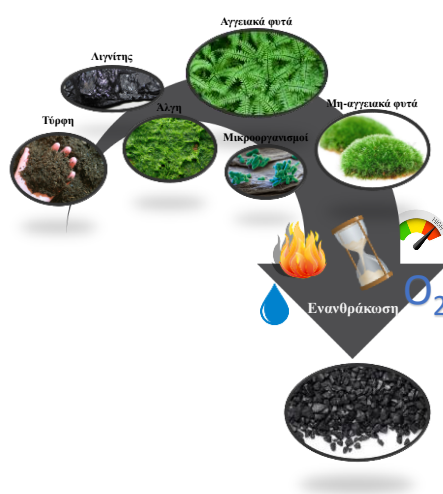
1.2.1.2 Γαιάνθρακας

Ο γαιάνθρακας, ως μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αποτελεί αυτή τη στιγμή τη δεύτερη μεγαλύτερη χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας του πλανήτη, περίπου το 27% [31]. Ξεκίνησε να χρησιμοποιείται κυρίως ύστερα από την 1^η βιομηχανική επανάσταση, όπου και έγινε για πρώτη φορά η καύση του για την μετατροπή της ενέργειας που παράγει σε κίνηση, δηλαδή χρήση του σε μηχανές καύσης, όπως τρένα, πλοία κλπ. [24].

Πέρα από την συμβολή του στην αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου υπάρχουν και τα προβλήματα υγείας που αντιμετωπίζουν οι άνθρωποι κατά την καύση του, αφού γίνεται απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων αερίων (CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO και NO_2), καθώς επίσης και σωματιδίων με συγκεκριμένο μέγεθος και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Επισημάνεται ότι όσο μικρότερο το μέγεθος τόσο πιο εύκολα διαπερνά τις μεμβράνες των πνευμόνων και έτσι αυξάνεται κατά πολύ και η πιθανότητα να περάσουν στο κυκλοφοριακό σύστημα, και ύστερα σε άλλα όργανα. Εντοπίζονται επίσης και ίχνη τοξικών μετάλλων όπως As, Cs, F, Se, Hg, U και Th, όπου ακόμη και σε μικρές ποσότητες είναι επιβλαβή για την υγεία [24], [39].

Περνώντας στη σύνθεση του γαιάνθρακα, η δημιουργία του μπορεί να διαρκέσει παραπάνω από 300 εκατομμύρια χρόνια, όπως στην περίπτωση του γαιάνθρακα της Πενσυλβανίας της Ανθρακοφόρου περιόδου, και στην περίπτωση του πετρελαίου. Η δημιουργία του γαιάνθρακα προκύπτει από την εναπόθεση τύρφης κατά τη διάρκεια μιας πολύπλοκης μετατροπής που ονομάζεται ενανθράκωση, σε

συνδυασμό με την παρουσία βιοπολυμερών αγγειακών και μη αγγειακών φυτών, φυκιών, μικροοργανισμών, νερού, οξυγόνου, ρητίνης, βρύων, υπολειμμάτων προϊστορικών οργανισμών και άλλων οργανικών και ανόργανων υλικών όπου και συσσωρεύτηκαν αργά σε στρώματα, διατηρώντας το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα (δημιουργία τύρφης) (βλ. Εικόνα 9). Στην σύνθεση του γαιάνθρακα πέρα από τα ανθρακικά άλατα, υπάρχουν και πολύτιμα μέταλλα και ανόργανα συστατικά σε πολύ μικρή συγκέντρωση [40]. Η ενεργειακή του πυκνότητα ανέρχεται στα 31,4 MJ/kg [38].



Εικόνα 9: Φυσική δημιουργία γαιανθράκων [40].

1.2.1.3 Φυσικό αέριο

Το τρίτο μεγαλύτερο ποσοστό χρήσης στις πηγές παραγωγής ενέργειας έχει το φυσικό αέριο, όντας και αυτό ως μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, φτάνοντας το 24%, λίγο πιο κάτω από αυτό του γαιάνθρακα. Ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1821 στην Φρεντόνια, ένα χωριό κοντά στην Νέα Υόρκη των Ηνωμένων Πολιτειών από τον William Hart, όπου και αργότερα μετονομάστηκε 'πατέρας' του φυσικού αερίου. Μέχρι το τέλος του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, χρησιμοποιούνταν μόνο τοπικά και για την παραγωγή ηλεκτρισμού, καθώς δεν υπήρχαν μέσα για την ασφαλή αποθήκευση και διανομή του. Το φυσικό αέριο θεωρείται ως η γέφυρα με σκοπό την μείωση των παραγόμενων αερίων που συμβάλλουν στην αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς περιέχει ποσοστιαία λιγότερο άνθρακα από τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, απελευθερώνοντας κατά 25% λιγότερο CO₂. Χρησιμοποιείται παγκοσμίως για την

παραγωγή ενέργειας στον ηλεκτρισμό, τη θέρμανση, τις μεταφορές καθώς επίσης και στην βιομηχανική παραγωγή [41], [42], [43], [44], [45].

Το φυσικό αέριο στην φυσική του μορφή είναι ένα άοσμο και άχρωμο αέριο. Βρίσκεται κυρίως σε δύο μορφές, το υγρό φυσικό αέριο, όπου και αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από μεθάνιο (CH_4), και σε αέριο, όπου είναι η μορφή που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή ενέργειας. Το αέριο είναι πλούσιο σε υδρογονάνθρακες και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (πάνω από 85%) και περιέχει, σε πολύ μικρές ποσότητες αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο και ίχνη αερίου υδρογόνου, θείου και αζώτου [46]. Περιέχοντας θείο και άζωτο είναι αναμενόμενο κατά την καύση του να παράγονται SO_x και NO_x , αλλά πρέπει να υποθεί ότι είναι μικρή η παραγόμενη ποσότητά τους. Η ενεργειακή του πυκνότητα ανά κιλό σε μορφή αερίου ανέρχεται στα 47,2 (MJ/kg) [38].

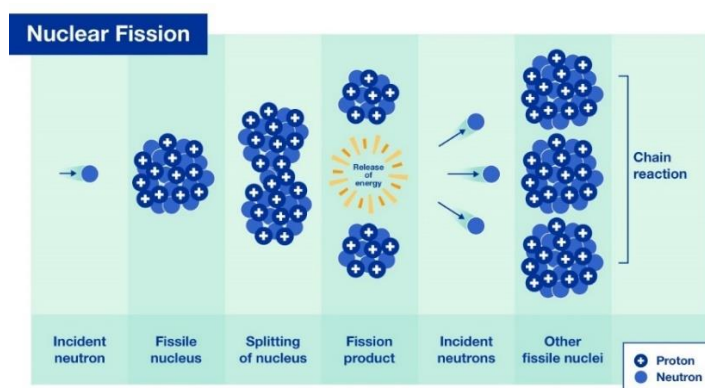
Ο σχηματισμός του οφείλεται σε τρεις κύριες διεργασίες, θερμογονική, βιογενή και αβιογενή διεργασία [47]. Η θερμογονική διεργασία περιλαμβάνει τη σχετικά αργή αποσύνθεση οργανικού υλικού που συμβαίνει σε ιζηματογενή αποθέματα υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης σε αυξημένο βάθος (ίδια διεργασία με αυτή του σχηματισμού του πετρελαίου). Ως αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας, το φυσικό αέριο (ή αλλιώς θερμογόνο μεθάνιο) και το πετρέλαιο σχηματίζονται [42], [48], [49], [50]. Η βιογενής διεργασία περιέχει την παραγωγή μεθανίου μέσω βακτηρίων (μεθανογόνα) από οργανική ύλη, με την εναπόθεσή τους σε πρώιμο στάδιο της ταφής τους [41], [51], [52]. Η τρίτη και τελευταία διεργασία σχηματισμού του φυσικού αερίου, η αβιογενής διεργασία, περιλαμβάνει ως αρχικό υλικό ηφαιστειακά αέρια και όχι οργανική ύλη. Το μεθάνιο σχηματίζεται από την αναγωγή του CO_2 κατά την ψύξη του μάγματος, συνήθως σε υδροθερμικά συστήματα κατά την αλληλεπίδραση νερού και πετρώματος [53], [54].

1.2.1.4 Πυρηνική ενέργεια

Η τελευταία πηγή ενέργειας στην κατηγορία των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, είναι η πυρηνική, με ποσοστό χρήσης 4% της παγκόσμιας παραγωγής, και είναι το μικρότερο ποσοστό, σύμφωνα με την Εικόνα 7 [31]. Η πυρηνική ενέργεια παράγεται από τον πυρήνα του ατόμου, ο οποίος αποτελείται από πρωτόνια και νετρόνια, με δύο τρόπους: α) με πυρηνική σχάση, όπου λαμβάνει χώρα όταν ένας βαρύς πυρήνας ενός ατόμου (ο πυρήνας που χρησιμοποιείται είναι το ουράνιο-235 (U-235))

διασπάται σε διάφορα μικρότερα μέρη και β) με πυρηνική σύντηξη όπου όταν δύο ελαφροί πυρήνες διαφορετικών ατόμων συντήκονται (συνδυάζονται) μεταξύ τους. Η πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιείται εξολοκλήρου για την παραγωγή ηλεκτρισμού και προέρχεται μόνο μέσω της πυρηνικής σχάσης (1^{ος} τρόπος).

Κατά την πυρηνική σχάση, ο πυρήνας ενός βαρέως ατόμου διασπάται σε δύο ή περισσότερους μικρότερους πυρήνες και απελευθερώνει ενέργεια. Όταν βομβαρδίζεται από ένα νετρόνιο, ο πυρήνας ενός ατόμου U-235 διασπάται συνήθως σε έναν πυρήνα βαρίου (Ba) και έναν πυρήνα κρυπτού (Kr), απελευθερώνονται δύο ή τρία νετρόνια, καθώς και ένα ορισμένο ποσό ενέργειας. Αυτά τα επιπλέον νετρόνια θα προκαλέσουν πυρηνική σχάση σε περιβάλλοντα άτομα U-235, ξεκινώντας έτσι μια αλυσιδωτή αντίδραση (Εικόνα 10). Η αντίδραση συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας όπου και μπορεί να μετατραπεί σε ατμό και στη συνέχεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Έτσι, σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα, η ενέργεια παράγεται με την έναρξη και τον έλεγχο μιας συνεχιζόμενης πυρηνικής αλυσιδωτής αντίδρασης. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι ηλεκτρική ενέργεια με χαμηλές εκπομπές CO₂ [55], [56], [57], [58], [59], [60].



Εικόνα 10: Διαδικασία Πυρηνικής σχάσης [60].

Συμπερασματικά, παρόλο που η ενέργεια που παράγεται από τις προαναφερθείσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αργό πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακας και πυρηνική σχάση) είναι επαρκής για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη, δημιουργούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως η εκπομπή ρυπογόνων ουσιών (CO₂, CO, SO_x, NO_x), με αποτέλεσμα την ενίσχυση του

φαινομένου του θερμοκηπίου, και αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, μέσω αναπνευστικών προβλημάτων και έκθεσης σε ραδιενέργεια. Ωστόσο, πέρα από τα σοβαρά προβλήματα που δημιουργούν στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου, δεν μπορούμε να βασιζόμαστε για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα σε αυτές τις πηγές ενέργειας, καθώς τα αποθέματα θα εξαντληθούν σύντομα, και η ανάγκη για άλλες πηγές ενέργειας αυξάνεται με επιτακτικό ρυθμό τα τελευταία χρόνια.

1.2.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Σύμφωνα με την προαναφερθείσα Εικόνα 7, η ηλεκτρική ενέργεια που προέρχεται από την χρήση του νερού είναι περίπου η ίδια με αυτή που παράγεται από όλες τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές (αέρας, ήλιος, γεωθερμική και βιομάζα). Παρόλα αυτά στη συνέχεια θα γίνει μια συνοπτική αναφορά και στις πέντε διαθέσιμες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

1.2.2.1 Νερό, Υδροηλεκτρική

Η υδροηλεκτρική ενέργεια ή πιο απλά η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από την χρήση νερού καταλαμβάνει το 6% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας για το 2022 [31]. Ο συγκεκριμένος τύπος ανανεώσιμης πηγής ενέργειας είναι ο μοναδικός που έχει προοδεύσει σημαντικά τα τελευταία χρόνια σε σχέση με τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές, διαθέτοντας επίσης και την υψηλότερη απόδοση ενέργειας, περίπου στο 90% [61].

Η χρήση του τρεχούμενου νερού για την παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιείται εδώ και πάρα πολλούς αιώνες, από την εποχή των αρχαίων Ελλήνων, όπου και χρησιμοποιούσαν νερόμυλους για την παραγωγή αλευριού από το σιτάρι. Τοποθετημένος σε ένα ποτάμι, ένας τροχός νερού μαζεύει το νερό που ρέει σε κουβάδες που βρίσκονται γύρω από τον τροχό. Η κινητική ενέργεια του ρέοντος ποταμού περιστρέφει τον τροχό και μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια που κινεί τον μύλο. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, η υδροηλεκτρική ενέργεια έγινε πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τον πρώτο υδροηλεκτρικό σταθμό να κατασκευάζεται στους καταρράκτες του Νιαγάρα το 1879. Ένας τυπικός υδροηλεκτρικός σταθμός αποτελείται από τρία μέρη: α) έναν ηλεκτρικό σταθμό όπου παράγεται η ηλεκτρική ενέργεια, β) ένα φράγμα που μπορεί να ανοίξει ή να κλείσει για να ελέγξει τη ροή του νερού και γ) έναν χώρο όπου μπορεί να αποθηκευτεί το νερό. Το νερό πίσω από το φράγμα ρέει μέσω μιας εισαγωγής και πιέζει τα πτερύγια ενός στροβίλου, προκαλώντας τη περιστροφή τους.

Ο στρόβιλος περιστρέφει μια γεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί εξαρτάται από το πόσο μακριά πέφτει το νερό και πόσο νερό κινείται μέσω του συστήματος [62], [63].

1.2.2.2 Αιολική ενέργεια

Η αιολική ενέργεια είναι η δεύτερη σε χρήση πηγή ενέργειας από την κατηγορία των ανανεώσιμων πηγών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μετά την υδροηλεκτρική, λόγω της σχετικά απλής και εύκολης υποδομής της, της ευνοϊκής σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας και της ωριμότητας της τεχνολογίας [64], [65]. Η αιολική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής που βασίζονται σε ανεμογεννήτριες ή απλούστερα οι ανεμογεννήτριες χρησιμοποιούν την κινητική ενέργεια του ανέμου που πνέει για να κινήσουν μια ηλεκτρική γεννήτρια και να παράξουν ηλεκτρική ενέργεια. Υπάρχουν δύο τύποι αιολικών πάρκων: χερσαία αιολικά πάρκα και υπεράκτια αιολικά πάρκα. Ένα αιολικό πάρκο που εγκαθίσταται στη θάλασσα ή στο γλυκό νερό είναι ένα παράδειγμα υπεράκτιου αιολικού πάρκου, ενώ ένα αιολικό πάρκο που εγκαθίσταται στην ξηρά είναι ένα χερσαίο αιολικό πάρκο [66]. Η πλειονότητα των αιολικών πάρκων είναι εγκατεστημένα στη στεριά, ωστόσο τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια τάση αύξησης της κατασκευής υπεράκτιων αιολικών πάρκων, ιδίως στην Ευρώπη. Η επιλογή της θέσης των αιολικών πάρκων εξαρτάται από τη μέση ετήσια ταχύτητα του ανέμου, η οποία πρέπει να είναι επαρκής για την παραγωγή της εκτιμώμενης ισχύος. Για παράδειγμα, οροπέδια σε μεγάλο υψόμετρο ή γενικά οι ακτές είναι ιδανικά παραδείγματα για την κατασκευή χερσαίων αιολικών πάρκων [67].

1.2.2.3 Ηλιακή ενέργεια

Μια από τις πιο σημαντικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται ευρέως στον πλανήτη πέρα από την υδροηλεκτρική είναι η αξιοποίηση της ιονίζουσας ακτινοβολίας του ήλιου προς παραγωγή ενέργειας. Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες που χρησιμοποιούν τον ήλιο σαν πηγή ενέργειας, η φωτοβολταϊκή και η ηλιακή θερμική ενέργεια [68].

Η φωτοβολταϊκή ενέργεια είναι μια από τις περισσότερο ευνοούμενες τεχνολογίες και προβάλλεται ως εναλλακτική πηγή ενέργειας στο μέλλον. Η σημερινή φωτοβολταϊκή ενέργεια παρέχει περίπου το 2% της παγκόσμιας ζήτησης της ηλεκτρικής ενέργειας [69]. Η απόδοση της παραγωγής ενέργειας που παρέχουν τα

φωτοβολταϊκά είναι στο 31%, το οποίο και ονομάστηκε Schockley-Queisser (SQ) όριο, παίρνοντας το όνομά του από τους Schockley και Queisser, καθώς ήταν οι πρώτοι που έδειξαν και διευθέτησαν την απόδοση ενός συμβατικού ηλιακού κυττάρου [70]. Προκειμένου να ξεπεραστεί το όριο SQ, έχουν δημιουργηθεί φωτοβολταϊκές τεχνολογίες, όπως το συγκεντρωτικό φωτοβολταϊκό σύστημα (concentrator photovoltaic system) (CPV), οι μετατροπείς θερμού φορέα (hot carrier converters), τα ηλιακά κύτταρα πολλαπλών διακλαδώσεων (multi-junction solar cells) (MJSC), η πλωτή φωτοβολταϊκή παραγωγή ενέργειας (floating PV power generation), η κάθετη μετατροπή φωτονίων υψηλής ενέργειας (down conversion of high energy photon) και η φωτοβολταϊκή θερμική τεχνολογία (Photovoltaic thermal (PV/T) technology) (PV/T) [71].

Η δεύτερη κατηγορία χρήσης της ηλιακής ενέργειας, είναι η μετατροπή της σε θερμική ενέργεια [72]. Αυτή εφαρμόζεται σήμερα στους περισσότερους βιομηχανικούς και οικιακούς χώρους με σκοπό την θέρμανση [73] και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [74]. Θεωρητικά, η θερμική ηλιακή ενέργεια είναι μια μορφή τεχνολογίας, όπου συλλέγει την ηλιακή ακτινοβολία και τη μετατρέπει σε θερμική ενέργεια με τη βοήθεια ενός ρευστού που ρέει κάτω από το δέκτη. Υπάρχουν τρεις τύποι ηλιοθερμικών συλλεκτών, οι συλλέκτες χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας [76]. Οι συλλέκτες χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας είναι συνήθως επίπεδες πλάκες που χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση πισινών και τη θέρμανση χώρων ή νερού για οικιακή χρήση. Οι συλλέκτες υψηλής θερμοκρασίας έχουν κάτοπτρα ή φακούς για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας από το ηλιακό φως όπου και προτιμάται περισσότερο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αντίθεση με τα απλά φωτοβολταϊκά, τα υλικά που χρησιμοποιούν την ηλιακή θερμική ακτινοβολία, είναι σε θέση να απορροφήσουν περισσότερο από το 90% της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να παρέχουν υψηλότερη απόδοση [75]. Τέτοιου είδους κατασκευές είναι οι ηλιακοί θερμοσίφωνες που χρησιμοποιούμε στην καθημερινότητά μας.

1.2.2.4 Βιομάζα

Βιομάζα είναι ο γενικός όρος που περιλαμβάνει τη φυτική και τη ζωική βιομάζα. Η ενέργεια του ήλιου, όταν προσλαμβάνεται από τα φυτά και μετατρέπεται με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης σε χημική ενέργεια, "δεσμεύεται" ή αποθηκεύεται με τη μορφή χερσαίας και υδάτινης βλάστησης. Η βλάστηση όταν χρησιμοποιείται ως τροφή από τα ζώα μετατρέπεται σε ζωική βιομάζα και περιττώματα. Τα περιττώματα των

χερσαίων ζώων, ιδίως των γαλακτοπαραγωγικών ζώων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας, ενώ τα περιττώματα των υδρόβιων ζώων διασκορπίζονται και δεν είναι δυνατή η συλλογή και η επεξεργασία τους για την παραγωγή ενέργειας [76].

Η χρήση της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας θεωρείται ως μια μηδενικής επιβάρυνσης πηγή για το περιβάλλον. Ουσιαστικά όταν καίμε βιομάζα ή τη χρησιμοποιούμε μετά τη μετατροπή της σε άλλους τύπους στερεών, υγρών ή αέριων καυσίμων (για παράδειγμα κάρβουνο, αιθανόλη, μεθάνιο), απελευθερώνουμε στην ατμόσφαιρα μόνο τον άνθρακα ως CO₂ που η βιομάζα είχε πρόσφατα δεσμεύσει από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της φωτοσυνθετικής διεργασίας. Αντίθετα, όταν καίμε ορυκτά καύσιμα κάνουμε καθαρή προσθήκη CO₂ στην ατμόσφαιρα, επειδή τα ορυκτά καύσιμα προέρχονται από φυτά και ζώα που έζησαν εκατομμύρια χρόνια πριν [77]. Επίσης, η βιομάζα περιέχει ελάχιστη ποσότητα αζώτου και σχεδόν καθόλου θείο, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, με αποτέλεσμα να μην απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα τα τοξικά αέρια NO_x και SO_x [78]. Η βιομάζα παρέχει λιγότερο από το 2% της συνολικής παραγόμενης ενέργειας του πλανήτη [31].

1.2.2.5 Γεωθερμική ενέργεια

Η γεωθερμική ενέργεια αναφέρεται στην ενέργεια που εξάγεται από το εσωτερικό της γης με φυσικές διεργασίες [79]. Αυτές οι φυσικές διεργασίες περιλαμβάνουν το νερό και τον ατμό, που μπορούν να μεταφέρουν γεωθερμική ενέργεια στην επιφάνεια της γης. Η γεωθερμική ενέργεια θεωρείται βιώσιμη, αξιόπιστη και οικονομικά αποδοτική πηγή ενέργειας [80], η οποία θα μπορούσε να αναπτυχθεί παντού. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν τη γεωθερμική ενέργεια των φυσικών θερμών πηγών για πολλά πράγματα, όπως το μπάνιο και το πλύσιμο, από την αρχή της ανθρώπινης ιστορίας [81], καθώς πρόκειται απλώς για ενέργεια που παράγεται από τη θερμότητα της Γης [82], σχεδόν 4000 μίλια κάτω από την επιφάνεια του εξωτερικού φλοιού. Ένας συμπαγής πυρήνας σιδήρου περιβάλλει τα λιωμένα πετρώματα στον πυρήνα της Γης που περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία με πολύ μεγάλο χρόνο ζωής, (τα τέσσερα ισότοπα που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή θερμότητας είναι ⁴⁰K, ²³²Th, ²³⁵U και το ²³⁸U) και που με την πάροδο του χρόνου αλλοιώνονται [83]. Έτσι, η συνεχής παραγωγή πολύ υψηλής θερμοκρασίας στο εσωτερικό της Γης οδηγεί στην παραγωγή γεωθερμικής ενέργειας. Η γεωθερμική ενέργεια είναι μία από τις διαθέσιμες βιώσιμες πηγές ενέργειας, επειδή το σημαντικό απόθεμα της θερμικής ενέργειας βρίσκεται μέσα στον φλοιό της [84].

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε από ιδιώτες σε μικρή κλίμακα και πρόσφατα η χρήση της άρχισε να παίρνει μεγαλύτερες διαστάσεις. Είναι φιλική προς το περιβάλλον και έχει υψηλή απόδοση. Επίσης, η χρήση της θεωρείται ότι αυξάνει την ενεργειακή ασφάλεια και βελτιώνει το βιοτικό επίπεδο [85]. Η εξαγωγή της θερμικής αυτής ενέργειας από την γη βρίσκεται σε συγκεκριμένες γεωγραφικές περιοχές που ονομάζονται γεωθερμικοί πόροι.

Συμπερασματικά, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αρχίζουν να έχουν μεγαλύτερη συμμετοχή στον τομέα της ενέργειας και να παράγουν όλο και μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής παραγωγής ενέργειας του πλανήτη. Δυστυχώς όμως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιορίζονται πάρα πολύ από τη γεωγραφική τους θέση (εγκατάσταση κοντά σε ποτάμια για την υδροηλεκτρική, σε μέρη με πολύ αέρα για την αιολική, περιοχές με πολύ ήλιο για την ηλιακή και εγκατάσταση κοντά σε γεωλογικά αποθέματα), χρειάζονται πολύ μεγάλο χώρο για την εγκατάστασή τους (ηλιακά πάνελ, ανεμογεννήτριες, εργοστάσιο εξαγωγής γεωλογικής ενέργειας και υδροηλεκτρικά εργοστάσια), είναι δύσκολη η διανομή της ενέργειας που παράγεται σε άλλες περιοχές που δεν είναι κοντά στις εγκαταστάσεις των ανανεώσιμων πηγών. Επίσης δεν υπάρχουν ακόμη δίκτυα διακίνησης και η απόδοση παραγωγής της ενέργειας είναι ακόμη χαμηλή, ειδικά στις περιπτώσεις παραγωγής ενέργειας από τον ήλιο και την βιομάζα.

Την τελευταία όμως δεκαετία η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην χρήση του υδρογόνου, χαρακτηρίζοντάς το ως το καύσιμο του μέλλοντος, ως μια εναλλακτική πηγή καυσίμου, καθώς έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από όλα τα υπόλοιπα διαθέσιμα καύσιμα 143 MJ/kg , η χρήση του έχει μηδενική παραγωγή ρύπων, μπορεί να παραχθεί εύκολα από άλλα είδη ενώσεων (καταλυτική διάσπαση των ενώσεων όπου είναι αποθηκευμένο, αντικείμενο που είναι ο πυρήνας της συγκεκριμένης διατριβής) και να χρησιμοποιηθεί ύστερα στην παραγωγή ενέργειας.

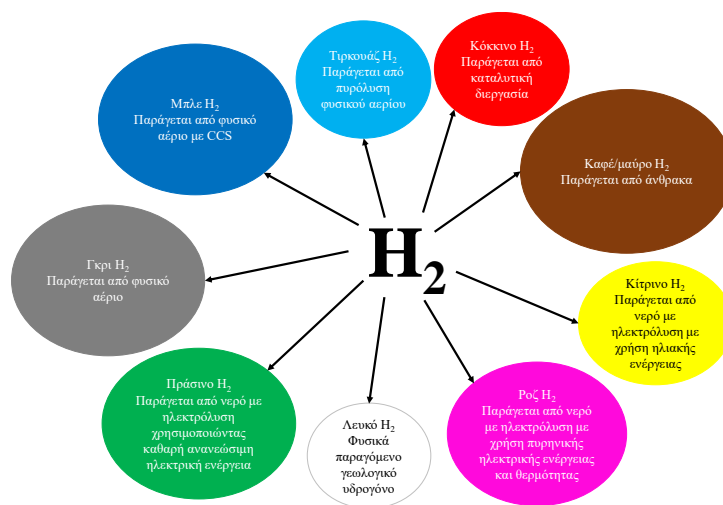
1.3 Υδρογόνο

1.3.1 Παραγωγή Υδρογόνου

Το H_2 είναι το πιο άφθονο και ελαφρύ στοιχείο ($2,016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$) στο σύμπαν, καθώς επίσης και το πιο ενεργειακά αποδοτικό καύσιμο στη γη είτε σαν θερμογόνο είτε σαν θερμαντική αξία, για παράδειγμα $9,5 \text{ gr H}_2$ παράγουν την ίδια ποσότητα ενέργειας με 25 gr βενζίνης [86], [87]. Το άτομο του υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο, δεν είναι τοξικό (πέρα από το μπορεί να είναι

ασφυξιογόνο σε μεγάλες ποσότητες και απουσία O₂) και ανήκει στα μη-μεταλλικά στοιχεία [88]. Είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο στοιχείο [89], το πλουσιότερο σε ενέργεια ανά μονάδα μάζας (143 MJ/kg), και σχεδόν τρεις φορές περισσότερο από τα στερεά καύσιμα (50 MJ/kg) [90]. Από την άλλη πλευρά, το υδρογόνο έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα στην αέρια κατάσταση και η υγροποίησή του είναι μια διαδικασία που καταναλώνει ενέργεια [91]. Το τελευταίο, αποτελεί μειονέκτημα για τη χρήση του ως καύσιμο. Επιπλέον, το H₂ δεν είναι διαθέσιμο ως φυσικά διαχωρισμένο υλικό σε αναλώσιμη κλίμακα, καθώς είναι συνήθως συνδεδεμένο με άλλα υλικά, κυρίως άνθρακα και οξυγόνο [92].

Το H₂ ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του κωδικοποιείται διαφορετικά, βάσει ενός χρώματος. Οι βασικοί τύποι υδρογόνου είναι εννέα, και χαρακτηρίζεται μαύρο ή καφέ, γκρι, μπλε, τρκουάζ, ροζ, κόκκινο, κίτρινο, πράσινο και άσπρο (βλ. Εικόνα 11). Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι τύποι H₂ αυτή την στιγμή στον πλανήτη είναι μαύρο, καφέ, μπλε και πράσινο H₂ [93].



Εικόνα 11: Μορφές παραγόμενου H₂ [93].

Μαύρο αποκαλείται το H₂ όταν χρησιμοποιείται για την παραγωγή του μαύρος άνθρακας (συνήθως σε μια διαδικασία αεριοποίησης). Καφέ όταν χρησιμοποιείται λιγνίτης (καφέ άνθρακας) για την παραγωγή του, επίσης με μια διεργασία αεριοποίησης. Γκρι αποκαλείται το H₂, που παράγεται από την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου ή αλλιώς αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR). Πρόκειται για μία από τις φθηνότερες τεχνολογίες παραγωγής H₂, με μικρό κόστος λειτουργίας και

παραγωγής, ενώ έχει και τεράστια απόδοση [94]. Ο ατμός και το φυσικό αέριο θερμαίνονται μαζί μέχρι τους 900 °C σε υψηλή πίεση παρουσία καταλύτη Ni. Η διεργασία παράγει ένα μείγμα CO και H₂, γνωστό ως μίγμα syngas, το οποίο επαναχρησιμοποιείται ακολούθως στην αντίδραση μετάθεσης νερού-αερίου για την περαιτέρω παραγωγή H₂ και CO₂. Η παραγωγή γκρι υδρογόνου έχει και πολλά μειονεκτήματα όπως, α) λόγω της φύσης της αντίδρασης που είναι ενδόθερμη, απαιτείται τεράστια ποσότητα θερμότητας σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες, β) η παραγωγή θερμότητας για την παραγωγή επιπλέον ατμού (υπερβαίνει τη στοιχειομετρία κατά δύο έως τρεις φορές) και γ) υπάρχουν περιπτώσεις όπου δεν εξάγεται υψηλής καθαρότητας H₂ καθώς υπάρχουν προσμίξεις και άλλων αερίων όπως CO, CO₂, CH₄ και H₂O [95]. Σε μια παρόμοια διεργασία που ονομάζεται αεριοποίηση, ο ατμός και το O₂ χρησιμοποιούνται για να σπάσουν οι μοριακοί δεσμοί του άνθρακα και να παραχθεί αέριο που αποτελείται από CO, H₂, CO₂, CH₄ και υδρατμούς. Αυτές οι διεργασίες οδηγούν επίσης σε παραγωγή σημαντικής ποσότητας CO₂, το οποίο πρέπει να δεσμευτεί και να αποθηκευτεί (CCS).

Το μπλε H₂ παράγεται με τον ίδιο τρόπο όπως και το γκρι υδρογόνο αλλά και με την εφαρμογή της CCS τεχνικής. Ουσιαστικά γίνεται δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ για την χρήση του σε άλλες παραγωγές υλικών, με αποτέλεσμα να υπάρχουν λίγες έως και μηδενικές εκπομπές του στην ατμόσφαιρα. Αυτή η μορφή H₂ θεωρείται ως μια από τις πιο εξελίξιμες και τις πιο αξιοποιήσιμες για το μέλλον [96], [97].

Όπως το γκρι και το μπλε H₂, έτσι και το τirkουάζ, χρησιμοποιεί επίσης CH₄ ως πρώτη ύλη, αλλά η διαδικασία πραγματοποιείται με θερμότητα που παράγεται από ηλεκτρισμό και όχι με την καύση ορυκτών καυσίμων. Στη διαδικασία που ονομάζεται πυρόλυση, το H₂ διαχωρίζεται από το CH₄ σε ένα στάδιο, μέσω ροής, με την χρήση ενός μεταλλικού καταλύτη σε μια στήλη φυσαλίδων σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1.065 °C). Αυτή η διαδικασία πυρόλυσης είναι μια ενδόθερμη αντίδραση όπου από ένα μόριο CH₄ παράγονται δύο μόρια H₂ σε αέρια μορφή και ένα μόριο άνθρακα σε στερεή μορφή. Η αντίδραση αυτή πλεονεκτεί έναντι της αναμόρφωσης του CH₄, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πιέσεις περιβάλλοντος. Θεωρητικά, η αντίδραση αυτή παράγει μεγαλύτερη ποσότητα στερεού άνθρακα από το H₂, με αναλογία 1 προς 3 υπέρ του άνθρακα. Ωστόσο, καθώς δεν υπάρχει διαδικασία αναμόρφωσης CH₄ δεν υπάρχουν ούτε αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Δεδομένου ότι δεν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα CO₂ και δεν ρυπαίνει τα υπόγεια ύδατα στους

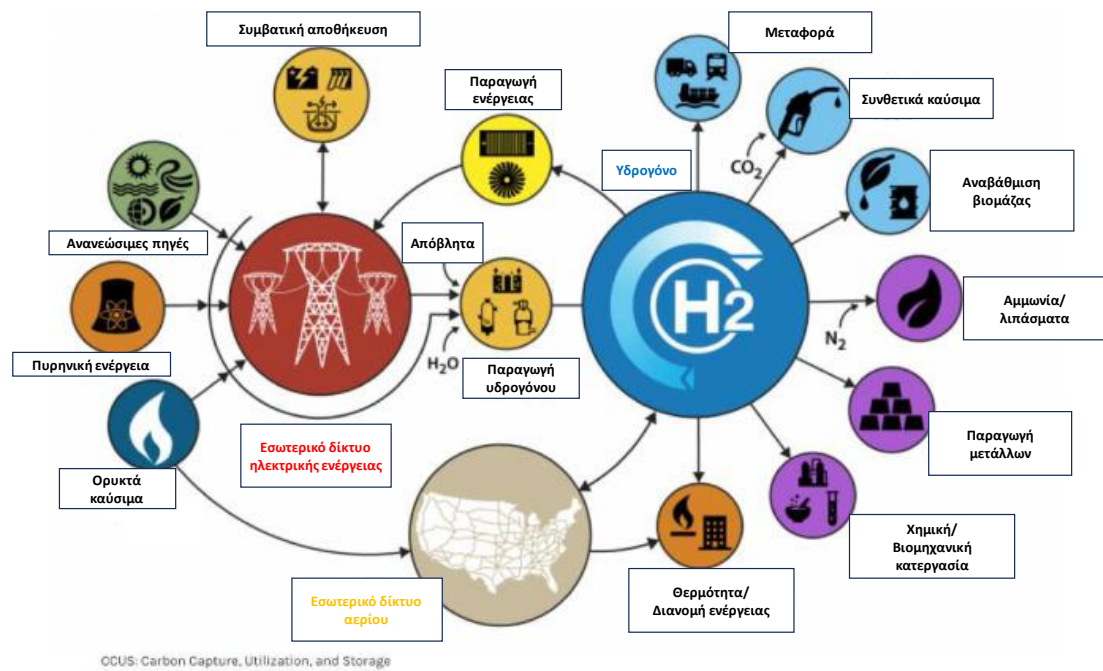
χώρους υγειονομικής ταφής, το τερκουάζ H_2 μπορεί να συμβάλει σε μελλοντική παραγωγή H_2 με χαμηλές εκπομπές άνθρακα [98].

Η παραγωγή του ροζ H_2 σχατίζεται με την χρήση της πυρηνικής ενέργειας κατά την οποία έχουμε μηδενικές εκπομπές ρύπων ή εκπομπές άνθρακα γενικά, κάνοντας την χρήση της πολύ ελκυστική για την παραγωγή H_2 στο μέλλον [93]. Το πράσινο H_2 παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ως πηγές ενέργειας, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το πράσινο H_2 θεωρείται ως η μορφή του H_2 που θα χρησιμοποιείται στο μέλλον, καθώς δεν υπάρχουν προσμίξεις κατά την παραγωγή του, είναι καθαρό H_2 , χωρίς εκπομπές CO_2 [99].

Το κίτρινο H_2 έχει να κάνει με την παραγωγή H_2 μέσω ηλεκτρόλυσης με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και κυρίως ηλιακής ενέργειας. Η διεργασία αυτή έχει μηδενικές εκπομπές ρύπων και είναι και αυτή μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για το μέλλον. Το λευκό H_2 , επίσης γνωστό ως φυσικό H_2 , είναι αέριο H_2 που παράγεται φυσικά μέσα στο φλοιό της Γης μέσω αντιδράσεων νερού-πετρώματος. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων νερού και ορυκτών πλούσιων σε σίδηρο, όπως ο ολιβίνης (Mg_2SiO_4 και Fe_2SiO_4), σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Το κόκκινο H_2 παράγεται με κάποια καταλυτική διεργασία από μόρια φορείς σε υψηλές ή ήπιες θερμοκρασίες [93]. Το συγκεκριμένο είδος H_2 που παράγεται κατά την καταλυτική διάσπαση ενώσεων, κυρίως οργανικών, είναι και το θέμα της συγκεκριμένης διατριβής.

1.3.2 Χρήση του Υδρογόνου ως καύσιμο

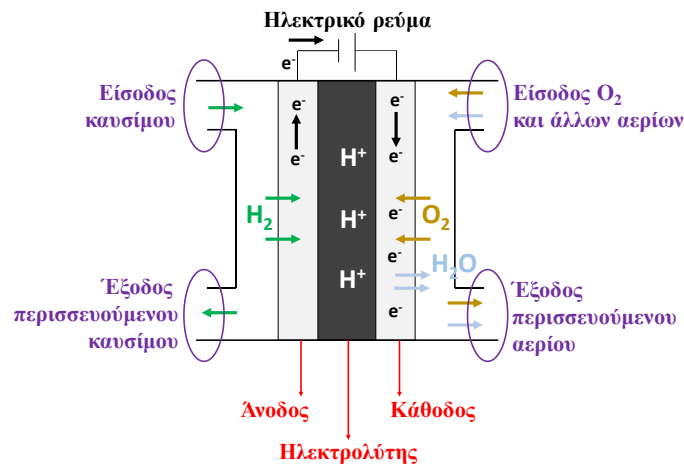
Το H_2 είναι ένας ευέλικτος ενεργειακός φορέας που έχει τη δυνατότητα να συμβάλει στην ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε διάφορους ενεργειακούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των τομέων της ηλεκτρικής ενέργειας, της θέρμανσης, των μεταφορών και της βιομηχανίας. Το H_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως ηλεκτρικά οχήματα με κυψέλες καυσίμου, εποχιακή αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, θέρμανση και βιομηχανικές διεργασίες (δύλιση μετάλλων, παραγωγή αμμωνίας, δύλιση πετρελαίου κ.λπ.). Στην παρακάτω Εικόνα 12, παρουσιάζονται οι τεχνικές παραγωγής H_2 , καθώς επίσης και οι χρήσεις του στην καθημερινότητα ή πιθανόν μελλοντικά [100].



Εικόνα 12: Παραγωγή και χρήση του υδρογόνου στη βιομηχανία [100].

Οι δύο μεγάλες χρήσεις του H_2 την σημερινή εποχή, εφόσον παραχθεί είναι η παραγωγή ενέργειας μέσω κυψελών καυσίμου (Hydrogen fuel cell) και η τουρμπίνα αερίου H_2 (Hydrogen gas turbine) [71].

Σε μια κυψέλη καυσίμου (FC), λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική αντίδραση προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, όπως κινητήρες, ηλεκτρονικές συσκευές ισχύος, φούρνοι ηλεκτρικού τόξου και τροφοδοτικά διακοπών [101]. Τα FC λειτουργούν διαφορετικά από τις κοινές μπαταρίες, καθώς απαιτείται συνεχή παροχή O_2 και καυσίμων όπως H_2 , CH_4 , αλκοόλες για να μπορέσει να λειτουργήσει και να παράγει συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια. Μια τυπική διάταξη κυψέλης καυσίμου H_2 είναι με χρήση μεμβράνης πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEMFC) (βλ. Εικόνα 13) [102].



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού FC [102].

Υπάρχουν τρία θεμελιώδη στοιχεία της PEMFC, τα οποία είναι η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης που βοηθούν στη διαδικασία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η άνοδος, η οποία είναι μια αρνητικά φορτισμένη ένωση, λειτουργεί ως αγωγός των ελεύθερων ηλεκτρονίων που συνδέονται με το καύσιμο H_2 , ενώ η κάθοδος, η οποία είναι μια θετικά φορτισμένη ένωση, επιτρέπει τη ροή του φορτίου. Η άνοδος συνδέεται με την κάθοδο μέσω ενός καταλυτικού στοιχείου, προκειμένου να επιτρέψει στο H_2 να ενωθεί με το O_2 στο τέλος της διαδικασίας και να σχηματίσει νερό. Ο ηλεκτρολύτης είναι κατασκευασμένος από ένα υλικό που έχει θετικά φορτισμένα ιόντα για να αναγκάσει τα ηλεκτρόνια να ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος φορτίων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, οι συνθήκες λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία και ο κατάλληλος τύπος καυσίμου, εξαρτώνται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, όπως συμβαίνει και με τον ηλεκτρολύτη και τους καταλύτες των ηλεκτροδίων [103].

Επιπλέον, τα FC κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Υπάρχουν πέντε κύριες ομάδες FC που παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τεχνολογιών κυψελών καυσίμου. Η απόδοση των FC μπορεί να φθάσει το 60% όσον αφορά τη μετατροπή της ενέργειας σε ηλεκτρική και το 80% μέσω της συνδυαστικής παραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, έχοντας 90% λιγότερες εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον, σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [104].

Πίνακας 1: Τύποι και χαρακτηριστικά των διαθέσιμων λειτουργικών τύπων FC [71].

Τύποι των κυψελών καυσίμου υδρογόνου	<i>Solid Oxide FC (SOFC)</i>	<i>Polymer Electrolyte Membrane FC (PEMFC)</i>	<i>Phosphoric Acid FC (PAFC)</i>	<i>Molten Carbonate FC (MCFC)</i>	<i>Alkaline FC (AFC)</i>
Τύπος ηλεκτρολύτη (ιόντα/μέσα μεταφοράς)	O ²⁻ ή κεραμική μήτρα με ελεύθερα ιόντα	H ⁺ ή μεμβράνη πολυμερούς που αγωγιμοποιεί ιόντα	H ⁺ /H ₃ PO ₄	CO ₃ ²⁻ ή μείγμα λιωμένων αλκαλικών ανθρακικών αλάτων	OH ⁻ ή υδατικό διάλυμα KOH
Υλικά κατασκευής	Κεραμικά, Υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες	Μέταλλο, Άνθρακας, Πλαστικό	Κεραμικά, Άνθρακας	Κεραμικά, Υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες	Μέταλλο, Πλαστικό
Καύσιμο	H ₂ ή αναμορφωμένο αέριο	H ₂ ή μεθανόλη	H ₂ ή αναμορφωμένο αέριο	H ₂ ή αναμορφωμένο αέριο	H ₂
Οξειδωτικό εσωτερικής αναμόρφωσης	Ναι	Όχι	Όχι	Ναι	Όχι
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	750–1000	25–85	190–210	650–700	90–260
Ηλεκτρική απόδοση συστήματος (%)	45–55	25–45	35–45	40–50	30–40
Συνολική απόδοση συστήματος (ηλεκτρική και θερμική) (%)	68–77	60–75	69–80	60–65	65–68
Κύριες εναισθησίες σε μολυσματικούς παράγοντες	Θείο (Sulphur)	Θείο (Sulphur), CO, NH ₃	Θείο (Sulphur), CO που ξεπερνά το 1% ανά mole	Θείο (Sulphur)	Θείο (Sulphur), CO, CO ₂

Από τον Πίνακα 1, παρατηρείται ότι όλοι οι διαθέσιμοι τύποι FC που χρησιμοποιούνται σήμερα, έχουν μια συνολική απόδοση (ηλεκτρικής και θερμικής αποδοτικότητας) από 60-80%, με τα SOFC και MCFC να έχουν την καλύτερη ηλεκτρική απόδοση, μέχρι 50% όλα τα υπόλοιπα και τη μικρότερη να ξεκινάει στα 25% του PEMFC. Τρία από αυτά, το SOFC, PAFC και MCFC έχουν κεραμικά ως υλικά κατασκευής και τα άλλα δύο PEMFC και AFC αποτελούνται από μέταλλο και πλαστικό. Το μοναδικό FC που χρησιμοποιεί καθαρό H₂ για καύσιμο είναι το AFC, με τα υπόλοιπα να είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουν αναμορφωμένο αέριο, στην περίπτωση των SOFC, PAFC και MCFC ή μεθανόλη όπως στην περίπτωση του PEMFC. Τρία από αυτά δεν χρειάζονται οξειδωτικό εσωτερικής αναμόρφωσης, PEMFC, PAFC και AFC, και τα υπόλοιπα δύο, SOFC και MCFC να είναι απαραίτητο για τη λειτουργία τους. Την υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας την έχει το SOFC (700-1000 °C), στη συνέχεια το MCFC (650-700 °C), ακολουθούμενο από το AFC (90-

260 °C), το PAFC (90-210 °C) και το τελευταίο με την μικρότερη θερμοκρασία λειτουργίας είναι το PEMFC (25-85 °C). Τέλος, όλα είναι ευαίσθητα στην μόλυνση από θείο και μερικά και στο CO (PEMFC, PAFC και AFC), στην αμμωνία (PEMFC) και στο CO₂ (AFC) [71].

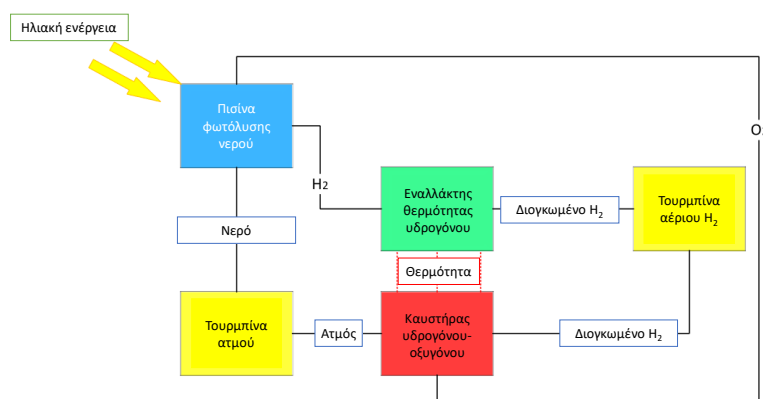
Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα και των πέντε τύπων FC. Η χρήση και η επιλογή του κατάλληλου τύπου FC έχει να κάνει με τον τύπου του καυσίμου που έχουμε διαθέσιμο για να λειτουργήσει, την θερμοκρασία λειτουργίας τους, την αποδοτικότητά τους και την διαχείριση του ηλεκτρολύτη στο FC, όπου είναι από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν τα FC σήμερα.

Ένα FC χρειάζεται μια ροή H₂ τουλάχιστον 15 ml/min [105] για να μπορέσει να λειτουργήσει, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με την καταλυτική διάσπαση οργανικών ενώσεων προς αέριο H₂ και απευθείας δρομολόγηση προς το εσωτερικό του [71].

Πίνακας 2: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των διαθέσιμων λειτουργικών τύπων FC [71].

Τύποι των κυψελών καυσίμου υδρογόνου	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Solid Oxide FC (SOFC)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Ικανό να μειώσει τα προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη 2) Υψηλή αποδοτικότητα 3) Ικανό να λειτουργήσει με μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών 4) Ευελιξία καυσίμου 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας 2) Διάφορες απαιτήσεις για τα κεραμικά υλικά, όπως χημική συμβατότητα, συμβατότητα θερμικής διαστολής και σταθερότητα σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες
Polymer Electrolyte Membrane FC (PEMFC)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Δυνατότητα μείωσης των προβλημάτων διαχείρισης και διάβρωσης του ηλεκτρολύτη 2) Γρήγορη εκκίνηση με χαμηλή θερμοκρασία 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Υψηλό κόστος κατασκευής 2) Πολύπλοκος σχεδιασμός διπολικής πλάκας
Phosphoric Acid FC (PAFC)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Υψηλή ανοχή στις προσμίξεις του υδρογόνου 2) Υψηλή αποδοτικότητα 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Μικρότερη παραγόμενη ισχύς σε σύγκριση με άλλα FC 2) Σύντομη διάρκεια ζωής 3) Υψηλό κόστος συντήρησης
Molten Carbonate FC (MCFC)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Ικανό να μειώσει τα προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη 2) Υψηλή αποδοτικότητα 3) Ικανό να λειτουργήσει με μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Υψηλό κόστος συντήρησης 2) Σύντομη διάρκεια ζωής
Alkaline FC (AFC)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Ικανό να λειτουργήσει με μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών 2) Ταχύτερη αντίδραση της καθόδου σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη, συνεπώς υψηλή απόδοση 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Σύντομη διάρκεια ζωής 2) Απαιτείται συνεχή παροχή καθαρού οξυγόνου και υδρογόνου

Η τουρμπίνα αέριου H₂ (HGT), είναι ένας τρόπος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα με τη χρήση αέριου H₂ ως καύσιμο, με μικρό κόστος. Η χρήση των HGT για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έχει μηδενική εκπομπή ρύπων (CO₂ και NO_x) και είναι φιλική προς το περιβάλλον (βλ. Εικόνα 14) [106]. Τη σημερινή εποχή χρησιμοποιούνται τρεις τύποι εφαρμογών HGT [273], οι οποίοι είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ολοκληρωμένο κύκλο συνδυασμένης αεριοποίησης (IGCC), οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν CO₂ πριν από την καύση, το οποίο δεσμεύεται (CCS), και οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που είναι βασισμένοι στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, στην οποία η ενέργεια του H₂ χρησιμοποιείται ως δευτερογενής ενέργεια [107].



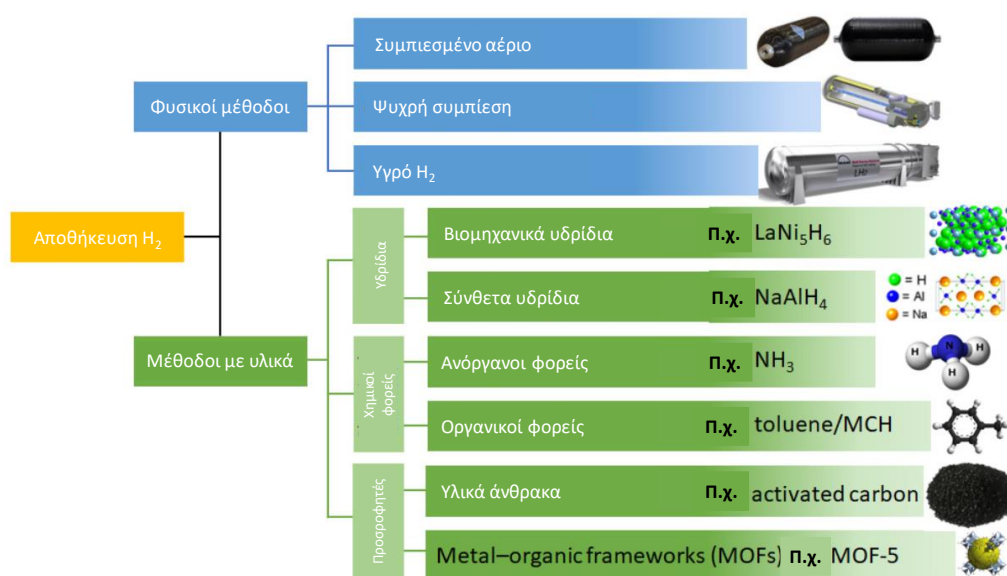
Εικόνα 14: Αρχή λειτουργίας τουρμπίνας H₂ και τουρμπίνας αερίων για την παραγωγή ενέργειας [108].

Πρόσφατα, προτάθηκε μια νέα ιδέα θερμικού κύκλου, βασισμένη στο HGT, όπου είναι ο συνδυασμός τουρμπίνας H₂ και τουρμπίνας αερίων σε σειρά με τη βοήθεια δεξαμενής φωτόλυσης νερού (WPP). Με τη μέθοδο αυτή, αρχικά, το νερό διασπάται σε H₂ και O₂ μέσω της WPP με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας. Στη συνέχεια, το παραγόμενο H₂ αποστέλλεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας H₂ (HHE) για να θερμανθεί πριν εισέλθει στην τουρμπίνα αερίων. Στη συνέχεια, αποστέλλεται σε έναν καυστήρα υδρογόνου-οξυγόνου (HOC), για να καεί με καθαρό O₂ που παράγεται από τον WPP για την παραγωγή ατμού με υψηλή θερμοκρασία. Η μερική θερμική ενέργεια που παράγεται στον HOC χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του H₂ στον HHE. Εν τω μεταξύ, ο παραγόμενος ατμός αποστέλλεται στον αμοστρόβιλο για την παραγωγή

πρόσθετης ισχύος. Στη συνέχεια, ο χρησιμοποιημένος ατμός συμπυκνώνεται σε νερό και μεταφέρεται στον WPP [108].

1.3.3 Αποθήκευση και μεταφορά

Για την αποθήκευση και μεταφορά του H_2 χρησιμοποιούνται δύο στρατηγικές, μια με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες όπου σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνεται το συμπιεσμένο αέριο H_2 , το ψυχρό συμπιεσμένο H_2 και το υγρό H_2 , και η δεύτερη με βάση την δέσμευσή του σε υλικά, υδρίδια, οργανικούς φορείς και σε υλικά που δρουν ως προσροφητές.



Εικόνα 15: Τρόποι αποθήκευσης του H_2 [93].

Ένας τρόπος αποθήκευσης του H_2 είναι η συμπίεση και ρευστοποίηση. Τη σημερινή εποχή, το H_2 αποθηκεύεται κυρίως σε δεξαμενές σε αέρια ή υγρή μορφή για εφαρμογές μικρής κλίμακας, αλλά αυτές οι μέθοδοι αποθήκευσης έχουν πολλούς περιορισμούς και απαιτούνται πιο μακροπρόθεσμες και μεγάλης κλίμακας επιλογές για την κάλυψη των αναγκών. Το H_2 μπορεί να συμπιεστεί σε πίεση 700 bar, απαιτώντας πολύ μεγάλες δεξαμενές, λόγω της πολύ μικρής πυκνότητάς του [109]. Προβλήματα παρουσιάζονται επίσης και με τα σχέδια δεξαμενών συμπιεσμένου H_2 , καθώς υπάρχουν προβλήματα ασφαλείας λόγω της ευθραυστότητας που προκαλεί το H_2 στις επιφάνειες, απαιτώντας χρήση υλικών συμβατών με το H_2 σε υψηλή πίεση [110].

Η υπόγεια αποθήκευση σε γεωλογικούς τόπους (π.χ. σπήλαια αλατιού, εξαντλημένες δεξαμενές πετρελαίου/φυσικού αερίου και υδροφορείς) αποτελεί μια φθηνή και αποτελεσματική λύση σε σύγκριση με τις δεξαμενές υπό πίεση για την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων H_2 . Τα αλατούχα σπήλαια είναι ιδανικά για βραχυπρόθεσμη και μεσοπρόθεσμη αποθήκευση, καθώς επιτρέπουν πολλαπλούς κύκλους έγχυσης-επαναπροσθήκης ανά έτος με πολύ γρήγορους ρυθμούς, υψηλή απόδοση (έως 98%) και χωρίς να μολύνεται το αποθηκευμένο H_2 [110]. Οι υδροφόροι ορίζοντες και οι εξαντλημένοι ταμιευτήρες υδρογονανθράκων είναι ιδανικοί για μακροπρόθεσμη αποθήκευση, προσφέροντας μεγάλες αποθηκευτικές ικανότητες με το χαμηλότερο κόστος [111]. Εάν ένας εξαντλημένος ταμιευτήρας υδρογονανθράκων φαίνεται να αποτελεί μια βολική επιλογή χάρη στις προεγκατεστημένες και γνωστές δομές, τότε πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη τα διαφορετικά χημικά-φυσικά χαρακτηριστικά του H_2 σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες, διότι θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη γεωλογική ακεραιότητα του ταμιευτήρα, καθώς και τις δομές κάτω από τη γεώτρηση και στην επιφάνεια. Επιπλέον, οι εξαντλημένοι ταμιευτήρες περιέχουν ρύπους που θέτουν σε κίνδυνο τη χρήση τους για εφαρμογές υψηλής καθαρότητας και οι υδροφορείς μπορεί να χάσουν H_2 λόγω αντιδράσεων με πετρώματα, υγρά και μικροοργανισμούς [110]. Ως εκ τούτου, τα αλατούχα σπήλαια είναι γνωστά ως η καλύτερη επιλογή από μικροβιακή και γεωχημική άποψη [112].

Τα συστήματα αγωγών θα μπορούσαν να επιτρέψουν τη μεταφορά μεγαλύτερου όγκου H_2 , και οι αγωγοί φυσικού αερίου θα μπορούσαν να συμμετέχουν στη διακίνηση καθαρού H_2 , αλλά θα απαιτούνταν πρόσθετη ικανότητα μεταφοράς και αποθήκευσης. Εναλλακτικά, το H_2 μπορεί να εγχυθεί απευθείας σε αγωγούς φυσικού αερίου, με αλλαγές που θα επιτρέπουν εγχύσεις μίγματος 5-20% κατ' όγκο H_2 [110].

Σε περίπτωση έλλειψης αγωγών, το υγρό H_2 επιτρέπει την αποθήκευση υψηλής πυκνότητας και τη μεταφορά μεγάλου όγκου σε μεγάλες αποστάσεις, αλλά απαιτεί μια πολύ ενεργοβόρα διαδικασία, επειδή το H_2 πρέπει να υγροποιηθεί στους $-235\text{ }^\circ\text{C}$ και να αποθηκευτεί σε κρυογονικές δεξαμενές. Για να διατηρηθεί η χαμηλή θερμοκρασία του χρησιμοποιούνται υγρό N_2 και He [110], [113].

Η αποθήκευση σε στερεά φάση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων H_2 . Αυτό θα προσέφερε ασφάλεια, ευκολία στη μεταφορά και υψηλή απόδοση σε σχέση με τα συστήματα αποθήκευσης συμπιεσμένου

ή υγρού H_2 [114]. Περιέχει υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης, εξαιρετική σταθερότητα, καθώς και μεγάλη θερμοδυναμική και κινητική απόδοση [115]. Παρόλα αυτά, οι εν λόγω τεχνολογίες βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο και γενικά δεν είναι δυνατόν να ενσωματωθούν στην υπάρχουσα υποδομή.

Άλλοι εναλλακτικοί τρόποι αποθήκευσης και μεταφοράς είναι με δέσμευσή του όπως η χημειορρόφηση και η φυσιορρόφηση. Υπάρχει επίσης και η προσρόφηση H_2 στην επιφάνεια πορωδών υλικών, όπως υλικά άνθρακα, ζεόλιθοι και MOFs (metal organic frameworks). Τα πορώδη συστήματα, παρουσιάζοντας ταχεία και αναστρέψιμη απορρόφηση, μπορούν να αποτελέσουν επιλογή για τη μακροχρόνια αποθήκευση H_2 , αλλά αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες ή υπό πολύ υψηλές πιέσεις [116]. Τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα επιτρέπουν την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων H_2 με αντιστρεπτό τρόπο, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης επιφάνειάς τους [116], [117]. Επίσης, είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν οι ικανότητες απορρόφησης της τέφρας άνθρακα, η οποία, από απόβλητο, μετατρέπεται σε νέα πρώτη ύλη, όπως ο ζεόλιθος [118]. Τέλος, τα πορώδη μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs) που προαναφέρθηκαν, αποτελούν εξαιρετικά υλικά που επιτρέπουν την άμεση απορρόφηση και απελευθέρωση του H_2 όπου και συμβαίνει με εξαιρετική ταχύτητα [119]. Επίσης, είναι δυνατή και η αποθήκευσή του μέσω υδριδίων μετάλλων ή υγρών φορέων, όπως αμμωνία και υγροί οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHCs).

Οι υγροί οργανικοί φορείς H_2 (LOHCs) παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω του ότι απαιτούν λιγότερους αποθηκευτικούς χώρους σε σύγκριση με το υγρό H_2 (βλ. Εικόνα 15). Τα μόρια που περιέχουν H_2 μπορούν να λειτουργήσουν ως αποθηκευτικά μέσα, δεσμεύοντας το H_2 χημικά [120]. Χρησιμοποιώντας αντιστρεπτές καταλυτικές διεργασίες υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης (LOCH), επιτυγχάνεται η δυνατότητα μεταφοράς υδρογόνου, προσφέροντας αυξημένη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με το μοριακό H_2 , αποθηκευοντάς το χωρίς απώλειες, ακόμα και κατά τη διάρκεια μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ή κατά τη μεταφορά υπό ήπιες συνθήκες, προσφέροντας υψηλή καθαρότητα στο ελευθερωμένο H_2 [121], [122]. Η καταλυτική διάσπαση LOHC είναι το κεντρικό κομμάτι της παρούσας διατριβής, οπότε θα αναφερθούμε αναλυτικότερα σε αυτό παρακάτω.

Η NH_3 προσφέρει την υψηλότερη συνολική ενεργειακή απόδοση, αλλά αντίθετα με τα LOHC, επιτρέπει τη μονόδρομη μετατροπή υδρογόνου, αφού μπορεί να

χρησιμοποιηθεί απευθείας σε εξειδικευμένες κυψέλες καυσίμου [113] ή μέσω θερμικής διάσπασης και καθαρισμού [123]. Παρόμοια με τα LOHCs, και η NH_3 παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα: προσφέρει υψηλή πυκνότητα H_2 , βασίζεται στην ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία Haber-Bosch για την παραγωγή της και διασπάται μέσω ενδοθερμικής καταλυτικής αντίδρασης προς απελευθέρωση H_2 , απαιτώντας αποτελεσματικούς καταλύτες [113].

1.3.4 Υγροί Οργανικοί Φορείς Υδρογόνου, Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)

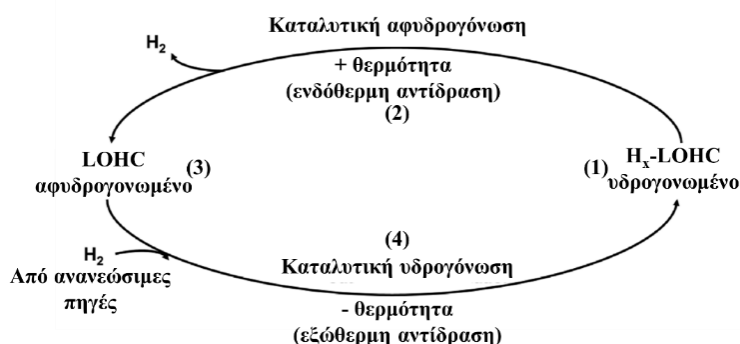
Τα LOHCs είναι οργανικά μόρια τα οποία έχουν αποθηκευμένο στο μόριό τους υδρογόνο, και με την κατάλληλη καταλυτική διεργασία μπορούν να το διασπάσουν, παρέχοντας καθαρό H_2 και συνήθως παραπροϊόντα με βάση τον άνθρακα.

Τα LOHC είναι υγρά ή στερεά χαμηλής τήξης, γνωστά ως χημικές ενώσεις που μπορούν να υδρογονωθούν και να αφυδρογονωθούν υπό υψηλές θερμοκρασίες με την παρουσία καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρωταρχική δομή των ενώσεων LOHC με αρκετά άτομα άνθρακα διατηρείται μετά την απελευθέρωση του H_2 κατά την απόσπαση, ενώ συμβαίνει το αντίθετο με τα καύσιμα που βασίζονται σε ορυκτά, τα οποία καίγονται και καταναλώνονται πλήρως [124].

Μια κυρίαρχη πλεονεκτική πτυχή των LOHC είναι η άμεση και αποτελεσματική ανταπόκρισή τους με το υφιστάμενο σύστημα καυσίμων, παρέχοντας τη δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου με ελάχιστες απώλειες, είτε σε μακροπρόθεσμο επίπεδο είτε κατά τη μεταφορά τους. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η υψηλή καθαρότητα του απελευθερωμένου H_2 από το LOHC. Σε ό,τι αφορά τη σχεδίαση των καταλυτών, αυτή στοχεύει στην υψηλή εκλεκτικότητα υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης, προκειμένου να αποφευχθεί η διάσπαση ενδομοριακών δεσμών άνθρακα-άνθρακα (καθώς και δεσμών με ετεροάτομα εκτός του υδρογόνου), και η ακόλουθη αποσύνθεση και δημιουργία σωματιδίων. Επιπλέον, ορισμένες χημικές δομές αντιδρούν ευκολότερα στην υδρογόνωση ή αφυδρογόνωση από άλλες [125].

Έχουν εντοπιστεί κοινοί κανόνες για τον σχεδιασμό ενώσεων με ευνοϊκή θερμοδυναμική που είναι κατάλληλες για την αφυδρογόνωση, οι οποίοι προσδιορίζουν: α) ετεροκυκλικές ενώσεις, ιδίως τα δικυκλικά ετεροαρένια, είναι ευνοϊκές λόγω της μειωμένης αρωματικότητας του μορίου [126], β) ένας 5μελής ετεροκυκλικός δακτύλιος είναι ευνοϊκός ως προς την αφυδρογόνωση [127], γ) η ομάδα $-\text{NH}$ ή $-\text{NR}$ στη θέση 1 ενός δακτυλίου υδρογονανθράκων είναι ευνοϊκή ως προς την αφυδρογόνωση. Ο

δεσμός N-H είναι ασθενέστερος από τον δεσμό C-H και οι δεσμοί C-H που είναι δίπλα σε άτομο N είναι ασθενέστεροι από τους δεσμούς C-H που είναι δίπλα σε ένα άτομο C. Το στεरिकό εμπόδιο γύρω από το άτομο N- αυξάνει το ρυθμό αφυδρογόνωσης [128], δ) τα άτομα N ή οι υποκαταστάτες σε 1,3 θέση είναι ευνοϊκοί, αλλά ορισμένες αζόλες, π.χ. το ιμιδαζόλιο, είναι ανθεκτικές στην αφυδρογόνωση [127], ε) οι ευνοϊκές ενθαλπίες δέσμευσης υδρογόνου των LOHC είναι επαρκείς για να εξασφαλίσουν τη σταθερότητα του υδρογονωμένου μορίου και να επιτύχουν αποδεκτή θερμοκρασία αφυδρογόνωσης. Οι Wild et al. όρισαν το επιθυμητό εύρος ενθαλπίας από 40 έως 70 kJ mol⁻¹ H₂ [129] και οι Cooper et al. από 42 έως 54 kJ mol⁻¹ H₂ [130], ζ) η αύξηση του αριθμού των συντηγμένων αρωματικών δακτυλίων μειώνει τις ενθαλπίες υδρογόνωσης, ωστόσο οι μεγάλες πολυαρωματικές ενώσεις είναι στερεές [130] και η) η αφυδρογόνωση είναι πιο ευνοϊκή για τους κυκλικούς υδρογονάνθρακες υποκατεστημένους με αλκύλιο και για τους πενταμελείς δακτυλίους από ό,τι για τους εξαμελείς δακτυλίους [130], [131].



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση της καταλυτικής διάσπασης και επαναδημιουργίας της δομής των LOHCs [132].

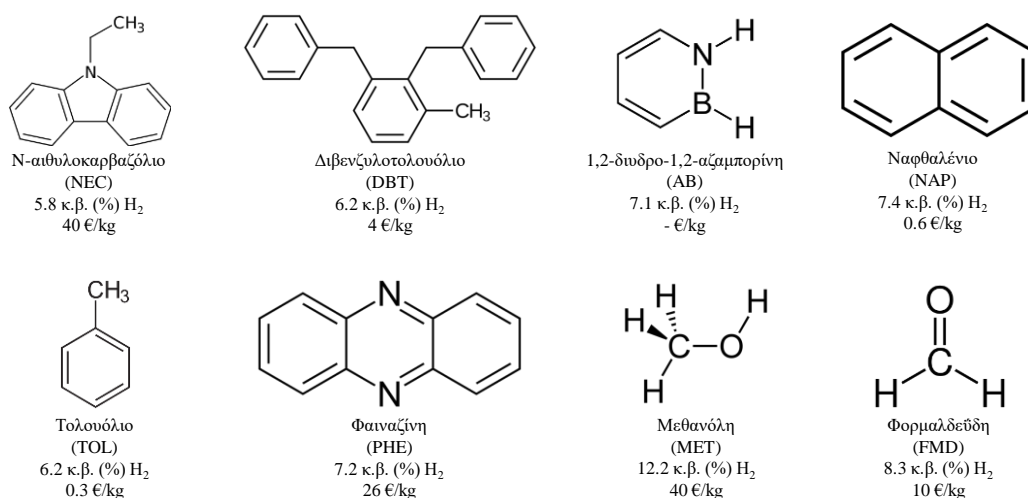


Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας των LOHCs από την δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ [132].

Στην Εικόνα 16 παρουσιάζεται ο καταλυτικός κύκλος διάσπασης και επαναδημιουργίας των LOHCs μετά την αφυδρογόνωση και υδρογόνωσή τους. Στο στάδιο (1), έχουμε την υδρογονωμένη μορφή των Hx-LOHCs, με διαθέσιμα άτομα υδρογόνου στο μόριό τους έτοιμα για διάσπαση. Στη συνέχεια, στο στάδιο (2) μέσω καταλυτικής αφυδρογόνωσης, όπου χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη αντίδραση (πρόσληψη θερμότητας), δημιουργείται η αφυδρογονωμένη μορφή των LOHCs (στάδιο 3). Τέλος, με την εισαγωγή υδρογόνου που παράγεται από ανακυκλώσιμες πηγές ενέργειας μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης (χαρακτηριζόμενη ως εξώθερμη αντίδραση, απώλεια θερμότητας), στην αφυδρογονωμένη μορφή των LOHCs του σταδίου 3, έχουμε την επαναδημιουργία της υδρογονωμένης μορφής των LOHCs του σταδίου (1) [132]. Πέρα από την καταλυτική διάσπαση των LOHCs, κάποια LOHCs, όπως το μυρμηκικό οξύ και η μεθανόλη, μπορούν να δημιουργηθούν και από τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ και την καταλυτική τους αντίδραση με μόρια υδρογόνου που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βλ. Εικόνα 17, στάδιο 1) και στη συνέχεια να διασπαστούν πλήρως προς τη δημιουργία CO₂ και H₂ (βλ. Εικόνα 17, στάδιο 2), κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο [132].

Τα LOHCs χωρίζονται σε δύο μεγάλες ομάδες: 1) μόρια που εξάγονται από την ατμόσφαιρα ή από μείγματα καυσαερίων, όπως το CO₂ ή το N₂. Στη συνέχεια με καταλυτική υδρογόνωση, μετατρέπονται σε μυρμηκικό οξύ, CH₄, CH₃OH, προϊόντα Fischer-Tropsch (ανάλογα με τον εφαρμοζόμενο καταλύτη και τις παραμέτρους της διεργασίας κατά τη διεργασία υδρογόνωσης) και NH₃ [133], [134], [135], [136], [137], και 2) οργανικά υγρά που επιτρέπουν πλήρως αναστρέψιμους καταλυτικούς κύκλους υδρογόνωσης/ αφυδρογόνωσης [138].

Τα μόρια που μπορούν να χαρακτηριστούν ως LOHCs και μελετώνται έντονα από την επιστημονική κοινότητα είναι οργανικά μόρια που ταιριάζουν απολύτως στους παραπάνω κανόνες που οριοθετούν ένα LOHC. Τα βασικά μόρια που χαρακτηρίζονται ως LOHC είναι τα N-αιθυλοκαρβαζόλιο (NEC) [139], διβενζυλοτολουόλιο (DBT) [140], η 1,2-διωδρο-1,2-αζαμπορίνη (AB) [141], το ναφθαλένιο (NAP) [142], το τολουόλιο (TOL) [143], η φαιναζίνη (PHE) [144], η μεθανόλη (MET) [145] και η φορμαλδεΰδη (FMD). Στην Εικόνα 18 παρουσιάζονται συνοπτικά τα μόρια μαζί την αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου ανά ποσοστό κατά βάρος (κ.β %), μαζί με την τιμή ανά κιλό.



Εικόνα 18: Διαθέσιμα LOHC μόρια στην αγορά, αναφέροντας το κ.β. (%) υδρογόνου και την τιμή τους ανά κιλό.

Τα παραπάνω μόρια καταλύονται κυρίως με ετερογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπως το Ru/Al₂O₃ και το Pd/Al₂O₃, στις περιπτώσεις των (NEC) και (DBT) [139], [140]. Χρησιμοποιούνται χλωριούχα άλατα μετάλλων, όπως το FeCl₂ ή το CoCl₂, καθώς και μέταλλα υποστηριγμένα σε άνθρακα, όπως το Pd υποστηριγμένο σε C, για την (AB) [146], [147] και το (NAP) [148]. Οι καταλύτες Pt ή Ni που υποστηρίζονται σε Al₂O₃ μπορούν να αφυδρογονώσουν πλήρως το (TOL) [149], ενώ ο Pd₂Ru@SiCN χρησιμοποιείται για την περίπτωση της (PHE) [144].

Η μεθανόλη (MET) αποτελεί μία από τις πιο απλές αλκοόλες, περιέχοντας ένα μόνο άτομο. Στο πλαίσιο του αντίστοιχου συστήματος LOHC, το CO₂ χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή μεθανόλης. Η υδρογόνωσή της συμπεριλαμβάνει τη δέσμευση του CO₂, γνωστή και ως αναγωγή του CO₂ στη βιβλιογραφία. Η αντίδραση βαίνει μέσω δύο διαδρομών, που οδηγούν είτε σε (1) μεθανόλη και νερό είτε σε (2) μονοξείδιο του άνθρακα και νερό. Για την αποθήκευση του υδρογόνου, αποφεύγεται η διαδρομή (2). Για τη βελτιστοποίηση αυτής της διαδικασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθούν καταλύτες [145], [150], [151].

Η υδρογόνωση καταλύεται από ετερογενείς καταλύτες πολλαπλών συστατικών βασισμένους σε χαλκό (Cu) σε θερμοκρασίες μεταξύ 220 °C και 270 °C, καθώς και πιέσεις μεταξύ 20 και 80 bar. Ωστόσο, τα ποσοστά μετατροπής παραμένουν συγκριτικά χαμηλά. Κατά την αφυδρογόνωση της CH₃OH, ενδέχεται να παραχθούν CO₂, CO (το

οποίο πρέπει να αποφεύγεται λόγω υψηλής τοξικότητας) και H₂. Για να αποτραπεί η παραγωγή του CO, είναι απαραίτητο να ελέγχεται η θερμοκρασία, καθώς η αύξησή της αυξάνει την περιεκτικότητά του. Επιπλέον, πρέπει να παρακολουθείται ο μοριακός λόγος CH₃OH/νερού, καθώς αυξάνει επίσης την περιεκτικότητά του CO [152].

Η διάσπαση της CH₃OH μπορεί να γίνει με αναμόρφωση της CH₃OH σε ατμό υψηλής θερμοκρασίας (SRM) και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι καταλύτες με Ir και Pt υποστηριγμένους σε Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ έχουν επιτύχει συνολική απόδοση 1,5 mol/mol H₂O/CH₃OH σε 2 ώρες, αν και εντοπίστηκε CO σε ποσοστό 6 mol% [153]. Η αφυδρογόνωση σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100 °C) διευκολύνει τη διαχείριση της θερμότητας και καθιστά πιο εφικτή την παροχή H₂ επί του οχήματος. Επίσης, αναφέρθηκαν αποτελεσματικοί καταλύτες [RuHCl(CO)(HN(C₂H₄PiPr₂)₂)] [154], με τη συνεργιστική δράση δύο μεταλλικών συμπλόκων Ru ως καταλύτες [155], ένα σύμπλοκο ρουθηνίου με υποκαταστάτη δις(ολεφίνη) διαζαδιένιο [K(dme)₂][Ru(H)(trop₂dad)] [156] και ένα σύμπλοκο Ir με διπυριδίνη ως υποκαταστάτη [157], για αυτήν τη διαδικασία, επιτυγχάνοντας απόδοση υδρογόνου μεταξύ 15% και 84%. Η αντίδραση διαρκεί από 600 έως 1.440 λεπτά, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Παρά τα θετικά της όμως χαρακτηριστικά, πρέπει να ληφθούν υπόψη η εύφλεκτη και τοξική φύση της, καθώς και οι απαιτήσεις αποθήκευσης λόγω υψηλής πίεσης ατμών [139].

Ένα άλλο οργανικό μόριο που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία δέκα χρόνια ως LOHC είναι η φορμαλδεΐδη, ειδικότερα σε μορφή υδατικού διαλύματος. Η αφυδρογόνωσή της πραγματοποιείται σε δύο βήματα: το πρώτο είναι ο συνδυασμός της με νερό για τη δημιουργία μεθανοδιόλης, με παράλληλη χρήση καταλύτη για την απελευθέρωση H₂ και τον σχηματισμό μυρμηκικού οξέος. Το δεύτερο βήμα είναι η απελευθέρωση H₂ από την καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος που παράγεται [158].

Η αφυδρογόνωση αυτής της διαδικασίας επιτυγχάνεται κυρίως με χρήση καταλυτικών μοριακών συστημάτων μετάλλων. Η πρώτη αναφορά έγινε το 2014, από τους Heim et al., χρησιμοποιώντας το μεταλλικό σύμπλοκο [(Ru(p-cymene))₂(μ-Cl)₂Cl₂], επέτυχε μετατροπή 84% σε 60 λεπτά στους 95 °C [159]. Το 2015, η ίδια ομάδα με ένα σύμπλοκο Ir, διαχειριζόμενοι το pH, επέτυχε υψηλές αποδόσεις αφυδρογόνωσης υδατικού διαλύματος φορμαλδεΐδης κάτω από ήπιες συνθήκες [160]. Οι Fujita και

Yamaguchi, εκ νέου με ένα σύμπλοκο Ir, πέτυχαν απόδοση αφυδρογόνωσης πάνω από 89% [161]. Οι Trincado et al., με ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο Ru, έφτασαν στην ίδια απόδοση στους 60 °C το 2017 [162]. Το καλύτερο σύστημα αφυδρογόνωσης της φορμαλδεϋδης παρουσίασαν οι Himeda et al., με ένα σύμπλοκο Ru, καταφέροντας να προσεγγίσουν απόδοση πάνω από 95% σε πάνω από 100 συνεχόμενες ώρες [163].

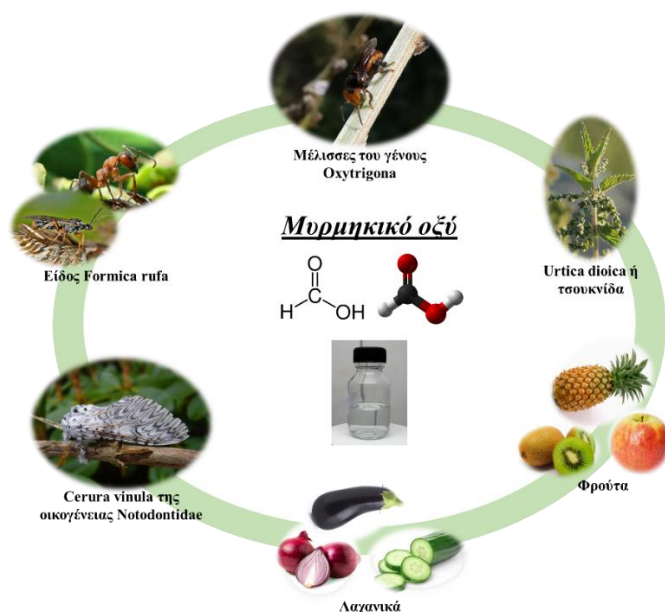
Τέλος, το μυρμηκικό οξύ είναι το LOHC που τυγχάνει μεγαλύτερης προσοχής στη διάσπασή του προς H₂ τα τελευταία 20 χρόνια. Ωστόσο, θα αναφερθούμε αναλυτικότερα σε αυτό στο επόμενο κεφάλαιο, καθώς αποτελεί το LOHC που θα εξετάσουμε για παραγωγή H₂ στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή.

1.4 Μυρμηκικό οξύ

1.4.1 Ιδιότητες του μυρμηκικού οξέος

Το μυρμηκικό οξύ ή μεθανοϊκό οξύ κατά IUPAC είναι το πιο απλό καρβοξυλικό οξύ, περιέχοντας στο μόριό του, δύο άτομα υδρογόνου, δύο άτομα οξυγόνου και ένα άτομο άνθρακα, HCOOH [164]. Η χημική του ονομασία προήλθε από την λατινική λέξη formica, όπου και στα λατινικά σημαίνει μυρμήγκι, καθώς από εκεί ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1671 από τον John Ray, αφού το απομόνωσε χημικά από μια μεγάλη ποσότητα μυρμηγκιών [165].

Το HCOOH υπάρχει στην φύση κυρίως στα μυρμήγκια, πιο συγκεκριμένα του γένους Formica rufa group ή αλλιώς ‘ξύλινα μυρμήγκια’, τα οποία ψεκάζουν μυρμηκικό οξύ σε μορφή σπρέι για την υπεράσπιση της φωλιάς τους, όπως και στις πεταλούδες Cerura vinula του γένους Notodontidae, οι οποίες το χρησιμοποιούν και αυτές για τρόπο υπεράσπισης. Επίσης, βρίσκεται σε μέλισσες του γένους Oxytrigon (μέλισσες χωρίς κεντρί, stingless honey bees) και στα τριχώματα της τσουκνίδας [166], [167]. Εκτός από τα παραπάνω βρίσκεται και σε μικρές ποσότητες σε φρούτα όπως ο ανανάς (0.21 mg/100g), το μήλο (2 mg/100g) και το ακτινίδιο (1 mg/100g), αλλά και σε λαχανικά, όπως το κρεμμύδι (45 mg/100g), η μελιτζάνα (1.34 mg/100g) και το αγγούρι (0.11 mg/100g). Τέλος, το HCOOH είναι ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας που οφείλεται κυρίως στις εκπομπές των δασών (βλ. Εικόνα 19) [168], [169].



Εικόνα 19: Το μυρμηκικό οξύ στη φύση.

Το HCOOH είναι ένα άχρωμο υγρό με έντονη, διεισδυτική οσμή σε θερμοκρασία δωματίου, συγκρίσιμη με το συγγενικό οξικό οξύ, είναι όμως περίπου δέκα φορές πιο ισχυρό από το τελευταίο. Είναι αναμίξιμο με το νερό και τους περισσότερους πολικούς οργανικούς διαλύτες και είναι μερικώς διαλυτό στους υδρογονάνθρακες. Στους υδρογονάνθρακες και στην αέρια φάση, αποτελείται από διμερή με δεσμούς υδρογόνου και όχι από μεμονωμένα μόρια και λόγω της τάσης του να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου, το αέριο HCOOH δεν υπακούει στον νόμο των ιδανικών αερίων. Η πυκνότητά του είναι 1.220 g/mL , με μοριακό βάρος $46.025 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ και σημείο βρασμού $100,8 \text{ }^\circ\text{C}$ [170], [171]. Το HCOOH έχει χαμηλή τοξικότητα (γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων), με $\text{LD50 } 1,8 \text{ g/kg}$ (δοκιμασμένο από το στόμα σε ποντίκια), όμως το συμπυκνωμένο είναι διαβρωτικό για το δέρμα. Επίσης, μεταβολίζεται εύκολα και αποβάλλεται από το σώμα. Παρ' όλα αυτά, έχουν συγκεκριμένες τοξικές επιδράσεις, το μυρμηκικό οξύ και η φορμαλδεΰδη που παράγονται ως μεταβολίτες της CH_3OH και ευθύνονται για τη βλάβη του οπτικού νεύρου, που προκαλεί τύφλωση, και παρατηρείται στη δηλητηρίαση από μεθανόλη. Κάποια πειράματα σε βακτηριακά είδη έδειξαν ότι είναι μεταλλαξιογόνο. Η χρόνια έκθεση στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει νεφρική βλάβη καθώς και ανάπτυξη δερματικής αλλεργίας που εκδηλώνεται κατά την επανέκθεση στη χημική ένωση [171], [172].

Το συμπυκνωμένο HCOOH διασπάται αργά σε CO και νερό, οδηγώντας σε αύξηση της πίεσης στο δοχείο που το περιέχει και για το λόγο αυτό, το HCOOH 98% αποστέλλεται σε πλαστικές φιάλες με αυτοεξαεριζόμενα καπάκια. Το HCOOH σε συγκέντρωση 85% είναι εύφλεκτο και το αραιωμένο HCOOH περιλαμβάνεται στον κατάλογο των πρόσθετων τροφίμων του Οργανισμού Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ. Ο κύριος κίνδυνος από το HCOOH προέρχεται από την επαφή του δέρματος ή των ματιών με το συμπυκνωμένο υγρό ή τους ατμούς. Το επιτρεπόμενο επίπεδο έκθεσης για τους ατμούς HCOOH στο εργασιακό περιβάλλον είναι 5 μέρη ανά εκατομμύριο μέρη του αέρα (ppm) [173].

1.4.2 Παραγωγή του μυρμηκικού οξέος

Το HCOOH μπορεί να παραχθεί με διάφορους μεθόδους, με την παραγωγή του το 2022 να αγγίζει τους 750 χιλιάδες τόνους παγκοσμίως και αναμένεται αυτός ο αριθμός να μεγαλώσει μέχρι το 2035 [174]. Ο κύριος τρόπος βιομηχανικής παραγωγής του είναι μέσω μυρμηκικού μεθυλεστέρα και φορμαμίδιου. Υπάρχουν και άλλοι τρόποι παραγωγής του, αλλά είτε είναι απαρχαιωμένοι, είτε εξαιρετικά εξειδικευμένοι και με μικρή απόδοση, όπου και θα αναφερθούμε σε αυτούς σύντομα.

Παραγωγή από μυρμηκικό μεθυλεστέρα (HCOOCH₃) και φορμαμίδιο (HCONH₂)

Μυρμηκικός μεθυλεστέρας (HCOOCH₃): Η αντίδραση της CH₃OH με το μονοξείδιο του άνθρακα παρουσία μιας ισχυρής βάσης, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μυρμηκικού μεθυλεστέρα, σύμφωνα με την παρακάτω Αντίδραση 1.



Στη βιομηχανία, η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε υγρή φάση υπό υψηλή πίεση. Τυπικές συνθήκες αντίδρασης είναι 80 °C και πίεση 40 atm. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη βάση είναι το μεθοξείδιο του νατρίου (CH₃ONa). Από την υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα παράγεται μυρμηκικό οξύ (Αντίδραση 2).



Η αποτελεσματική υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα απαιτεί μεγάλη περίσσεια νερού. Η παραγωγή μπορεί να γίνει και με την αντίδραση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα με αμμωνία προς παραγωγή φορμαμίδιου, όπου για την παραγωγή του HCOOH το τελευταίο υδρολύεται με θειικό οξύ, όπως φαίνεται στις Αντιδράσεις 3 και 4 [170].



Άλλοι τρόποι παραγωγής:

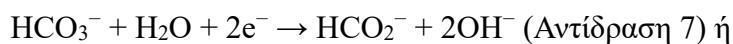
Το HCOOH μπορεί να παραχθεί και ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή του οξικού οξέος [170], με την δέσμευση ή υδρογόνωση του CO₂ ή ευρέως γνωστό ως αναγωγή του CO₂ (μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που προσπαθεί να ανταπεξέλθει η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία 20 χρόνια με την χρήση ετερογενών καταλυτών νανοσωματιδίων και ομογενών μεταλλικών συμπλόκων ευγενών και μη μετάλλων μετάπτωσης) [175], από την οξείδωση της βιομάζας (χρήση του H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ ως ομογενή καταλύτη για τη μετατροπή ξύλου, σακχάρων, αποβλήτων χαρτιού και κυανοβακτηρίων προς μυρμηκικό οξύ με απόδοση 53% και CO₂ ως παραπροϊόν) [176]. Μπορεί επίσης να παραχθεί και στο εργαστήριο με θέρμανση του οξαλικού οξέος σε γλυκερίνη και εκχύλιση με απόσταξη με ατμό (Αντίδραση 5). Εάν το μείγμα της αντίδρασης θερμανθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, προκύπτει αλλυλική αλκοόλη (CH₂=CHCH₂OH) [177].



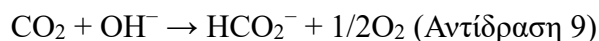
Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ μυρμηκικού μολύβδου και υδρόθειου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό θειούχου μολύβδου και HCOOH (Αντίδραση 6).



Άλλη μια μέθοδος παραγωγής του HCOOH είναι η ηλεκτροχημική παραγωγή του από το CO₂ (στη μορφή των όξινων ανθρακικών αλάτων), σε κάθοδο από Pb και σε pH 8.6 σύμφωνα με τις Αντιδράσεις 7 και 8.



Εάν η τροφοδοσία είναι CO₂ και το O₂ αναπτύσσεται στην άνοδο και η συνολική αντίδραση είναι η εξής (Αντίδραση 9) [178]:



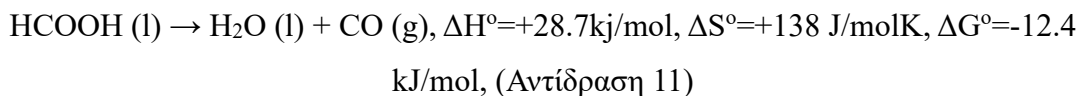
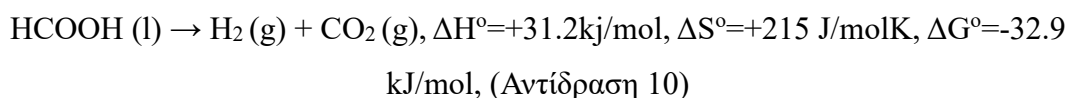
Μέσω της βιοσύνθεσης μπορεί επίσης να παραχθεί το HCOOH στα μυρμηγκία, όπου και προέρχεται από τη σερίνη μέσω ενός 5,10-μεθυλοτετραϋδροφυλικού ενδιάμεσου. Ένας έλεγχος ταυτοποίησης για το HCOOH σε σωματικά υγρά, σχεδιασμένος για τον προσδιορισμό του HCOOH μετά από δηλητηρίαση με μεθανόλη, βασίζεται στην αντίδραση του HCOOH με τη μυρμηκική αφυδρογονάση από βακτήρια [179], [180].

Τέλος, το 2020 επιστήμονες από το πανεπιστήμιο του Cambridge ανακοίνωσαν μια αυτόνομη προηγμένη τεχνολογία "φωτοφύλλου" που μετατρέπει το ηλιακό φως, το CO₂ και το νερό σε O₂ και HCOOH χωρίς άλλες εισροές, αλλά η μέθοδος αυτή είναι ακόμη σε πειραματικό στάδιο [181].

1.4.3 Καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος

Το HCOOH θεωρείται ένας πάρα πολύ καλός LOHC καθώς έχει μεγαλύτερη πυκνότητα σε υδρογόνο από το ίδιο το συμπιεσμένο H₂ σε πίεση 200 bar, με 53 g/L ή 4.4 wt(%) σε σχέση με τα 16 g/L που έχει το τελευταίο. Έχει δηλαδή παραπάνω από 3 φορές μεγαλύτερη ποσότητα αποθηκευμένου H₂ στο μόριό του σε σχέση με το συμπιεσμένο. Παρόλο που έχει μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα LOHC, κάτω από το 5.5 wt(%) που στοχεύει το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ για τη χρήση του σε φορητές συσκευές, πολλές έρευνες βασίζονται στην χρήση του σαν πηγή H₂ για παραγωγή ενέργειας, καθώς είναι εύκολα διαθέσιμο και παράγεται μαζικά [182].

Η διάσπαση του HCOOH μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικές αντιδράσεις, όπως φαίνεται στις παρακάτω Αντιδράσεις 10 και 11, μέσω της Αντίδρασης 10 γίνεται παραγωγή CO₂ και H₂ και μέσω της Αντίδρασης 11 γίνεται παραγωγή CO και H₂O. Η απόδοση κάθε αντίδρασης επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του υποστρώματος, η παρουσία πρόσθετων όξινων προσμίξεων, αλλά μπορεί να ελεγχθεί πλήρως με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη και συνθηκών της αντίδρασης. Η Αντίδραση 11 ευνοείται θερμοδυναμικά για αυτό και η χρήση ενός καταλύτη εκλεκτικού προς την Αντίδραση 10, είναι απαραίτητη για την παραγωγή H₂. Επίσης, η παρουσία του CO είναι ανεπιθύμητη καθώς είναι τοξικό για τυχόν χρήση του H₂ σε κυψέλες καυσίμου.



Η Αντίδραση 10, μπορεί να πραγματοποιηθεί με καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης, ευγενών και μη ευγενών μετάλλων, αντίστοιχα. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο της διατριβής θα πραγματοποιηθεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση με τα καλύτερα συστήματα τα τελευταία χρόνια στην παραγωγή H_2 , χωρίζοντάς τα με βάση το αν το μέταλλο είναι ευγενές ή μη ευγενές.

1.5 Καταλυτική παραγωγή H_2

1.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά καταλυτικών συστημάτων

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω καταλυτικών αντιδράσεων σε υψηλές και μη θερμοκρασίες ανήκει στην κατηγορία του κόκκινου H_2 . Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ένα μεγάλο ενδιαφέρον για την χρήση και εμπορικών διαθέσιμων LOHCs στην παραγωγή H_2 , όπως η CH_3OH , η CH_2O και το HCOOH . Η καταλυτική αφυδρογόνωση των παραπάνω μορίων γίνεται συνήθως με ετερογενής ή ομογενής καταλύτες μεταλλικών συμπλόκων ή και νανοσωματιδίων. Ως ομογενή κατάλυση ορίζεται η κατάλυση όπου όλα τα υλικά που συμμετέχουν στην καταλυτική διεργασία βρίσκονται στην ίδια φάση, έτσι δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους (για παράδειγμα, είναι όλα υγρά), ενώ ως ετερογενής κατάλυση ορίζεται η κατάλυση όπου κάποιο ή κάποια από τα υλικά που συμμετέχουν στην καταλυτική διεργασία είναι σε διαφορετική φάση από τα υπόλοιπα, με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερος ο διαχωρισμός τους (για παράδειγμα ο καταλύτης είναι στερεός, ενώ τα υπόλοιπα είναι υγρά). Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής θα αναφερθούμε μόνο στην αφυδρογόνωση του HCOOH με την χρήση ομογενών και ετερογενών μοριακών καταλυτικών συστημάτων.

Στην συγκεκριμένη καταλυτική διεργασία είναι απαραίτητη η παρουσία ορισμένων συστατικών με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για να μπορέσει να λειτουργήσει. Ένα τέτοιο σύστημα χρειάζεται διαλύτη όπου θα λάβει χώρα η κατάλυση, ο οποίος πρέπει να έχει υψηλότερο σημείο ζέσης από το υπόστρωμα (φορμαλδεϋδη, μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ) και από την θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η κατάλυση. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διηλεκτρική σταθερά του, η αντίσταση στην καταλυτική διεργασία καθώς δεν πρέπει να διασπάται κατά την

διάρκειά της, η πολικότητά του και εάν είναι πρωτικός (περιέχει τουλάχιστον ένα άτομο υδρογόνου με απευθείας δεσμό ή πολύ κοντά σε κάποιο άλλο ισχυρό ηλεκτραρνητικό άτομο, όπως F, N, O, στο μόριό του) η απρωτικός διαλύτης (δεν περιέχει άτομα υδρογόνου με απευθείας δεσμό ή πολύ κοντά σε ισχυρά ηλεκτραρνητικά άτομα).

Η επόμενη σημαντική συνιστώσα για την πραγματοποίηση των καταλυτικών διεργασιών είναι η σωστή επιλογή των μετάλλων για την δημιουργία των ενεργών συμπλόκων. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την αφυδρογόνωση της φορμαλδεΰδης, της CH₃OH και του HCOOH, είναι μέταλλα μετάπτωσης, ευγενή και μη, όπως Fe, Co, Mn και Ni ως μη ευγενή και Ir, Ru, Rh, Os και Re ως ευγενή (βλ. Εικόνα 20). Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιούνται τα παραπάνω μέταλλα είναι λόγω της αφθονίας τους, στην περίπτωση των μη ευγενών μετάλλων, της πλούσιας ηλεκτρονιακή τους πυκνότητας και στο ότι είναι d συστήματα, όπου θεωρούνται ιδανικά για τον σχηματισμό ενεργών συμπλόκων. Ένας ακόμη λόγος επίσης είναι και η δυνατότητα των μετάλλων αυτών να δημιουργούν και να διατηρούν υδρίδια, καθώς είναι το σημαντικότερο ενδιαμέσο για την έναρξη της καταλυτικής διεργασίας. Όπως θα δούμε παρακάτω, στη βιβλιογραφική ανασκόπηση των υπαρχόντων συστημάτων, τα περισσότερα χρησιμοποιούν τα μέταλλα Fe, Ru και Ir για καλύτερη απόδοση. Συστήματα, που περιλαμβάνουν τα μέταλλα Rh, Re και Os, δεν έχουν διερευνηθεί εκτενώς λόγω του υψηλού κόστους αυτών των μετάλλων. Τέλος, υπάρχουν και συστήματα κυρίως με μη ευγενή μέταλλα, δηλαδή Ni, Co και Mn, τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια, αλλά υστερούν στην καταλυτική τους απόδοση.

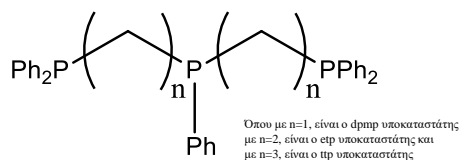


Εικόνα 20: Περιοδικός πίνακας με τα μέταλλα σημειωμένα που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, με βάση τον αριθμό των υπαρχόντων συστημάτων.

Η επιλογή των σωστών υποκαταστατών είναι από τα πιο σημαντικά στάδια της καταλυτικής αφυδρογόνωσης, καθώς είναι αυτοί που προσδίδουν στο καταλυτικό σύστημα/σύμπλοκο την δυνατότητα εκλεκτικότητας του καταλύτη, με σκοπό την αποδοτική αφυδρογόνωση του υποστρώματος. Διαφορετικοί συνδυασμοί μετάλλων και υποκαταστατών οδηγούν και σε διαφορετικές δραστηρότητες των καταλυτικών αφυδρογονώσεων. Επιπλέον, καθορίζουν την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, το περιβάλλον του, το φορτίο και τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του συμπλόκου [183].

Έτσι, ο υποκαταστάτης παρέχει ειδικές ηλεκτρονιακές και στεरिकές ιδιότητες στο μέταλλο, καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την δραστηρότητά του και διαμορφώνοντας τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος κατά την κατάλυση. Επιπλέον, στη χημεία των υδριδίων, που είναι και το καθοριστικό ενδιάμεσο, η ηλεκτρονική πυκνότητα που προσφέρει ο υποκαταστάτης είναι αυτή που ελέγχει την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Από λειτουργική άποψη, οι υποκαταστάτες που συμμετέχουν στις αφυδρογονώσεις των παραπάνω μορίων συνήθως περιέχουν άτομα ή λειτουργικές ομάδες με χαρακτήρα σ-δότη και π-δέκτη ηλεκτρονίων. Η παρουσία ατόμων N και P δίνουν έναν σ-δότη ηλεκτρονίων, με τον P να είναι ο ισχυρότερος και η παρουσία C και O παρέχουν π-δέκτες ηλεκτρονίων [183].

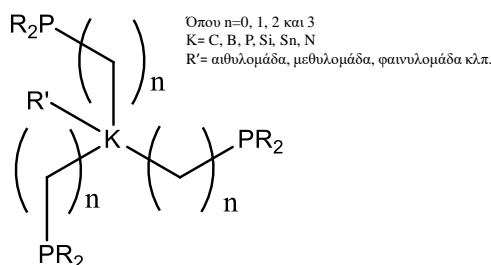
Μια από τις κυριότερες ομάδες υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη καταλυτική διεργασία αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, είναι οι τριδοντικοί φωσφινικοί υποκαταστάτες που κατηγοριοποιούνται σε γραμμικούς και διακλαδισμένους (τριποδικοί, triphos). Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται απλώς στη διάταξη των τριών ατόμων φωσφόρου με αποτέλεσμα να οδηγεί σε διαφορετικές συμπεριφορές ένταξης. Οι κλασσικοί γραμμικοί φωσφινικοί υποκαταστάτες έχουν τον γενικό χημικό τύπο $[(Ph_2P(CH_2)_n)_2PPh]$ όπου $n=1$, να ονομάζεται *dpmp*, δις[(διφαινυλοφωσφίνο)μεθυλο]φαινυλοφωσφίνη, $[(Ph_2PCH_2)_2PPh]$, με $n=2$, να ονομάζεται *etp*, δις[2-διφαινυλοφώσφίνο]αιθυλο]φαινυλοφωσφίνη $[(Ph_2PCH_2CH_2)_2PPh]$, και με $n=3$ να ονομάζεται *ttp*, δις[3-(διφαινυλοφωσφίνο)προπυλο]φαινυλοφωσφίνη $[(Ph_2PCH_2CH_2CH_2)_2PPh]$ (βλ. Εικόνα 21) [184], [185].



Εικόνα 21: Οι πιο συνηθισμένες γραμμικές τριφωσφίνες που περιλαμβάνουν ανθρακικές αλυσίδες με διάφορα μήκη μεταξύ των ατόμων φωσφόρου.

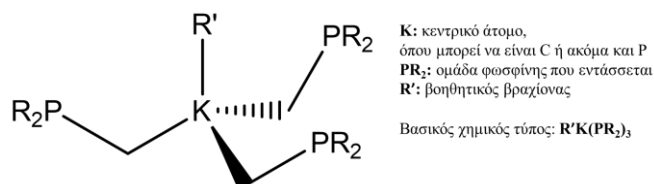
Οι φωσφίνες γραμμικού τύπου που περιλαμβάνουν CH₂- δεσμούς, όπως η dmp, συνήθως εντάσσονται χηλικά, παράγοντας είτε τετραμελείς είτε εξαμελείς δακτυλίους, με αποτέλεσμα να παραμένει ελεύθερο ένα μοναδικό άτομο φωσφόρου, διαθέσιμο για ένταξη με ένα δεύτερο μεταλλικό ιόν, δημιουργώντας έτσι μικτά διμεταλλικά σύμπλοκα. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να απομονωθούν δομές που περιλαμβάνουν τετραμελείς και εξαμελείς δακτύλιους [186]. Υπάρχει γενικά η θεωρία ότι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη στερική παρεμπόδιση, καθώς η παρουσία δύο εξαμελών δακτυλίων προκαλεί σημαντική στερική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Ο etp υποκαταστάτης (Ph₂P(CH₂CH₂)₂PPh) αποτελεί το πιο διαδεδομένο υποκαταστάτη σε αυτήν την κατηγορία. Οι ομάδες αιθυλενίου που περιλαμβάνει του προσδίδουν μεγαλύτερη ευελιξία στην ένταξη, με αποτέλεσμα να οδηγεί στη δημιουργία συμπλόκων. Επίσης, είναι συνηθισμένη η γεφύρωση μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών κέντρων, ενώ μπορούν επίσης να δημιουργηθούν πολυμεταλλικά σύμπλοκα. Η ακριβής γεωμετρία της ένταξης εξαρτάται, φυσικά, από το μεταλλικό κέντρο, την κατάσταση οξειδωσης και την ύπαρξη και άλλων υποκαταστατών που ενδέχεται να εμπλέκονται [185].

Οι διακλαδισμένες τριφωσφίνες εμφανίζουν ποικίλες δομικές παραλλαγές, όπως το μήκος των διαστημάτων μεταξύ των φωσφινών, οι υποκαταστάτες του φωσφόρου, και άλλες παράμετροι όπως μικτά άτομα-δότες. Στην Εικόνα 22, παρουσιάζονται τρία τμήματα φωσφίνης (PR₂) που εντοπίζονται ως "βραχίονες" με διαφορετικά μήκη, προερχόμενοι από ένα κεντρικό K άτομο ή την ομάδα (R'K). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υποκαταστατών με γενικό τύπο R'K[(CH₂)_nPR₂]₃, με n = 0-3, K=C, B, P, Si, Sn, N και την τερματική ομάδα R'=μεθυλο, αιθυλο, φαινυλο κ.λπ.). Ανάλογα με την ταυτότητα του ακραίου ατόμου, μπορεί να υπάρχει μια βοηθητική ομάδα (R'), η οποία δεν συμμετέχει στη δέσμευση του μετάλλου (βλ. Εικόνα 22) [185].



Εικόνα 22: Διακλαδισμένες τριφωσφίνες με ποικίλα μήκη "βραχιόνων" μεταξύ του ακραίου τμήματος και των ομάδων φωσφίνης.

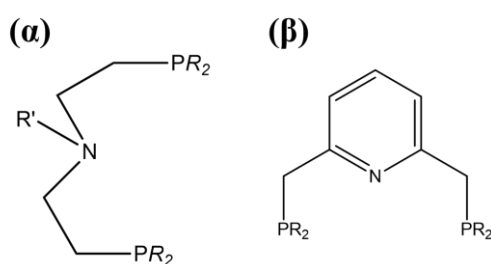
Η μικρότερη διακλαδισμένη τριφωσφίνη με $R'=H$, $HC(PPh_2)_3$ μπορεί να δημιουργήσει είτε μεταλλικές πλειάδες είτε χηλικά διδοντικά σύμπλοκα. Αυτό συμβαίνει λόγω της αδυναμίας των ατόμων P να ενταχθούν τριδοντικά. Με την αύξηση του μήκους του βραχίονα μεταξύ του ακραίου τμήματος και των ομάδων της φωσφίνης με γέφυρες αιθυλενίου (όπως για τα $CH_3C(CH_2CH_2PPh_2)_3$, $MeC^{Et}P^3Ph$), προστίθεται σημαντική ευελιξία, επιτρέποντας την μονο-, δι- ή τριδοντική ένταξη στο μεταλλικό κέντρο. Παραλλαγές του $MeC^{Et}P^3Ph$ που περιλαμβάνουν ακραία τμήματα, είτε αζωτούχα ($N^{Et}P^3Ph$) είτε φωσφορούχα ($P^{Et}P^3Ph$), εξετάζονται εκτενώς σε σύγκριση με το $MeC^{Et}P^3Ph$ που έχει τον άνθρακα ως κεντρικό άτομο [187], [188]. Αυτές οι παραλλαγές καταλήγουν κυρίως στον σχηματισμό τρι- ή τετραδοντικών συμπλόκων με γεωμετρίες που περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης και δίνουν την ικανότητα στον υποκαταστάτη να είναι ιδανικός για χρήση στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος [189], [190]. Υπάρχουν βέβαια και οι διακλαδισμένοι τριφωσφινικοί υποκαταστάτες με γέφυρα μεθυλενίου μεταξύ του ακραίου τμήματος και των ομάδων της κύριας φωσφίνης (Εικόνα 23), όπου και ονομάζονται "triphos" υποκαταστάτης και τα τελευταία χρόνια εμπλέκονται σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες [191].



Εικόνα 23: Γενική δομή του σκελετού των υποκαταστατών "triphos" (K=κεντρικό άτομο, PR_2 = ομάδα φωσφίνης που εντάσσεται, R'=βοηθητικός βραχίονας).

Άλλη μια πολύ μεγάλη κατηγορία υποκαταστατών είναι του είδους pincer ή αλλιώς PNP υποκαταστάτες. Το όνομα pincer το πήραν λόγω της μορφολογίας τους όταν δεσμεύουν το μεταλλικό κέντρο, καθώς αυτός κλείνει τριδοντικά ή σαν ‘δαγκάνα’ γύρω τους. Αποτελούνται συνήθως από ένα κεντρικό άτομο αζώτου το οποίο συνδέεται μέσω ενός ή περισσότερων (συνήθως δύο) ανθράκων με γειτονικά άτομα φωσφόρου που φέρουν τερματικές ομάδες, όπως μεθυλομάδες, αιθυλομάδες, φαινυλομάδες κλπ. Επίσης, το κεντρικό άτομο του N μπορεί να συνδεθεί με ένα άτομο H, αλογόνα, ακόμα και να αποτελεί μέρος ενός φαινολικού δακτυλίου δημιουργώντας δύο τύπους PNP υποκαταστατών, αλιφατικούς και αρωματικούς, βλέπε Εικόνα 24 [192], [193], [194], [195].

Ο φώσφορος λειτουργεί ικανοποιητικά ως άτομο δότης λόγω της ικανότητάς του να σταθεροποιεί μεταλλικά κέντρα σε υψηλές και χαμηλές καταστάσεις οξειδωσης. Στην πραγματικότητα, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία οργανικών υποκαταστατών τύπου pincer περιλαμβάνει φωσφίνες ως ομάδες δότες. Μικρές αλλαγές στη δομή του υποκαταστάτη μπορούν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην δραστηριότητά του με τα μεταλλικά κέντρα. Την τελευταία δεκαετία η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην χρήση των PNP υποκαταστατών για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, όπως θα δούμε παρακάτω [192], [193], [196].

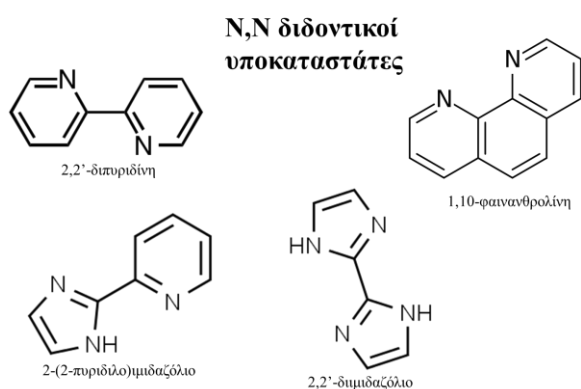


Όπου R=πλευρικές ομάδες στα άτομα του P
 συνήθως μεθυλο, αιθυλο, φαινυλο ομάδες
 R'=βοηθητική ομάδα που συνδέεται με το άτομο N
 συνήθως είναι ένα άτομο H.

Εικόνα 24: Τυπική δομή ενός PNP υποκαταστάτη, (α) αλιφατική δομή και (β) αρωματική δομή.

Μια άλλη κατηγορία υποκαταστατών περιλαμβάνει τους διδοντικούς υποκαταστάτες με δύο άτομα αζώτου, που ονομάζονται half sandwich, καθώς δεσμεύουν το μεταλλικό κέντρο από την μία πλευρά. Συνήθως συνοδεύονται από την

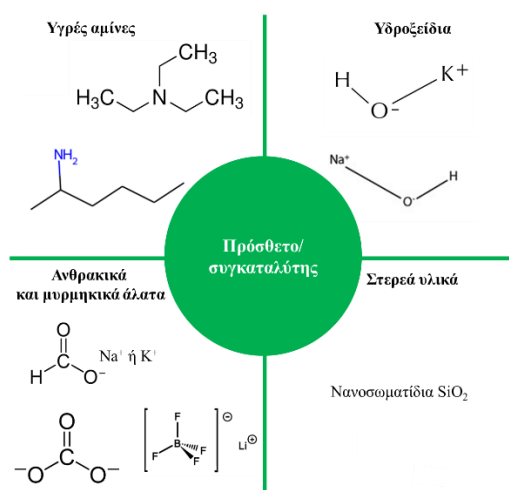
παρουσία και άλλων οργανικών ομάδων στα μεταλλικά σύμπλοκα που σχηματίζουν, όπως το κυκλοπενταδιένιο (Cp), το η⁵-πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο (Cp*) ή ένα η⁶-ενταγμένο αρένιο, όπως το p-κουμένιο, για την χρήση τους στην καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος. Από τους πιο ευρέως χρησιμοποιημένους N,N διδοντικούς υποκαταστάτες είναι η 2,2'-διπυριδίνη, το 2,2'-διμιδαζόλιο, το 2-(2-πυριδύλο)μιδαζόλιο, η 1,10-φαινανθρολίνη κλπ. (βλ. Εικόνα 25). Παρόλο που οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες είναι αρκετά αποτελεσματικοί στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει αρχίσει να απομακρύνεται από τον σχηματισμό των συγκεκριμένων συμπλόκων, καθώς η σύνθεσή τους είναι ακριβή και χρονοβόρα [197], [198], [199]. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια και υποκαταστάτες με άτομα αζώτου και οξυγόνου στο μόριό τους, όπως βάσεις του Shhiff χρησιμοποιούνται, καθώς επιταχύνουν την απόδοση της καταλυτικής διεργασίας [200].



Εικόνα 25: Μερικοί N,N διδοντικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Τέλος, αναφέρεται ότι κάποια καταλυτικά συστήματα που δρουν στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος απαιτούν την παρουσία συγκαταλύτη ή πρόσθετου για την έναρξη της καταλυτικής διεργασίας. Συνήθως, η επιλογή του συγκαταλύτη έχει να κάνει με την ικανότητά του να δημιουργεί το ενεργό είδος του υποστρώματος, για παράδειγμα το μυρμηκικό ανιόν, όπου δεν είναι ικανό να δημιουργηθεί με την παρουσία μόνο του ενεργού καταλυτικού συμπλόκου και σε ορισμένες περιπτώσεις καταναλώνεται (sacrificial agent) ή/και αλλάζει δομή [201], [202]. Ένας συγκαταλύτης μπορεί να είναι σε στερεή ή υγρή μορφή και δεν πρέπει να

εμποδίζει την καταλυτική διεργασία, να είναι δηλαδή αδρανής ως προς το μεταλλικό σύμπλοκο και να είναι σε πολύ μικρή ποσότητα μέσα στον καταλυτικό αντιδραστήρα. Το πρόσθετο ή ο συγκαταλύτης κάποιες φορές χρησιμοποιείται για την ρύθμιση του pH σε αλκαλικές τιμές, καθώς η μείωσή του σε όξινες τιμές μπορεί να επιφέρει την απενεργοποίηση του καταλύτη [203]. Μερικές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ή συγκαταλύτες στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος είναι μυρμηκικά ή ανθρακικά άλατα (HCOONa , HCOOK , CO_3^{2-}) [204], οξέα κατά Lewis (LiBF_4) [205], υγρές αμίνες (Et_3N , HexNMe_2) [206], [207], υδροξειδία (KOH , NaOH) [208] και στερεά υλικά, όπως νανοσωματίδια σίλικας [200] (βλ. Εικόνα 26).



Εικόνα 26: Παραδείγματα πρόσθετων/συγκαταλυτών που χρησιμοποιούνται στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση των υπαρχόντων καταλυτικών συστημάτων, παρουσιάζονται οι αποδόσεις τους, ο τρόπος διεξαγωγής της καταλυτικής διεργασίας, για παράδειγμα αν είναι ευαίσθητα και απαιτούν προστασία από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κατά την διάρκεια της κατάλυσης, αν αποθηκεύονται, αν επαναχρησιμοποιούνται, και τέλος, τις μεθόδους και τις φασματοσκοπίες που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των ενεργών ενδιάμεσων. Στο πλαίσιο αυτό θα αναφερθεί πρώτα η ανασκόπηση της ομογενούς κατάλυσης και στη συνέχεια της ετερογενούς, αποσκοπώντας να καταγραφεί η τρέχουσα κατάσταση στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος και να αναδειχθούν ανοιχτά θέματα με ορίζοντα μια πιθανή ευρεία εφαρμογή της.

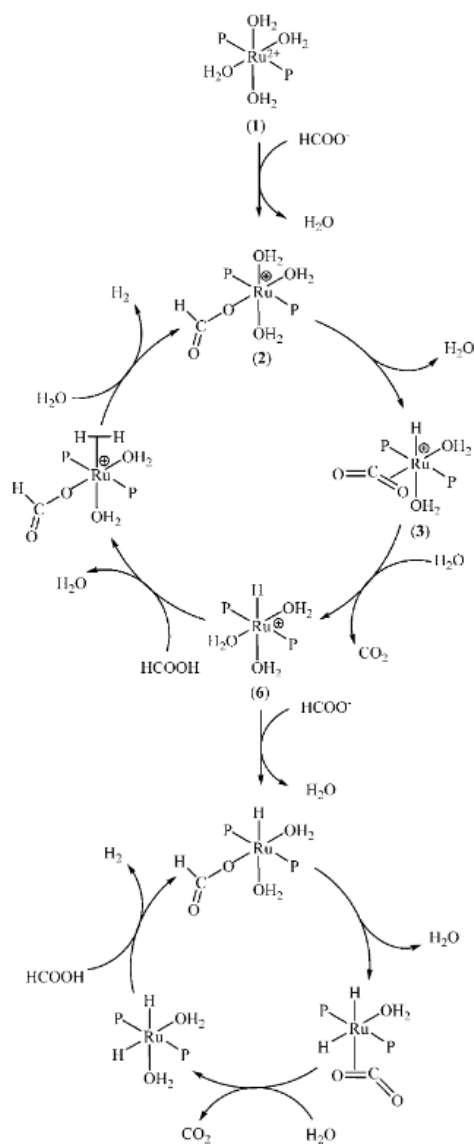
1.5.2 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ομογενή συστήματα

1.5.2.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Το 1970 πραγματοποιήθηκε η πρώτη αναφορά αφυδρογόνωσης του HCOOH από ένα ομογενές σύστημα καταλυτών από τον Coffey, καθώς δοκίμασε μια σειρά από καταλύτες ευγενών μετάλλων, με τη χρήση φωσφινών ως υποκαταστάτες και χρησιμοποιώντας οξικό οξύ ως διαλύτη υπό αναρροή, στους 118 °C. Το μεταλλικό σύμπλοκο με την καλύτερη απόδοση ήταν το $[\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**) πετυχαίνοντας $\text{TOF}=8900 \text{ h}^{-1}$. Περαιτέρω διερεύνηση του καταλυτικού συστήματος δεν πραγματοποιήθηκε [209]. Ύστερα από την προσπάθεια του Coffey για την αφυδρογόνωση του HCOOH, η επιστημονική κοινότητα το θεώρησε ως ένα μέσο μεταφοράς H_2 και όχι αποθήκευσης, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν εκτενείς έρευνες, μέχρι το 1998, όπου οι Gao et al., χρησιμοποίησαν το $\text{Ru}_2(\mu\text{CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-DPPM})_2$ (dppm=δισ(διφαινυλοφωσφινο)μεθάνιο) (**2**), σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς την παρουσία συγκαταλύτη ή προσθέτου και την ακετόνη ως διαλύτη και παρατήρησαν αυξημένη ενεργότητα παίρνοντας $\text{TOF}=500 \text{ h}^{-1}$. Η χρήση της κρυσταλλογραφίας και του ^{13}C NMR, πριν και μετά την καταλυτική διεργασία, οδήγησε στον εντοπισμό του γεγονότος ότι τα σύμπλοκα που περιλαμβάνουν καρβονυλομάδα (CO) σε ορισμένες θέσεις στο μόριό τους είναι περισσότερο αποτελεσματικά από αυτά που δεν την περιλαμβάνουν. Αυτό ενισχύει την απόδοσή τους στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Πιο αναλυτικά, τα βασικά στάδια της αρχικής καταλυτικής αντίδρασης προτάθηκε ότι περιλαμβάνουν οξειδωτική προσθήκη του μυρμηκικού οξέος στο Ru^0 , παράγοντας ένα υδριδο(φορμάτο) σύμπλοκο. Στη συνέχεια, πιθανόν να ακολουθεί β-απόσπαση από το ενταγμένο μυρμηκικό, δημιουργώντας ένα παροδικό διυδριδο(CO_2) σύμπλοκο. Τέλος, αυτό το μεταβατικό σύμπλοκο προτείνεται ότι παρέχει H_2 και CO_2 . Και τα δύο αυτά προτεινόμενα στάδια απαιτούν μια διαθέσιμη θέση ένταξης, ενώ η αναγκαία απελευθέρωση των δύο CO πιθανόν να είναι ευκολότερο να πραγματοποιηθεί σε ένα διπυρηνικό σύστημα [210].

Η δυνατότητα όμως του HCOOH ως ένα από τα καλύτερα LOHC ήρθε αρκετά αργότερα από τις ομάδες των Laurency και Beller, το 2008, που κατάφεραν αφυδρογόνωση του HCOOH σε υψηλές αποδόσεις με χρήση PNP ή τύπου pincer υποκαταστατών. Έτσι, το 2009 οι Laurency et al., ανέφεραν σε ένα υδατικό διάλυμα HCOOH με συγκαταλύτη μυρμηκικό νάτριο (HCOONa) την δημιουργία in-situ του

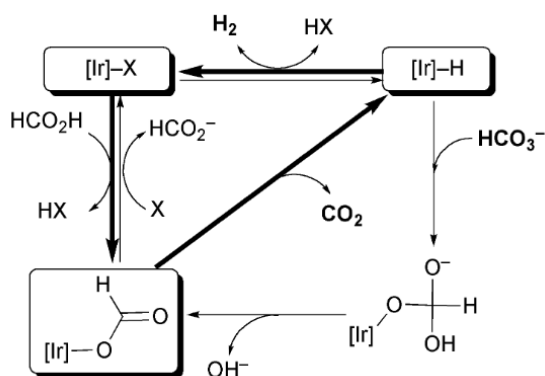
καταλύτη $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (**3**), όπου (tos=τολουολιο-4-σουλφονικό, toluene-4-sulfonate) με το εμπορικά διαθέσιμο άλας $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και δύο ισοδύναμα τρινατρίου άλατος του (3,3',3''-φωσφανοτριυλο-τρις(βενζολοσουλφονικού οξέος) mTPPTS. Σε ένα σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας το σύμπλοκο (**3**) παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα, λειτουργώντας στους 120 °C, πετυχαίνοντας $\text{TOF}=460 \text{ h}^{-1}$ και λειτουργώντας συνεχόμενα για 90 ώρες. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας ^1H , ^{13}C και ^{31}P NMR, κατάφεραν να βρουν ενδιάμεσα και να προτείνουν καταλυτικό κύκλο, ο οποίος συναποτελούνταν από δύο διαφορετικούς κύκλους, με παρόμοια λειτουργία. Αρχικά, ο καταλύτης πρέπει να ενταχθεί με το ανιόν μυρμηκικού (HCOO^-), απελευθερώνοντας ένα μόριο νερού. Στη συνέχεια, γίνεται β-απόσπαση με τη δημιουργία υδριδο-συμπλόκου, ακολουθούμενη από την απελευθέρωση CO_2 και την επανένταξη νερού στο σύμπλοκο. Στη συνέχεια, ένα μόριο HCOOH εντάσσεται στον καταλύτη μονοδοντικά ως HCOO^- , αντικαθιστώντας ένα μόριο νερού, ενώ το H^+ από αυτό μαζί με το ενταγμένο υδρίδιο, σχηματίζουν ένα (H_2)-ενδιάμεσο που φέρει ενταγμένο μόριο H_2 . Στη συνέχεια απελευθερώνεται ένα μόριο H_2 και η κενή θέση ένταξης καλύπτεται από ένα εισερχόμενο μόριο H_2O . Ο δεύτερος κύκλος περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός δεύτερου HCOO^- αντί για HCOOH (ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος παρουσιάζεται στην Εικόνα 27) [211].



Εικόνα 27: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος της αφυδρογόνωσης του HCOOH για τον καταλύτη (3) [211].

Την ίδια χρονιά, αναφέρθηκε και η δουλειά των Beller et al., χρησιμοποιώντας $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (4) με διάλυμα HCOOH και τριαιθυλαμίνης (NEt_3) σε διμεθυλφορμαμίδιο (DMF) στους 40 °C, με $\text{TOF}=2.688 \text{ h}^{-1}$ σε 20 λεπτά λειτουργίας. Περαιτέρω διερεύνηση για πιθανό καταλυτικό κύκλο ή για την εύρεση ενεργών ενδιάμεσων δεν πραγματοποιήθηκε και η καταλυτική διεργασία ξανάρχισε ύστερα από καθαρισμό του αντιδραστήρα με αέριο αργό [212]. Επίσης, ο Himeda, ανακάλυψε ότι τα σύμπλοκα Ir με πενταμεθυλοκυκλοπενταδιεμίνη (pentamethylcyclopentadienyl) Cr^* και σε συνδυασμό με N,N-διδοντικούς υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα η 2,2'-διπυριδίνη, μπορούν να καταλύσουν σε γρήγορο ρυθμό και εκλεκτικά το HCOOH

προς παραγωγή H₂. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποίησε την 4,4'-διωδρόξυ-διπυριδίνη (**5**) ως υποκαταστάτη, σε υδατικό διάλυμα, χωρίς πρόσθετα, στους 60 °C, δίνοντας TOF=2.400 h⁻¹ για περίπου 2 ώρες λειτουργίας. Στην παρακάτω Εικόνα 28, παρουσιάζεται ο καταλυτικός κύκλος που προτάθηκε από την ομάδα του Himeda [213]. Η αντικατάσταση του υδατικού υποκαταστάτη από μυρμηκικό άλας προκάλεσε τον σχηματισμό του συμπλόκου [Ir]-OC(=O)H ως ενδιάμεσο προϊόν. Το σύμπλοκο του υδριδίου προήλθε από την απόσπαση του β-υδρογόνου, συνοδευόμενη από απελευθέρωση CO₂. Η β-απόσπαση αποτελεί ένα κρίσιμο βήμα που επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης. Το υδρίδιο αντέδρασε με H⁺ για την παραγωγή H₂. Τα απλά βέλη στην Εικόνα 28 υποδεικνύουν τον προτεινόμενο μηχανισμό για την υδρογόνωση του όξινου ανθρακικού ανιόντος υπό βασικές συνθήκες [213].



Εικόνα 28: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της αφυδρογόνωσης του HCOOH για τον καταλύτη (**5**) [213].

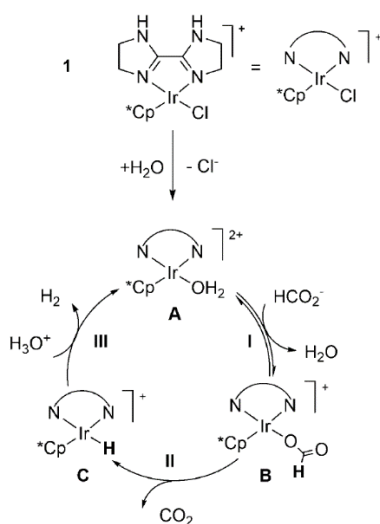
Οι Tanaka et al., δημοσίευσαν ένα σύμπλοκο Ir με έναν PNP υποκαταστάτη, που ανήκει στην κατηγορία [2,6-(ECH₂)C₆H₃]⁻ (E: άτομο που είναι ουδέτερος δότης ηλεκτρονίων) (PNP)IrH₃ (**6**), το 2011, το οποίο σε ένα λεπτό λειτουργίας έδωσε TOF=120.000 h⁻¹, σε θερμοκρασία 80 °C, σε διαλύτη tert-βουτανόλη και με NEt₃ ως συγκαταλύτη. Με τη χρήση θεωρητικής μελέτης DTF και με αντικατάσταση του H με D (δευτέριο) στο σύμπλοκο ώστε να μελετηθεί με ¹H NMR, προτάθηκε ο καταλυτικός κύκλος, που συμβαδίζει και με τους υπόλοιπους προαναφερθέντες κύκλους, με τα καθοριστικά βήματα να είναι η αποπρωτονίωση και η αποαρωματοποίηση του συμπλόκου σε πρώτο στάδιο, ακολουθούμενες από την υδρογόνωσή του. Η καταλυτική διεργασία έλαβε χώρα σε ατμόσφαιρα αέριου αργού [214]. Οι Hull et al., το 2012,

παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ir που εξαρτάται από το pH του διαλύματος, με Cr* και dhbp=4,4'-διυδροξυ-2,2'-διπυριδίνη ως υποκαταστάτες $[(Cr^*)Ir(dhbp)(OH_2)]SO_4$ (**7**), φτάνοντας TOF=228.000 h⁻¹, σε 15 λεπτά λειτουργίας, στους 90 °C, με νερό ως διαλύτη και HCOONa ως πρόσθετο [215].

Το 2014 δημοσιεύτηκαν τα εξής καταλυτικά συστήματα. Οι Filonenko et al., πρότειναν ένα εξαιρετικά αποδοτικό σύστημα Ru με την χρήση ενός αρωματικού PNP υποκαταστάτη με tert-βουτυλομάδες στα άτομα του φωσφόρου, δημιουργώντας το ενεργό σύμπλοκο (PNP)Ru(H)Cl(CO) (**8**), το οποίο παρουσία NHex₃ ως συγκαταλύτη, και λειτουργώντας στους 90 °C, για 3 ώρες πέτυχε TOF=265.000 h⁻¹. Η συγκεκριμένη ομάδα έκανε πειράματα για την εύρεση της E_a, η οποία είναι περίπου 75 kJ/mol, κάτι αναμενόμενο για αυτά τα συστήματα, σύμφωνα με τους ίδιους [216]. Ακολούθως, οι Wang et al., με καταλύτη Cr*Ir και την 6,6'-διυδροξυ-διπυριδίνη ως υποκαταστάτη (**9**), σε υδατικό διάλυμα με όξινο pH (3.5), παρουσία HCOONa, στους 60 °C, σε 1 ώρα λειτουργίας πέτυχαν TOF=5.440 h⁻¹. Με τη μελέτη της κινητικής επίδρασης ισοτόπων δευτερίου (Kinetic Isotop Effect, KIE) βρέθηκε ότι το καθοριστικό στάδιο είναι ο σχηματισμός του υδριδο-συμπλόκου κατά την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας [217]. Οι Manaka et al. (από την ομάδα του Himeda, επίσης), ανέφεραν για πρώτη φορά ότι η χρήση ενός υποκαταστάτη που έχει έναν πενταμελή δακτύλιο, όπως ιμιδαζόλιο ή ιμιδαζολίνη, σε ένα σύμπλοκο Ir, μπορούν να είναι αποτελεσματικοί στην αφυδρογόνωση του HCOOH, έτσι χρησιμοποίησαν το τετραμεθυλο-ιμιδαζόλιο ως υποκαταστάτη σε ένα Cr*Ir (**10**), σε υδατικό διάλυμα, στους 80 °C, χωρίς πρόσθετο, φτάνοντας TOF=34.000 h⁻¹, σε μισή ώρα λειτουργίας. Πραγματοποίησαν επίσης πειράματα με διάφορες τιμές pH με στόχο την αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών και την αποφυγή της απενεργοποίησης του καταλύτη. Ολοκλήρωσαν την έρευνά τους χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία UV-Vis, και καταγράφοντας ότι το σύμπλοκο λειτουργεί εξαιρετικά αποδοτικά σε όξινες συνθήκες. Τέλος, παρατήρησαν ότι η απόδοση επηρεάζεται έντονα από τη δομή του ιμιδαζολίου και τις μεθυλομάδες ομάδες, οι οποίες παρέχουν ηλεκτρόνια [218].

Το 2015, οι Wang et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ir όπου για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε ένας υποκαταστάτης όπως η 6,6'-διυδροξυ-2,2'-διπυριδίνη (η OH ομάδα υποκαταστάθηκε στην ορθο-θέση) $[Cr^*Ir(pyrimidylimidazoline)H_2O]SO_4$ (**11**), σε νερό με HCOONa ως πρόσθετο, στους 100 °C το οποίο κατά το πρώτο λεπτό λειτουργίας του έδωσε TOF=322.000 h⁻¹. Στη συνέχεια χρησιμοποίησαν DFT

υπολογισμούς και κινητικές μελέτες ΚΙΕ με σκοπό την διερεύνηση του καταλυτικού κύκλου. Έτσι πρότειναν ότι το κρίσιμο βήμα για την έναρξη και την διεξαγωγή της κατάλυσης αλλάζει με το pH, και μάλιστα ένα αρκετά όξινο pH, περίπου στο 1,7 οδηγεί στη βέλτιστη λειτουργία [219]. Την ίδια χρονιά, οι Li et al., δημιούργησαν για πρώτη φορά ένα σύμπλοκο Ir με N,N'-διμίνες [Cp*Ir(L)Cl]Cl (L=2,2'-δι-2-ιμιδαζολίνη) (**12**), το οποίο στο πρώτο λεπτό λειτουργίας του έδωσε 487.500 h⁻¹, σε υδατικό διάλυμα, στους 90 °C χωρίς πρόσθετο ή συγκαταλύτη. Επιπλέον, έκαναν και κινητική μελέτη ΚΙΕ για την εύρεση του καθοριστικού σταδίου του προτεινόμενου καταλυτικού κύκλου, δίνοντας ως αποτέλεσμα, ότι ο σχηματισμός του υδριδο-συμπλόκου επιταχύνει και είναι καθοριστικός για την παραγωγή H₂ (βλ. Εικόνα 29) [220].

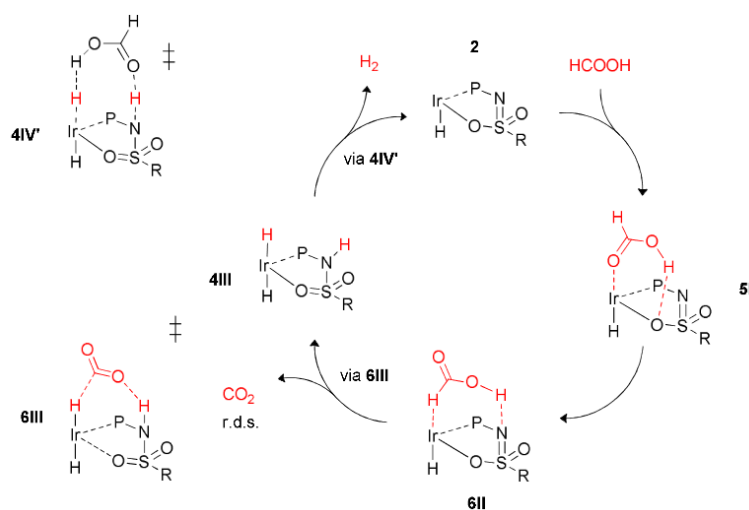


Εικόνα 29: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**12**) [220].

Η ίδια ομάδα παρουσίασε και ένα σύμπλοκο Rh το 2016, με [Cp*RhCl₂]₂ και KI (**13**), που χρησιμοποιήθηκε χωρίς διαλύτη απευθείας σε διάλυμα HCOOH, στους 60 °C, δίνοντας TOF=4.375 h⁻¹, σε πείραμα συνεχούς τροφοδότησης μυρμηκικού οξέος. Επίσης, πραγματοποίησαν και κινητικές μελέτες ΚΙΕ και μελέτες με ¹H NMR, και κατέληξαν ότι η αποτελεσματικότητα του καταλύτη αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση των αλογονιδίων, ειδικότερα με την προσθήκη ποσοτήτων I, με αποτέλεσμα η απόδοσή της να επταπλασιάζεται. Το ιώδιο όχι μόνο επιταχύνει τον ρυθμό της αντίδρασης, αλλά επίσης επιβραδύνει την απενεργοποίηση του καταλύτη, παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής του. Ο ενεργός καταλύτης είναι μονοπυρηνικός και

βρίσκεται σε ισορροπία με διπυρηνικά υδρίδια, εκτός του καταλυτικού κύκλου. Ο καταλυτικός κύκλος φαίνεται ότι ρυθμίζεται από τον ρυθμό δημιουργίας υδριδίων, ο οποίος ευνοείται από τα ιωδιούχα ανιόντα που εντάσσονται στο κέντρο Rh^{III} [221].

Οι Matsunami et al., ανέπτυξαν ένα αμινο-υδροξυ-σύμπλοκο Ir με N-τριφυλ-1,2-δифαινυλαιθυλενοδιαμίνη (**14**), που λειτουργώντας για 1 ώρα, σε διμεθυλαιθάνιο, στους 35 °C, χωρίς παρουσία προσθέτου ή βάσεων, έδωσε TOF=6.090 h⁻¹. Σύμφωνα με τους ίδιους η δημιουργία του υδριδο-αμινο-ενδιαμέσου είναι κρίσιμη για την λειτουργία του συμπλόκου. Επίσης, το σύμπλοκο είναι ευαίσθητο σε πολύ όξινο pH, και μάλιστα εξάλειψαν αυτή την αδυναμία με προσθήκη στερεών βάσεων [222]. Οι Oldenhof et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ir με υποκαταστάτη σουλφοαμιδοφωσφίνη (bisMETAMORPhos) (**15**), που λειτούργησε σε τολουόλιο, χωρίς πρόσθετο, στους 85 °C και πέτυχε TOF=7.725 h⁻¹. Με τη χρήση DTF απέδειξαν ότι η αφυδρογόνωση του HCOOH, με χρήση συμπλόκων που προκύπτουν από τον bisMETAMORPhos υποκαταστάτη, ακολουθεί έναν μηχανισμό όπου το υδρίδιο μεταφέρεται άμεσα στην εξωτερική σφαίρα στην αξονική κενή θέση αυτών των μονοϋδριδικών ειδών (βλ. Εικόνα 30) [223].

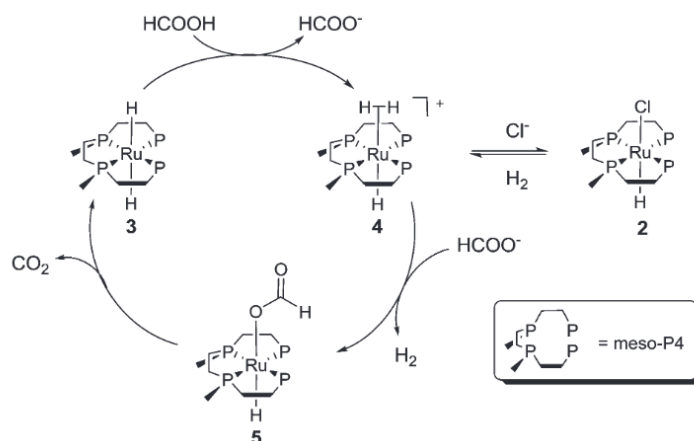


Εικόνα 30: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**15**) [223].

Το 2016, οι Papp et al., με τη χρήση του συμπλόκου [cis-mer-IrH₂Cl(mTPPMS)₃] (**16**) με mTPPMS=3-δифαινυλοφωσφिनoβενζοσουλφονικό άλας του νατρίου), σε υδατικό διάλυμα με πρόσθετο HCOONa, στους 100 °C, πέτυχαν

TOF=298.000 h⁻¹ σε 12 λεπτά λειτουργίας. Περαιτέρω διερεύνηση για τον μηχανισμό της κατάλυσης δεν έχει διεξαχθεί, παρά μόνο η χρήση του σε διαφορετικές τιμές pH με καλύτερη αυτή στο 3,75, παρόλα αυτά υποστηρίζουν ότι η σύνθεση του συμπλόκου, πριν την εισαγωγή του στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος είναι αρκετά εύκολη και καθόλου περίπλοκη [224]. Στη συνέχεια, οι Pan et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ru με έναν αρωματικό PNP υποκαταστάτη (**17**), που είχε αποαρωματιστεί (είχε αρθεί η αρωματικότητά του) και στο μόριό του περιείχε μια ιμίνη ως βραχίονα, το οποίο κατάφερε να δώσει TOF=7.333 h⁻¹, σε διαλύτη διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), στους 90 °C, με NEt₃ ως πρόσθετο και λειτουργώντας με συνεχής τροφοδοσία HCOOH για 150 ώρες [225]. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας ¹H NMR έδειξαν τον καταλυτικό κύκλο. Η αντίδραση ξεκινά με την πρωτονίωση του ενεργοποιημένου υποκαταστάτη και κατά τη διάρκεια της διεργασίας, η κατάσταση οξείδωσης του Ru²⁺ παραμένει αμετάβλητη. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται η αποκαρβονυλίωση, και η αντίδραση καθίσταται εξαιρετικά εκλεκτική χωρίς τη δημιουργία CO. Η ενισχυμένη σταθερότητα σε νερό και αέρα πιθανόν οφείλεται στην τρισδιάστατη σύνδεση του υποκαταστάτη, στην κατάσταση οξείδωσης +2 του μετάλλου, και στην επιρροή των tert-βουτυλομάδων στη στερεοχημική δομή. Η ικανότητα των δύο βραχιόνων N-H να ρυθμίζουν το τοπικό περιβάλλον μπορεί επίσης να συμβάλει στον επιμηκυμένο χρόνο ζωής του καταλύτη. Αυτός ο μηχανισμός μειώνει σημαντικά τον κίνδυνο προσβολής των ατόμων ένταξης και του μεταλλικού κέντρου από πρωτόνια, εξασφαλίζοντας έναν καλά ελεγχόμενο ρυθμό έγχυσης HCOOH. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η πιθανότητα αποσύνθεσης του καταλύτη που προκαλείται από προσβολή πρωτονίων [225].

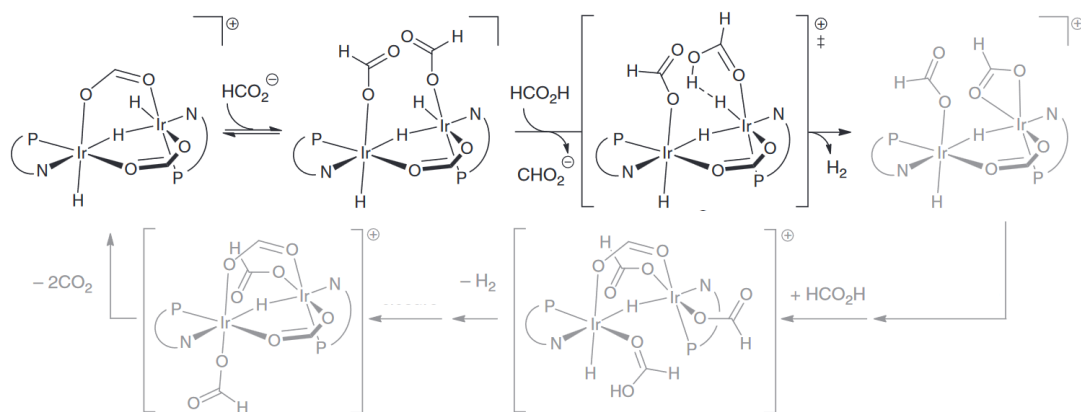
Οι Mellone et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ru με έναν αλειφατικό τετραφωσφινικό υποκαταστάτη tetraphos (μεσο-1,1,4,7,10,10-εξαφαινυλο-1,4,7,10-τετραφωσφοδεκάνιο) (Ru/tetraphos) (**18**), που λειτουργώντας για 48 ώρες, στους 60 °C, σε διαλύτη αθρακικό προπυλένιο, την N,N-διμεθυλοκυταμίμη, ως πρόσθετο, πέτυχε TOF=4.583 h⁻¹. Οι μηχανιστικές μελέτες που βασίζονταν σε πειράματα NMR και υπολογισμούς DFT ανέδειξαν το [Ru(H)₂(meso-P4)] ως ενδιάμεσο προϊόν στον καταλυτικό κύκλο (βλ. Εικόνα 31), υποδεικνύοντας ότι η ενεργοποίηση του HCOOH συμβαίνει μόνο σε ένα από τα άτομα H του οκταεδρικού συμπλόκου. Αυτό συμβαίνει χάρη στο trans-φαινόμενο του δεύτερου υδριδο-υποκαταστάτη [226].



Εικόνα 31: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη **(18)** [226]

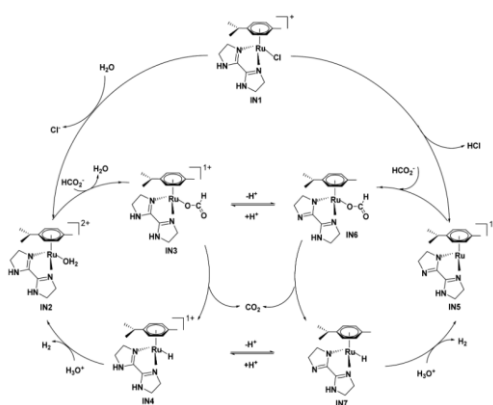
Οι Onishi et al., συνδυάζοντας Ir με Cp^* υποκαταστάτη και μιζαλίνη **(19)**, στους $50\text{ }^\circ\text{C}$, κατάφεραν να λειτουργήσει συνεχόμενα για 363 ώρες σε υδατικό διάλυμα και χωρίς πρόσθετο, φτάνοντας $\text{TOF}=5.509\text{ h}^{-1}$. Μετά από διερεύνηση για την εύρεση των καλύτερων καταλυτικών συνθηκών, το σύμπλοκο φαίνεται ότι έχει την μεγαλύτερη απόδοση σε πολύ όξινο pH, κοντά στο 1,7 [227]. Η ίδια ομάδα, ανέφερε την δημιουργία ενός συμπλόκου Ir με υποκαταστάτη την 4,7-διυδροξυ-1,10-φαινανθρολίνη **(20)** που παρήγαγε αέριο H_2 σε πολύ υψηλές πιέσεις ($> 100\text{ MPa}$), λειτουργώντας συνεχόμενα για $3\frac{1}{2}$ μήνες, παρέχοντας πάνω από 120 L αέριο H_2 , σε υδατικό διάλυμα, στους $60\text{ }^\circ\text{C}$, χωρίς κανένα πρόσθετο, και πετυχαίνοντας $\text{TOF}=1.923\text{ h}^{-1}$. Το εκπληκτικό με τον συγκεκριμένο καταλύτη είναι ότι κατά την διάρκεια της αντίδρασης ήταν πλήρως διαλυτός σε ομογενή φάση, και ύστερα από το τέλος της αντίδρασης, έπεφτε σαν ίζημα και μπορούσε να απομακρυνθεί εύκολα και να επαναχρησιμοποιηθεί για τουλάχιστον 10 φορές [228]. Από τα πρώτα αποδοτικά συστήματα Rh που χρησιμοποιήθηκαν για την αφυδρογόνωση του HCOOH ήταν από τους Jantke et al., με τη χρήση N-ετεροκυκλικών καρβιδίων με το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bis-NHC})\text{Cl}]\text{Na}$ **(21)**, σε υδατικό διάλυμα παρουσία HCOONa ως πρόσθετο, στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, το οποίο για 50 ώρες λειτουργίας έδωσε $\text{TOF}=9.000\text{ h}^{-1}$. Ο συγκεκριμένος καταλύτης ήταν αποτελεσματικός και στην υδρογόνωση ανθρακικών αλάτων προς παραγωγή μυρμηκικού οξέος [229]. Οι Celaje et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Ir, με έναν πυριδυλ-φώσφινο υποκαταστάτη **(22)**, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αφυδρογόνωση του HCOOH χωρίς διαλύτη, στους $90\text{ }^\circ\text{C}$, με HCOONa ως πρόσθετο και που πέτυχε $\text{TOF}=674.000\text{ h}^{-1}$ στα πρώτα 18 λεπτά λειτουργίας του. Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας

ακτίνων-Χ ταυτοποίησαν την επιτυχή σύνθεση του συμπλόκου και με τη χρήση της κινητικής μελέτης ΚΙΕ, πρότειναν καταλυτικό μηχανισμό που παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 32 [230].



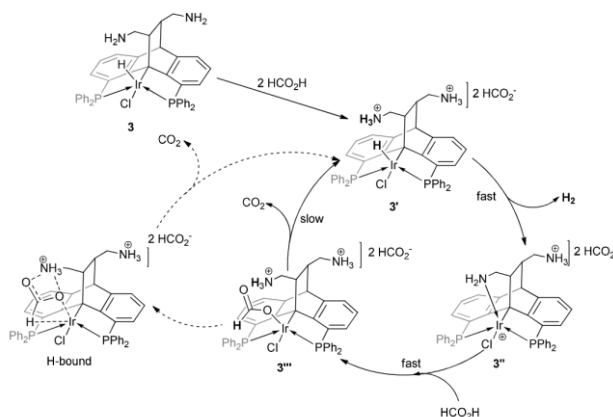
Εικόνα 32: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του $HCOOH$ από τον καταλύτη **(22)** [230].

Οι Guan et al., το 2017, δημιούργησαν ένα σύμπλοκο Ru με μια N,N-διιμίνη ως υποκαταστάτη **(23)**, το οποίο ήταν ικανό να λειτουργήσει σε υδατικό διάλυμα με $HCOONa$ ως πρόσθετο, στους $90\text{ }^{\circ}C$ βαθμούς, δίνοντας για τα πρώτα 20 λεπτά της λειτουργίας του $TOF=12.000\text{ h}^{-1}$. Με χρήση DFT και κινητικής μελέτης ΚΙΕ πρότειναν τον καταλυτικό μηχανισμό της αντίδρασης, όπου το καθοριστικό στάδιο είναι η δημιουργία του υδριδο-εδνιαμέσου, και όπου εν τέλει γίνεται με συνδυασμό δύο καταλυτικών κύκλων, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 33 [231].



Εικόνα 33: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του $HCOOH$ από τον καταλύτη **(23)** [231].

Συνεχίζοντας, οι Wang et al., δημοσίευσαν ένα σύμπλοκο Ir με πυριδίνη ως υποκαταστάτη, περιέχοντας OH ομάδες σε ορθο- και παρα- θέσεις (**24**), που έδωσε TOF=56.900 h⁻¹, σε 1 ώρα λειτουργίας, στους 60 °C, σε υδατικό διάλυμα και με HCOONa ως πρόσθετο [232]. Με έναν καταλύτη Ir σε συνδυασμό με Cr* και έναν υποκαταστάτη με χηλικούς δότες N (**25**), οι Fink και Lawrenczy, κατάφεραν να παράξουν TOF=3.278 h⁻¹, σε υδατικό διάλυμα χωρίς πρόσθετα, σε λειτουργία 1 ώρας, στους 90 °C. Η ομάδα διεξήγαγε ανάλυση Arrhenius για την εύρεση της Ea, η οποία βρέθηκε να είναι ίση με 77.94±3.2 kJ/mol [233]. Οι Cohen et al., έφτιαξαν τον καταλύτη Ir-PC(sp³)P (**26**) (PC(sp³)P=σπονδυλωτός υποκαταστάτης με βάση το διβενζοαρρελένιο), όπου λειτούργησε σε διμεθυλαιθάνιο, στους 60 °C, με HCOONa ως πρόσθετο, δίνοντας TOF=20.000 h⁻¹ σε 25 ώρες λειτουργίας. Σύμφωνα με DFT υπολογισμούς, η απελευθέρωση του δι-υδρογόνου λαμβάνει χώρα μέσω μιας ενδομοριακής πρωτόλυσης των Ir-H ειδών, με την υποστήριξη μιας απομακρυσμένης όξινης ομάδας. Επίσης, ο επανασηματισμός του ενεργού υδριδο-καταλύτη επιτυγχάνεται μέσω μη κλασικής ενδομοριακής απόσπασης β-H με απελευθέρωση του CO₂ (βλ. Εικόνα 34) [234].



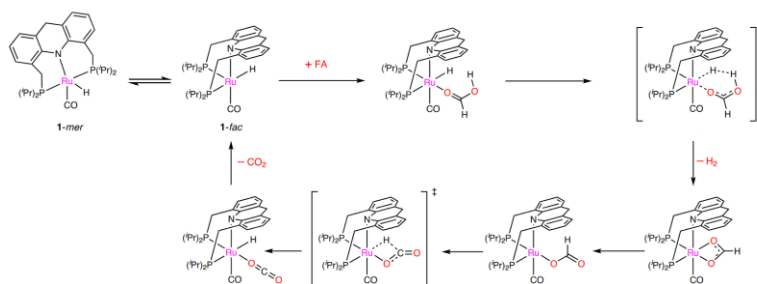
Εικόνα 34: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**26**) [234].

Το 2018, οι Lu et al., με τη χρήση ενός Cr*Ir (**27**), κατάφεραν να παράξουν TOF=65.000 h⁻¹, σε υδατικό διάλυμα, χωρίς πρόσθετο στους 90 °C, λειτουργώντας για 60 ώρες συνεχόμενα [235].

Το 2019 η ομάδα του Himeda, χρησιμοποίησε μια πυριδυλο-ιμιδαζολίνη ως υποκαταστάτη σε σύμπλοκο Cr*Ir (**28**), πετυχαίνοντας TOF=7.340 h⁻¹, σε 272 ώρες

λειτουργίας, σε υδατικό διάλυμα, χωρίς πρόσθετο στους 50 °C. Με την χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis και κινητικών μελετών έδειξαν ότι η προσθήκη μιας -OH ομάδας στον πυραζολικό δακτύλιο βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα [236]. Την ίδια χρονιά, οι Beller et al. δημοσίευσαν μια επόμενη μελέτη χρησιμοποιώντας τον $i^{\text{Pro}}\text{PNP}$ ως υποκαταστάτη ($\text{PNP}=\text{HN}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}^i\text{Pr}_2)]_2$), με το Ru ως μέταλλο. Αυτό οδήγησε στη δημιουργία του ενεργού συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\}_2)]$ (**29**) σε υδατικό διάλυμα με την προσθήκη KOH. Κατάφεραν να επιτύχουν $\text{TOF } 1.912 \text{ h}^{-1}$ μέσα σε 3 ώρες λειτουργίας. Στην ίδια εργασία, αντικατάσταση της ομάδας H-N με μεθυλομάδα Me-N και του KOH με HCOOK επέφερε σημαντική βελτίωση στην απόδοση του συστήματος, με αποτέλεσμα να επιτευχθούν $\text{TON } 6.801$ και $\text{TOF } 2.598 \text{ h}^{-1}$. Τα συστήματα μελετήθηκαν σε διαφορετικά pH, και υπολογίστηκαν επίσης οι Ea για τα παραπάνω συστήματα με H-N και Me-N ομάδες, όπου η ύπαρξη της μεθυλομάδας τελικά μειώνει την Ea από 85.9 kJ/mol (H-N) στα 66.9 kJ/mol (Me-N), εξηγώντας έτσι την καλύτερη αποδόση του δεύτερου συστήματος [237].

Τέλος όσον αφορά την ομογενή κατάλυση με χρήση ευγενών μετάλλων, το 2021, οι Kar et al., παρουσίασαν έναν καταλύτη Ru με τον υποκαταστάτη 9H-ακριδίνη PNP τύπου (**30**), που λειτούργησε χωρίς διαλύτη αλλά σε καθαρό HCOOH και χωρίς πρόσθετο, στους 95 °C για 554 ώρες (σχεδόν 2 μήνες) και παρήγαγε $\text{TOF}=3.067 \text{ h}^{-1}$. Με υπολογιστικές και κινητικές μελέτες, έδειξαν ότι η καταλυτική διαδρομή μέσω της διαθέσιμης cis-θέσης ένταξης, είναι η κύρια οδός για την αφυδρογόνωση. Εντοπίστηκε επίσης το ενεργό δι-καρβονυλικό ενδιάμεσο σύμπλοκο 9H-ακριδίνης, το οποίο επίσης λειτουργεί ως καταλυτικός παράγοντας στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού (βλ. Εικόνα 35) [203].



Εικόνα 35: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**30**) [203].

Πιο πρόσφατα, το 2023, οι Piccirilli et al., αναφέρθηκαν στην χρήση του ⁱPr^oPNP υποκαταστάτη, με το Ru ως μέταλλο (**31**). Ενσωμάτωσαν ένα υδρίδιο και μια ομάδα CO στο σύμπλοκο, αλλά χρησιμοποίησαν διαφορετικά άτομα ή ομάδες στην δεύτερη αξονική διαθέσιμη θέση, συμπεριλαμβανομένων των H, Cl και OAc (ακετοξυ ομάδα). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε ιοντικό υγρό (BMIM OAc, οξικό αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζολικό αιθυλεστέρα) στους 80°C για 3 ώρες, παρήχθησαν TOF 500 h⁻¹ και απο τα τρία σύμπλοκα με διαφορετικούς υποκαταστάτες στην αξονική θέση [238].

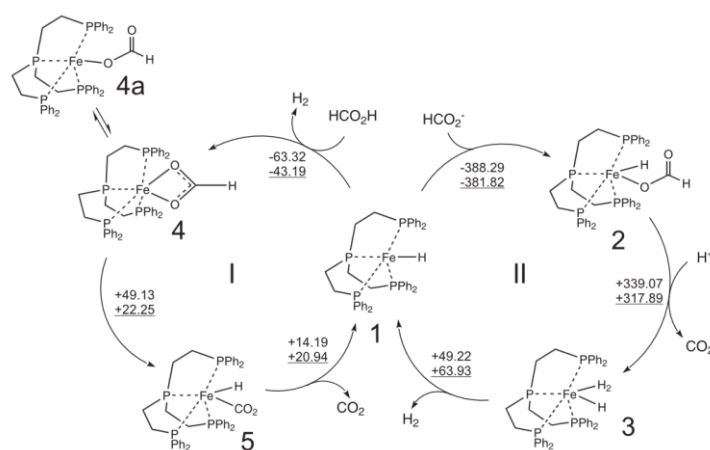
Πίνακας 3: Απεικόνιση ομογενών καταλυτών με ευγενή μέταλλα.

**Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος,
Ομογενείς καταλύτες με ευγενή μέταλλα**

<p>1970</p> <p>Καταλύτης (1) [IrH₃(PPh₃)₃] Coffey, TOF=8.900 h⁻¹</p>	<p>1998</p> <p>Καταλύτης (2) Gao et al., TOF=500 h⁻¹</p>	<p>2009</p> <p>Καταλύτης (4) [RuCl₂(PPh₃)₃] Beller et al., TOF=2.688 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (3) Laurency et al., TOF=460 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (5) Himeda, TOF=2.400 h⁻¹</p>	<p>2011-2012</p> <p>Καταλύτης (6) Tanaka et al., TOF=120.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (7) Hull et al., TOF=228.000 h⁻¹</p>	<p>2014</p> <p>Καταλύτης (8) Filonenko et al., TOF=265.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (9) Wang et al., TOF=5.440 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (10) Manaka et al., TOF=34.000 h⁻¹</p>
<p>2015</p> <p>Καταλύτης (11) Wang et al., TOF=322.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (12) Li et al., TOF=487.500 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (13) Wang et al., TOF=4.400 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (14) Matsumani et al., TOF=6.090 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (15) Oldenhof et al., TOF=7.725 h⁻¹</p>	<p>2016</p> <p>Καταλύτης (16) Papp et al., TOF=298.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (17) Pan et al., TOF=7.333 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (18) Mellone et al., TOF=4.583 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (19) Onishi et al., TOF=5.509 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (20) Wang et al., TOF=1.923 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (21) Jantke et al., TOF=9.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (22) Celaje et al., TOF=674.000 h⁻¹</p>	<p>2017</p> <p>Καταλύτης (23) Guan et al., TOF=12.000 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (24) Wang et al., TOF=56.900 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (25) Fink et al., TOF=3.278 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (26) Cohen et al., TOF=20.000 h⁻¹</p>	<p>2018</p> <p>Καταλύτης (27) Lu et al., TOF=65.000 h⁻¹</p>	<p>2019-2021</p> <p>Καταλύτης (28) Onishi et al., TOF=7.340 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (29) Agarova et al., TOF=1.912 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (30) Kar et al., TOF=3.067 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (31) Piccirilli et al., TOF=500 h⁻¹</p>

1.5.2.2 Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

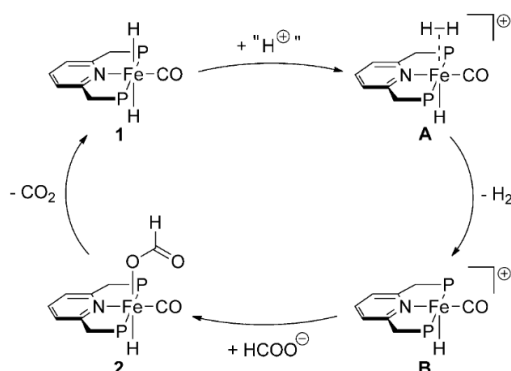
Όσον αφορά τους καταλύτες για την αφυδρογόνωση του HCOOH με τη χρήση μη ευγενών μετάλλων, η μεγαλύτερη ανακάλυψη έγινε το 2011 από τον Beller, που χρησιμοποίησε $\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ και την φωσφίνη PP3 (**32**), που αναφέρθηκε παραπάνω, πετυχαίνοντας $\text{TOF}=5.390 \text{ h}^{-1}$, σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο, στους 80 °C και χωρίς κανένα πρόσθετο, μετά από 16 συνεχόμενες ώρες λειτουργίας. Το σύστημα δεν έχανε ενεργότητα παρά μόνο παρουσία νερού, όπου φαίνεται να είναι ευαίσθητο. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR, κατάφεραν και εντόπισαν το ενεργό υδριδο-ενδιάμεσο $[\text{FeH}(\text{CO}_2)(\text{PP}_3)]^+$, και πρότειναν τον πιθανό καταλυτικό κύκλο (Εικόνα 36). Η θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius που πραγματοποιήθηκε προσδιόρισε ότι η Ea να είναι κοντά στα 77 kJ/mol [190].



Εικόνα 36: Πιθανός καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**32**) [190].

Την δράση του συγκεκριμένου καταλυτικού συστήματος και την αλληλεπίδρασή του με το νερό, εξερεύνησε το 2016 η ομάδα του Lawrencezy, που αντικατέστησε την PP3 με ένα άλας που μοιάζει με αυτή, το άλας του νατρίου m-τρисуλφονικο-τρις[2-(διφαινυλοφωσφίνο)αιθιλο]φωσφίνης και διχλωριούχο σίδηρο ως πρόδρομη ένωση (**33**). Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε σε νερό, πετυχαίνοντας $\text{TOF}=240 \text{ h}^{-1}$, στους 80 °C, χωρίς πρόσθετο σε 3 ώρες λειτουργίας. Παρακολουθώντας την αντίδραση με την φασματοσκοπία NMR, απέδειξαν ότι η καταλυτική διεργασία δεν παράγει καθόλου CO, που μολύνει τις κυσέλες καυσίμου. Με την ανάλυση Arrhenius έδειξαν ότι το σύστημά τους έχει την ίδια Ea με αυτή των Beller et al., που αναφέρθηκε προηγουμένως, 77 kJ/mol [239].

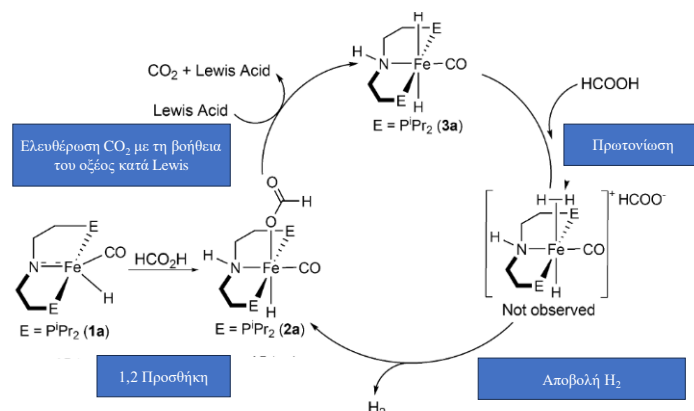
Η χρήση των PNP υποκαταστατών εισηγήθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία από την ομάδα του Milstein, το 2013, με μη ευγενή μέταλλα και πιο συγκεκριμένα με Fe. Με την χρήση του t-Bu-PNP (2,6-δισ(δι-tert-βουτυλοφωσφινομεθυλο)πυριδίνη) με το ενεργό σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{tBuPNP})(\text{H})_2(\text{CO})]$ (**34**), παρήγαγαν $\text{TOF}=4.166 \text{ h}^{-1}$, σε 240 συνεχόμενες ώρες λειτουργίας, σε διοξάνη και με NEt_3 ως πρόσθετο, στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο πιθανός καταλυτικός κύκλος προτάθηκε βασιζόμενος σε φασματοσκοπία NMR και DFT μελέτες, όπου δείχτηκε ότι η πρωτονίωση του δι-υδριδο-ενδιαμέσου ακολουθείται από την απελευθέρωση H_2 και οδηγεί στη δημιουργία ενός άλλου ενδιαμέσου, του υδριδο-εμδιαμέσου με το μυρμηκικό ανιόν. Η αναγέννηση του δι-υδριδο-είδους επιτυγχάνεται τελικά με την απομάκρυνση του CO_2 . Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται μέσω μιας ενδομοριακής β απόσπασης -H (βλ. Εικόνα 37) [240].



Εικόνα 37: Πιθανός καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**34**) [240].

Το 2014, οι Bielinski et al., χρησιμοποίησαν και αυτοί έναν PNP υποκαταστάτη, τον i^ProPNP και το $(\text{i}^\text{ProPNP})\text{Fe}(\text{CO})\text{H}(\text{COOH})$ (**35**) ως ενεργό σύμπλοκο, με την χρήση ενός οξέος κατά Lewis ως πρόσθετο, που παρήγαγε $\text{TOF}=196.700 \text{ h}^{-1}$, σε διοξάνη, στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ σε 9.5 ώρες λειτουργίας. Η χρήση του οξέος κατά Lewis ενίσχυσε τον σχηματισμό του υδριδίου, που είναι το καθοριστικό στάδιο της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του HCOOH από μεταλλικά σύμπλοκα. Ο καταλυτικός κύκλος που προτάθηκε και διερευνήθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR, ξεκινά με την προσθήκη του HCOOH στο σύμπλοκο και τη δημιουργία του συμπλόκου του δι-υδρογόνου, στη συνέχεια ακολουθεί η απελευθέρωση του H_2 και η 1,2-προσθήκη του

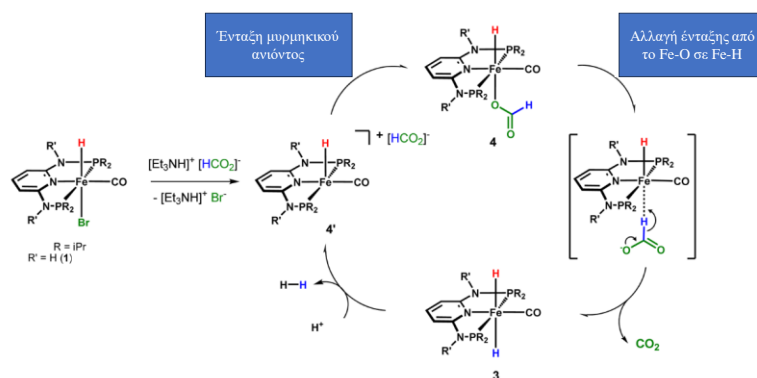
HCOO⁻, με το τελικό στάδιο να είναι η απελευθέρωση του CO₂ που ενισχύεται με την παρουσία του οξέος κατά Lewis (βλ. Εικόνα 38) [205].



Εικόνα 38: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (35) [205].

Την επόμενη χρονιά, το 2015, οι Bertini et al., με έναν αλειφατικό τετραφωσφονικό υποκαταστάτη (1,1,4,7,10,10-εξαφαινυλο-1,4,7,10,-τετραφωσφοδεκάνιο) που έχει δύο ισομερή, meso ή rac και Fe(BF₄)₂·6H₂O ως πρόδρομη ένωση μετάλλου (36), έδειξαν ότι η στερεοχημεία στη συγκεκριμένη καταλυτική διεργασία παίζει καθοριστικό ρόλο, με το Fe-rac-P4 ισομερές σύμπλοκο που δημιουργείται in-situ, να είναι το πιο ενεργό, δίνοντας TOF=6.061 h⁻¹ σε 1 ώρα λειτουργίας, σε ανθρακικό προπυλένιο, στους 60 °C και χωρίς πρόσθετο. Με τη φασματοσκοπία NMR, έδειξαν ότι το κυρίαρχο είδος στην καταλυτική διεργασία είναι το μονο-υδριδο-ενδιάμεσο [FeH(rac-P4)]⁺ [241]. Οι Enthaler et al., με τον (t-Bu-PCP)₂NiH (37) ως ενεργό καταλύτη, που περιλάμβανε έναν αρωματικό PCP τύπου υποκαταστάτη, για πρώτη φορά παρουσίασαν ένα ενεργό σύμπλοκο Ni στην αφυδρογόνωση του HCOOH, που σε ανθρακικό προπυλένιο, και την nOctNMe₂ ως πρόσθετο, παρήγαγε TOF=209 h⁻¹, στους 80 °C και για 2 ώρες συνολικής αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία NMR, απέδειξαν την ύπαρξη ενεργών υδριδο-(^tBuPCP)Ni-H και καρβονυλο-ενδιαμέσων (^tBuPCP)Ni-OC(=O)H, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης. Το σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε επίσης και στην αναγωγή ανθρακικών αλάτων προς δημιουργία μυρμηκικού, όπου είχε καλά αποτελέσματα και ήταν ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα [242].

Το 2016, οι Mellone et al., με την 2,6-διαμινοπυριδίνη ως P(N)N(N)P υποκαταστάτη και Fe^{2+} (**38**) μέσω δημιουργίας ενός υδριδο-συμπλόκου, σε ανθρακικό προπυλένιο, με τη NEt_3 ως πρόσθετο στους 80 °C κατάφεραν $\text{TOF}=2.635 \text{ h}^{-1}$, σε 4 ώρες λειτουργίας. Μέσω φασματοσκοπίας NMR και DFT υπολογισμών, πρότειναν ένα πιθανό καταλυτικό μηχανισμό, όπου αρχικά γίνεται η προσθήκη του HCOO^- στο σύμπλοκο, με Fe-O ένταξη του στο Fe, ακολουθεί β-απόσπαση -H και απελευθέρωση CO_2 και τέλος απομάκρυνση του H_2 . Η ύπαρξη της βάσης ενισχύει την απομάκρυνση του H_2 και την επαναδημιουργία του συμπλόκου με την προσθήκη του HCOO^- (βλ. Εικόνα 39) [243].



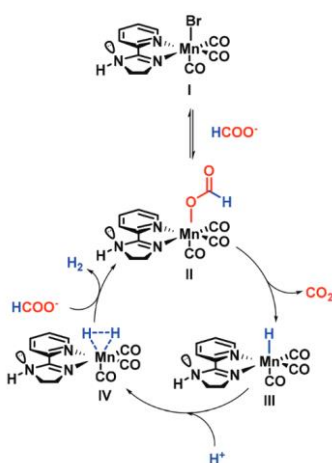
Εικόνα 39: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**38**) [243]

Την ίδια χρονιά, οι Neary et al., έδειξαν ότι το μηδενικού σθένους $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (**39**) είναι ικανό να καταλύσει την διάσπαση του HCOOH , χωρίς πρόσθετο, στους 80 °C, σε εξάνιο δίνοντας $\text{TOF}=1.7 \text{ h}^{-1}$. Με NMR, έδειξαν την ύπαρξη του ενεργού υδριδο-ενδιαμέσου $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4\text{H}]^+$ [244]. Προχωρώντας οι Wang et al., παρουσίασαν ένα σύμπλοκο Fe (**40**), που με παρουσία $\text{NEt}_3/\text{LiBF}_4$ ως πρόσθετα, σε 1,4-διοξάνη στους 80 °C, έδωσαν $\text{TOF}=26 \text{ h}^{-1}$, σε 24 ώρες λειτουργίας, με τα ενεργά υδριδο-ενδιάμεσα, να είναι τα καθοριστικά είδη σύμφωνα με το NMR [245]. Οι Tondreau et al. παρουσίασαν ένα σύστημα όπως στην περίπτωση των Bielinski et al., το 2015, αλλά Mn^{I} αντί Fe^{II} με τον ίδιο $\text{i}^{\text{Pro}}\text{PNP}$ υποκαταστάτη που χαρακτηρίστηκε με ακτίνες-X και ^{13}C SSNMR (**41**). Η αφυδρογόνωση του μωρμηκικού οξέος επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας 1,4-διοξάνη ως διαλύτη, χωρίς την προσθήκη άλλων ενώσεων. Ωστόσο, παρατηρήθηκε χαμηλή απόδοση, καθώς μόνο 190 TON παρήχθησαν μετά από

14 ώρες λειτουργίας (TOF=13,5 h⁻¹) στους 80 °C. Ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός ότι η χρήση του LiBF₄ ως πρόσθετο, που είχε προταθεί προηγουμένως από τους Bielinski et al., είχε αρνητική επίδραση στην καταλυτική διαδικασία, με τις τιμές TON να μειώνονται από 190 σε 19 [246].

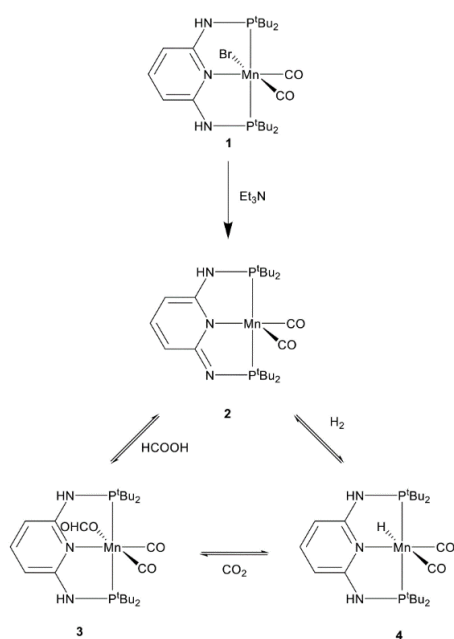
Το 2019, οι Anderson et al., για πρώτη φορά χρησιμοποίησαν σύμπλοκο Mn ($[(^t\text{BuPNNOP})\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{Br}$ [^tBuPNNOP=2,6-(δι-tert-βουτυλοφωσφινιτο)(δι-tert-βουτυλοφωσφιναμινο)πυριδίνη] (**42**) με εξαιρετικά καλή απόδοση στην αφυδρογόνωση του HCOOH, δίνοντας TOF=8.500 h⁻¹, σε χλωροβενζόλιο, στους 80 °C και NEt₃ ως πρόσθετο, σε 2,5 ώρες λειτουργίας. Όπως και στις άλλες περιπτώσεις η ύπαρξη ενός υδριδο-ενδιαμέσου ανιχνεύθηκε με NMR [247].

Με την χρήση ενός υποκαταστάτη με βάση το ιμιδαζόλιο και Mn, το 2020, οι Leval et al., παρουσίασαν το ενεργό σύμπλοκο Mn (**43**), που ήταν ευαίσθητο στην αύξηση του pH (όσο αυξανόταν, τόσο έχανε την ενεργότητά του), σε υδατικό διάλυμα τριγλίμης με KOH ως πρόσθετο, που έδωσε TOF=80 h⁻¹, λειτουργώντας για 3 μέρες συνεχόμενα στους 93 °C. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο καταλυτικό κύκλο της Εικόνας 40, αρχικά γίνεται η ένταξη του HCOO⁻ αζονικά στο Mn, ακολουθεί η β-απόσπαση του H με ταυτόχρονη δημιουργία του Mn-H υδριδο-ενδιαμέσου και την απελευθέρωση CO₂, ενώ η 1,2-προσθήκη του H⁺ σχηματίζει το σύμπλοκο δι-υδρογόνου. Τέλος, προστίθεται άλλο ένα HCOO⁻ που οδηγεί σε απελευθέρωση H₂ και επανάληψη του καταλυτικού κύκλου. Η φασματοσκοπία NMR βοήθησε στην διερεύνηση του καταλυτικού κύκλου που δίνεται στην Εικόνα 40 [248].



Εικόνα 40: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**43**) [248].

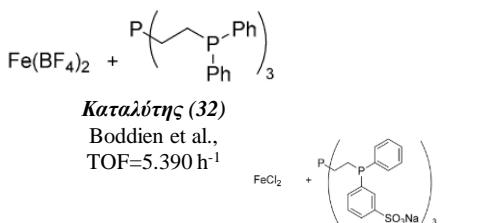
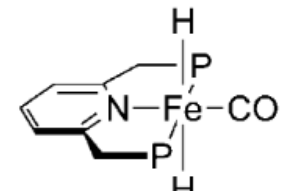
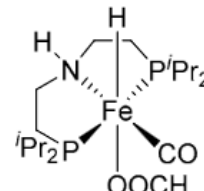
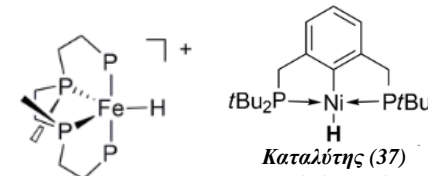
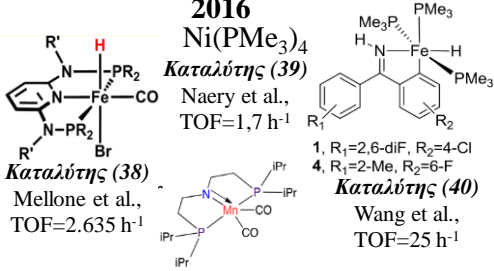
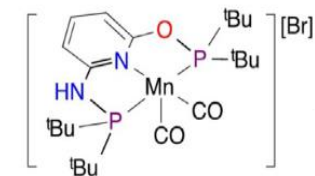
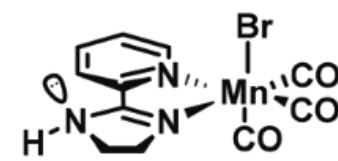
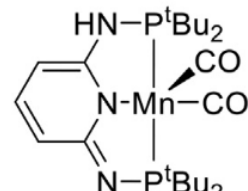
Τέλος, οι Dutta et al., το 2023, συνέθεσαν σύμπλοκα Mn και PNP, με τον υποκαταστάτη N,N-δις(δι-tert-βουτυλοφωσφίνο)-2,6-διαμινοπυριδίνη [Mn(PN³P)(CO)₂]Br (**44**), που σε πείραμα συνεχούς τροφοδοσίας HCOOH, κατάφερε να πετύχει TOF=310 h⁻¹, σε 49 ώρες λειτουργίας, σε διμεθυλσουλφοξείδιο και με άλας του καλίου tert-βουνόλης ως πρόσθετο, στους 90 °C. Βάση κινητικών μελετών ΚΙΕ προτάθηκε ο καταλυτικός κύκλος, όπου αρχικά εισηγείται την απόσπαση του Br με την χρήση βάσης για να δημιουργηθεί ο ενεργός καταλύτης. Ακολουθεί η προσθήκη του HCOOH, με την ένταξη του ανιόντος και την προσθήκη του H⁺ στο N του υποκαταστάτη που αρωματοποιείται. Στη συνέχεια προτείνεται η απόσπαση του CO₂ και η δημιουργία του υδριδο-ενδιαμέσου, όπου με απόσπαση του H του N και του H του υδριδίου, έχουμε την απελευθέρωση του H₂ και την επαναδημιουργία του ενεργού καταλύτη (βλ. Εικόνα 41) [249].



Εικόνα 41: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**44**) [249].

Πίνακας 4: Απεικόνιση ομογενών καταλυτικών συστημάτων με μη ευγενή μέταλλα.

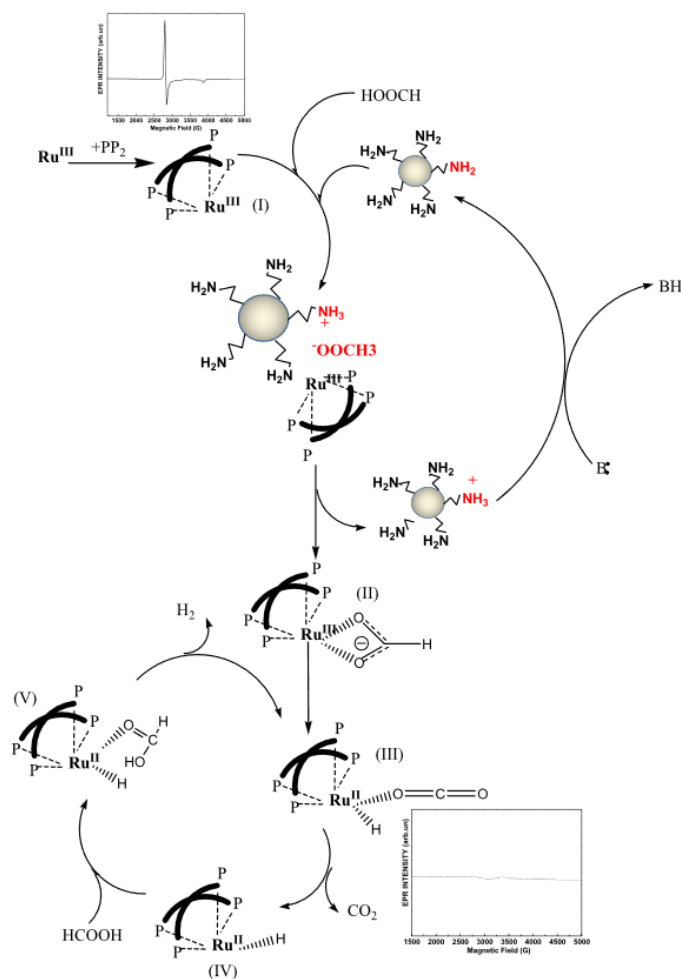
Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος,
Ομογενείς καταλύτες με μη ευγενή μέταλλα

<p>2011</p>  <p>Καταλύτης (32) Boddien et al., TOF=5.390 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (33) Montandon-Clerc et al., TOF=240 h⁻¹</p>	<p>2013</p>  <p>Καταλύτης (34) Zell et al., TOF=4.166 h⁻¹</p>	<p>2014</p>  <p>Καταλύτης (35) Bielinski et al., TOF=196.700 h⁻¹</p>	<p>2015</p>  <p>Καταλύτης (36) Bertini et al., TOF=6.601 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (37) Enthaler et al., TOF=209 h⁻¹</p>
<p>2016</p>  <p>Καταλύτης (38) Mellone et al., TOF=2.635 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (39) Naery et al., TOF=1,7 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (41) Tondreau et al., TOF=13.5 h⁻¹</p> <p>Καταλύτης (40) Wang et al., TOF=25 h⁻¹</p> <p>1, R₁=2,6-diF, R₂=4-Cl 4, R₁=2-Me, R₂=6-F</p>	<p>2019</p>  <p>Καταλύτης (42) Anderson et al., TOF=8.500 h⁻¹</p>	<p>2020</p>  <p>Καταλύτης (43) Leval et al., TOF=80 h⁻¹</p>	<p>2023</p>  <p>Καταλύτης (44) Dutta et al., TOF=310 h⁻¹</p>

1.5.2.3 Ομογενή καταλυτικά συστήματα με σωματίδια ως πρόσθετα

Με την Stathi et al. το 2015, η ερευνητική μας ομάδα εισήγαγε στην βιβλιογραφία την χρήση σωματιδίων, συγκεκριμένα SiO_2 , ως πρόσθετα σε ομογενή καταλυτικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα έγινε η χρήση διαφορετικών ειδών σωματιδίων SiO_2 στην αφυδρογόνωση του HCOOH από το σύμπλοκο Fe^{2+} με PP3 (**45**). Τα A300, A90 και OX-50 ήταν τα σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα, με την καλύτερη απόδοση να την έχει το σύστημα με τα OX-50, που έδωσαν $\text{TOF}=13.882 \text{ h}^{-1}$ αλλά δίχως περαιτέρω ανακυκλώσεις. Και για τα τρία συστήματα διεξήχθη θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius, με το σύστημα με την καλύτερη απόδοση χρησιμοποιώντας τα σωματίδια OX-50 να δίνει την μικρότερη $E_a=41,3 \text{ kJ/mol}$ (τα συστήματα με τα σωματίδια A300 και A90 έδωσαν $E_a=61,3 \text{ kJ/mol}$ και $E_a=54,3 \text{ kJ/mol}$, αντίστοιχα) [250].

Η ερευνητική μας ομάδα, την ίδια χρονιά, παρουσίασε ένα καταλυτικό σύστημα Ru με την χρήση της PP3 (τρις[2-(διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλ]φωσφίνη) και νανοσωματιδίων σίλικας με αμινομάδες στην επιφάνειά της ($\text{NH}_2@\text{SiO}_2$), $\text{Ru}/\text{PP3}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ (**46**), σε ανθρακικό προπυλένιο στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$, που σε πείραμα συνεχούς τροφοδοσίας HCOOH πέτυχε $\text{TOF}=983 \text{ h}^{-1}$, σε 16.6 ώρες λειτουργίας ($\text{TON}=16.317$). Η ποσότητα των $\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ ήταν κατά 500 μικρότερη σε σχέση με την ποσότητα του HCOOH (ενώ η αντίστοιχη αναλογία στο ομογενές σύστημα ήταν 1:7) και η χρήση τους αύξησε ταυτόχρονα την απόδοση κατά 6 φορές. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη Arrhenius και βρέθηκε ότι η χρήση των $\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της E_a από $53,3 \text{ kJ/mol}$, $41,4 \text{ kJ/mol}$ σε $27,8 \text{ kJ/mol}$. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR, Electron Paramagnetic Resonance) και UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών, προτάθηκε ο καταλυτικός μηχανισμός, σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται αρχικά η αποπρωτονίωση του HCOOH προς HCOO^- από τα $\text{NH}_2@\text{SiO}_2$, και ακολουθεί η διδοντική ένταξη του HCOO^- στο σύμπλοκο. Η απόσπαση του H από το HCOO^- και η δημιουργία του Ru-H συνοδεύεται από ελευθέρωση του CO_2 . Τέλος, προσθήκη ενός δεύτερου HCOOH οδηγεί σε απελευθέρωση ενός μορίου H_2 (βλ. Εικόνα 42) [251].



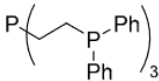
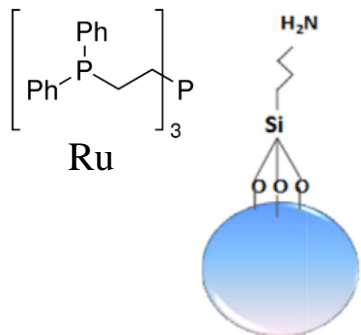
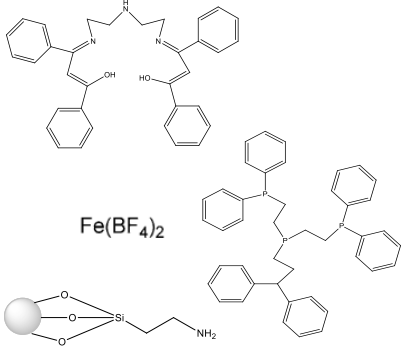
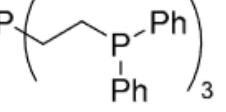
Εικόνα 42: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH από το καταλυτικό σύστημα (46) [251].

Συνεχίζοντας, το 2020, η ερευνητική μας ομάδα παρουσίασε τον σχηματισμό in-situ ενός πολύ δραστικού συμπλόκου Fe με την PP3 και μια βάση του Schiff (που είχε συντεθεί για πρώτη φορά από εμάς), το οποίο παρουσία των $\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ ως συγκαταλύτη ($\text{Fe}/\text{PP3}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2$) (47) αύξησε κατά 50% την ταχύτητα παραγωγής H_2 . Προτάθηκε ότι, η συνεργιστική δράση των δύο υποκαταστατών είχε θετική επίδραση στην απόδοση, καθώς τα συστήματα που είχαν μόνο τον ένα από τους δύο υποκαταστάτες, είχαν πολύ μειωμένη δραστηριότητα. Σε ανθρακικό προπυλένιο στους $85\text{ }^\circ\text{C}$, έδωσε $\text{TOF}=8.392\text{ h}^{-1}$ και $\text{TON}=29.372$, υπό συνεχή τροφοδοσία HCOOH σε 3,5 ώρες λειτουργίας. Σύμφωνα με την θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius το σύστημα έδωσε $E_a=28,74\text{ kJ/mol}$, και η αντίδραση παρακολούθηθηκε in-situ με τη φασματοσκοπία RAMAN και ATR (Attenuated Total Reflectance), ταυτοποιώντας τη δέσμευση του HCOO^- στο μεταλλικό κέντρο [200].

Τέλος, οι Gemenetzi et al., κατάφεραν την αύξηση της ταχύτητας του συστήματος του Beller με τον Fe^{2+} και την PP3 , που προαναφέρθηκε, με την χρήση πλασμονικών νανοσωματιδίων Ag επικαλυμμένα με σίλικα (Ag@SiO_2) (48). Η διεξαγωγή αυτού του πειράματος έγινε σε αυξημένη κλίμακα στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση λάμπας xenon, και η απόδοσή της αυξήθηκε κατά 600%, σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα που η λάμπα ήταν κλειστή, πετυχαίνοντας $\text{TOF}=17.821\text{ h}^{-1}$ και $\text{TON}=35.643$, σε ανθρακικό προπυλένιο για 2 ώρες λειτουργίας με ρυθμό παραγωγής αερίων που άγγιζαν τα 320 ml/min [252]

Πίνακας 5: Απεικόνιση ομογενών καταλυτικών συστημάτων με σωματίδια ως πρόσθετα

**Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος,
Ομογενείς καταλύτες με σωματίδια ως πρόσθετα**

2015	2018	2020	2023
<p style="text-align: center;">$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$</p>  <p style="text-align: center;">Με διαφορετικά σωματίδια SiO_2 <i>Καταλυτικό σύστημα (45)</i> Stathi et al., Συνολικές τιμές TOF=13.882 h^{-1} Δεν ανακυκλώνεται</p>	 <p style="text-align: center;"><i>Καταλυτικό σύστημα (46)</i> Solakidou et al., TOF=508 h^{-1}</p>	 <p style="text-align: center;"><i>Καταλυτικό σύστημα (47)</i> Solakidou et al., TOF=8.392 h^{-1}</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 +$</p>  <p style="text-align: center;">$\text{Ag}^0 @ \text{SiO}_2 + \text{light}$ <i>Καταλυτικό σύστημα (48)</i> Gemenetzi et al., TOF=17.821 h^{-1}</p>

1.5.3 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ετερογενή συστήματα

1.5.3.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

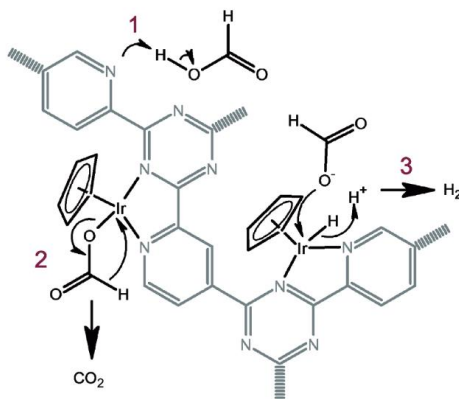
Τα πρώτα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης προτάθηκαν από τους Gan et al. το 2009 που ακινητοποίησαν ένα σύμπλοκο ρουθηνίου με υποκαταστάτη τρισουλφονική τριφαινυλοφωσφίνη (Ru^{2+} -TPPTS) σε ένα μονομερές ρητίνης με ομάδες τριμεθυλαμμωνίου χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ιοντικής ανταλλαγής και σε δύο πολυμερή τριφαινυλοφωσφίνης (PPh_3 -polymer και PPh_3 -O-polymer). Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το μονομερές της ρητίνης συμπεριφέρεται ως ένα ισχυρό ιοντικό υλικό με το σύμπλοκο Ru, χωρίς να παρατηρείται απομάκρυνση του Ru κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αντιθέτως, η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης, αλλά παρόλα αυτά η ίδια μετατροπή επετεύχθη σε μόλις 3 ώρες. Σε μια διαφορετική περίπτωση, η αλληλεπίδραση του καταλύτη Ru με τις φωσφινικές ομάδες του σταυρωτά συνδεδεμένου πολυστυρενίου PPh_3 -polymer ή PPh_3 -O-polymer έχει ομοιοπολική φύση, που οδηγεί σε αρκετά καλή και ισχυρή ένταξη του μετάλλου. Δυστυχώς, ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν επαρκώς αποδοτικός σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη. Αυτό αποδόθηκε στην υψηλή υδροφοβικότητα του υλικού και σε περιορισμούς κατά τη μεταφορά μάζας [204].

Επιπλέον, χρησιμοποίησαν πέντε διαφορετικούς τύπους ζεόλιθων ως υλικά υποστήριξης. Η αποδοτικότητά τους ήταν αρκετά ικανοποιητική, αλλά το Ru-TPPTS που προσροφήθηκε από τους ζεόλιθους μπορούσε να ελευθερωθεί στο νερό, υποδεικνύοντας ότι συνδέθηκε ασθενώς μέσω φυσικής απορρόφησης. Αυτό δυσκολεύει την ανακύκλωση του καταλύτη, η οποία είναι απαραίτητη για την βιωσιμότητα της διαδικασίας [253]. Η ίδια ομάδα παρόλα αυτά κατάφερε, το 2013, να ακινητοποιήσει τον ίδιο μοριακό καταλύτη Ru-TPPTS σε ένα μεσοπορώδες υλικό βασισμένο σε síλικά (MCM-41), που είχε τροποποιηθεί στην επιφάνειά της με προστιθέμενες φωσφινικές ομάδες. Το ετερογενές σύστημα ήταν το MCM-41-Si-(CH_2)₂PPh₂/RuTPPTS (**49**) που έδωσε συνολικό αριθμό TON=71.000, και ανακυκλώθηκε 20 φορές με 5 ώρες λειτουργία η κάθε χρήση (συνολικά 100 ώρες), σε υδατικό μίγμα HCOOH και HCOONa. Η αντίδραση παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία ¹³C NMR, αλλά ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν διερευνήθηκε περαιτέρω [204].

Το 2011, οι Zhao et al., τροποποίησαν την επιφάνεια νανοσωματιδίων σίλικας με την ακινητοποίηση ενός σιλανίου, πιο συγκεκριμένα του 3-μερκαπτοπροπυλοτριμεθοξυσιλανίου με σκοπό την δημιουργία λειτουργικών ομάδων -SH στην επιφάνειά της. Στη συνέχεια με την χρήση χλωριούχων αλάτων Ru και Pd δημιουργήθηκαν οι καταλύτες Ru-S-SiO₂ (**50**) και Pd-S-SiO₂ (**51**), που σε υδατικό διάλυμα HCOOH και HCOONa στους 85 °C βαθμούς, έδωσαν τιμές TOF 344 h⁻¹ και 719 h⁻¹, αντίστοιχα για 1 ώρα αντίδρασης. Με φασματοσκοπία XPS (Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X), παρατηρήθηκε ότι μόνο στον καταλύτη Pd-S-SiO₂ υπήρχαν ακόμη ιόντα Pd²⁺ στην επιφάνειά του, αλλά δεν ήταν ικανά για να αποδώσουν στην ανακύκλωση. Βέβαια με τη χρήση θειϊκών αλάτων, όπως το Na₂SO₄, και τα δύο συστήματα (Ru-S-SiO₂) και Pd (Pd-S-SiO₂) κατάφεραν να αυξήσουν την τιμή των TOF στα 600 h⁻¹ και 1289 h⁻¹, αντίστοιχα (περίπου διπλάσιες τιμές για την ίδια ώρα αντίδρασης). Ο υπολογισμός της Ea μέσω DFT υπολογισμών, βρέθηκε στα 123,8 kJ/mol, με το καθοριστικό στάδιο του καταλυτικού μηχανισμού να είναι η διδοντική ένταξη του HCOO⁻ από το μεταλλικό κέντρο μέσω H και O [254].

Το 2015, η ακινητοποίηση ενός συμπλόκου ρουθηνίου από τους Bavykina et al., με κυκλοεξάνιο σε ένα ικρίωμα τριαζίνης (Ru^{II}(η₆-C₆H₆)/CTF) (**52**), στους 80 °C έδωσε TOF=4.020 h⁻¹, λειτουργώντας για 2 ώρες, σε υδατικό διάλυμα HCOOH χωρίς τη χρήση πρόσθετου ή άλατος, χωρίς να δώσει όμως ανακυκλώσεις [255]. Στην ίδια εργασία, δημοσιεύτηκε η ακινητοποίηση του ενεργού συμπλοκου [IrCp*(OH)](OTf)₂ με OTf=triflate και Cp=πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο] στο ίδιο υλικό υποστήριξης (CTF) (**53**), που σε υδατικό και αυτό διάλυμα χωρίς πρόσθετα και με άλατα HCOOH, έδωσε στην πρώτη του χρήση TOF=27.000 h⁻¹, λειτουργώντας για δύο ώρες στους 80 °C. Το ετερογενές αυτό σύστημα χρησιμοποιήθηκε άλλες τρεις φορές (συνολικά τέσσερις) πριν αρχίσει να γίνεται η αποδέσμευση του μετάλλου από τον ενεργό καταλύτη. Επίσης, έγινε και ένα πείραμα με συνεχή τροφοδοσία HCOOH με σκοπό την εύρεση της ανθεκτικότητάς και βρέθηκε ότι κατάφερε να λειτουργήσει για περίπου 40 ώρες δίνοντας TON=1.060.000. Για το σύστημα του Ir πραγματοποιήθηκαν μελέτες NMR και τα στάδια του καταλυτικού κύκλου που πρότειναν περιγράφονται συνοπτικά ως εξής, 1) αποπρωτονίωση του HCOOH προς σχηματισμό HCOO⁻ από το N του υλικού υποστήριξης, 2) β-απόσπαση H και απελευθέρωση του CO₂ με δημιουργία του υδριδο-ενδιαμέσου, και 3) απελευθέρωση του H₂, συνδυάζοντας το H του υδριδο Ir-H

είδους με ένα H^+ από ένα άλλο μόριο $HCOOH$ και ταυτόχρονη ένταξη του $HCOO^-$ στο μέταλλο με επανάληψη του κύκλου (βλ. Εικόνα 43) [255].



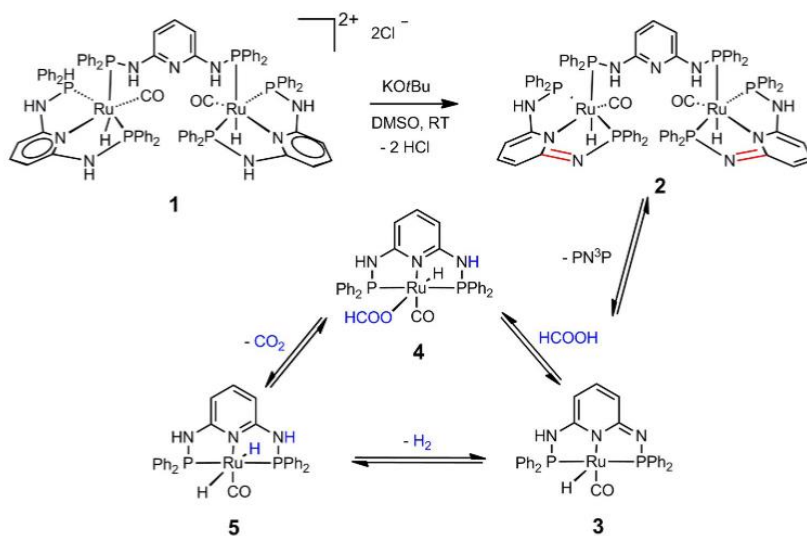
Εικόνα 43: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του $HCOOH$ από τον καταλύτη (53) [255].

Οι Hausoul et al., το 2016, ακινητοποίησαν το σύμπλοκο $RuCl_2(p\text{-cymene})$ (p-κουμένιο) σε τρία διαφορετικά πολυμερή, το ένα με βάση την τριφαινυλοφωσφίνη (pTTP), το δεύτερο με βάση το 1,2-δι(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο (pDDPE) και το τρίτο με βάση το 1,2-(διφαινυλοφωσφίνο)βενζόλιο. Τα ετερογενή συστήματα ήταν όλα καλύτερα σε απόδοση σε σχέση με το ομογενές σύστημα του συμπλόκου ($RuCl_2(p\text{-cymene})(PPh_3)$), και πιο συγκεκριμένα, το ετερογενές σύστημα $RuCl_2(p\text{-cymene})/pDDPE$ (54) είχε την καλύτερη απόδοση με $TOF=22.900\text{ h}^{-1}$ (τα συστήματα $RuCl_2(p\text{-cymene})/pTTP$ και $RuCl_2(p\text{-cymene})/pDDPE$ έδωσαν $TOF\ 15.050\text{ h}^{-1}$ και 13.650 h^{-1} , αντίστοιχα) σε υδατικό διάλυμα $HCOOH$ λειτουργώντας στους $160\text{ }^\circ\text{C}$ για 30 λεπτά. Το συγκεκριμένο ετερογενές σύστημα έδωσε 7 ανακυκλώσεις, ανανεώνοντας σε κάθε πείραμα τον διαλύτη, και παρέχοντας $TON=30.760$ σε περίπου 35 ώρες αντίδρασης. Τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως περίθλαση ακτίνων X (XRD, x-Ray diffraction) και Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscopy) χρησιμοποιήθηκαν για τον πλήρη χαρακτηρισμό των υλικών [256].

Το 2017, οι Broicher et al., χρησιμοποίησαν το $[IrCp^*Cl_2]$ σύμπλοκο ακινητοποιημένο σε ομάδες διπυριδίνης, που προέρχονταν από την τροποποίηση ενός συζευγμένου μικροπορώδους πολυμερούς (CMP) (55). Το ενδιαφέρον του συστήματος αυτού ήταν ότι όσο μικρυνε η ποσότητα του καταλύτη, τόσο καλύτερα απέδιδε το σύστημα, με την καλύτερη να είναι αυτή με 0.1 wt(%) φόρτωση στο υλικό υποστήριξης,

που και έδωσε TOF=123.894 h⁻¹, σε 10 λεπτά λειτουργίας σε υδατικό διάλυμα HCOOH χωρίς πρόσθετο, στους 160 °C. Το ετερογενές σύστημα έδωσε 6 ανακυκλώσεις, παρέχοντας TON=123.894 σε 6 ώρες αντίδρασης χωρίς ανανέωση του διαλύτη. Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των υλικών [257].

Οι Wang et al., το 2018, παρουσίασαν ένα σύμπλοκο ρουθηνίου συμπλεγμένο με έναν PN³P υποκαταστάτη, που παρήχθη από 2,6-διαμινοπυριδίνη και N,N'-δι(διαφινυλοφωφσινό)-2,6-διαμινοπυριδίνη (Ru-PN³P), και είχε ακινητοποιηθεί μέσω διμεθοξυμεθανίου σε ένα πολυμερές συντιθέμενο με την Friedel-Crafts τεχνική, όπου αυτό αποτελούταν από αρωματικούς δακτυλίους ενωμένους μέσω διμεθυλοακετάλη φορμαλδεΐδης (knitting polymer) (**56**). Το ετερογενές αυτό σύστημα έδωσε TOF=266 h⁻¹ σε 3 ώρες λειτουργίας στους 90 °C, σε DMSO και νερό. Επίσης, έκανε συνολικά 50 ανακυκλώσεις πριν αρχίσει να χάνει την λειτουργικότητά του, με συνολικά TON=145.300, κάθε κύκλο να διαρκεί 24 ώρες, και με 1.200 ώρες αντίδρασης, συνολικά. Χρησιμοποιώντας τις φασματοσκοπίες NMR και XPS, προτάθηκε ο καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH, όπου το καθοριστικό ενδιάμεσο στάδιο ήταν η δημιουργία του υδριδο-συμπλόκου Ru-H (βλ. Εικόνα 44) [258].



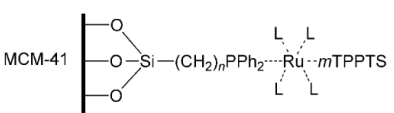
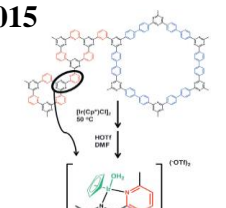
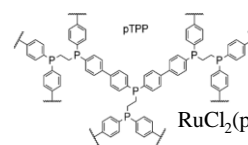
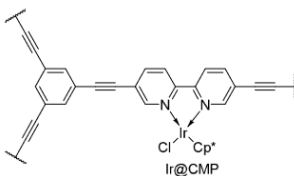

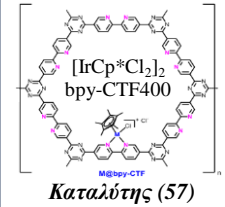
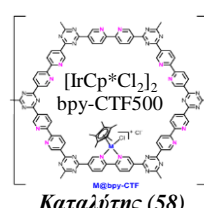
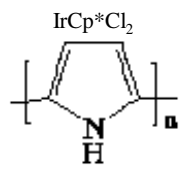
Εικόνα 44: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης του HCOOH από τον καταλύτη (**56**) [258].

Συνεχίζοντας το 2019, οι Gunasekar et al., μελέτησαν την απόδοση του $[\text{IrCr}^*\text{Cl}_2]_2$ ακινητοποιημένο σε ομοιοπολικά ‘πλαίσια’ τριαζίνης με βάση τη διπυριδίνη (bpy-CTF) που τα αποδοτικότερα ήταν αυτά που ήταν ακινητοποιημένα σε bpy-CTF400 (**57**) και bpy-CTF500 (**58**), δίνοντας $\text{TON}=457$ και $\text{TON}=1.268$, στους 80°C και 90°C , αντίστοιχα. Οι τιμές των TON αναφέρονται στα πρώτα 10 λεπτά της αντίδρασης, που έλαβε χώρα σε υδατικό διάλυμα HCOOH χωρίς πρόσθετο. Το σύστημα με το bpy-CTF500 έδωσε 3 ανακυκλώσεις, ενώ το bpy-CTF400 καμία [259].

Το 2020, οι Shen et al., μελέτησαν την αποδόση του συμπλόκου IrCr^*Cl_2 που είχε ακινητοποιηθεί σε πορώδη σωματίδια πολυπυρρολίου (**59**), και που παρουσία HCOONa κατάφερε να δώσει $\text{TOF}=46.000\text{ h}^{-1}$, λειτουργώντας για 1 ώρα στους 90°C ($\text{TON}=46.000$) σε υδατικό διάλυμα HCOOH χωρίς περαιτέρω ανακύκλωση [260].

Πίνακας 6: Απεικόνιση ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με ευγενή μέταλλα.

**Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος,
Ετερογενείς καταλύτες με ευγενή μέταλλα**

<p>2009</p>  <p>MCM-41</p> <p>Καταλύτης (49) Gan et al., Συνολικά TON=71.000 20 ανακυκλώσεις</p>	<p>2011</p> <p>Ru-S-SiO₂ Καταλύτης (50) Zhao et al., TON=600 Δεν ανακυκλώνεται</p> <p>Pd-S-SiO₂ Καταλύτης (51) Zhao et al., TON=1.289 Δεν ανακυκλώνεται</p>	<p>2015</p>  <p>(Ru^{II}(η₆-C₆H₆)/CTF) Καταλύτης (52) Bavykina et al., TON=8.040 Δεν ανακυκλώνεται</p> <p>Καταλύτης (53) Bavykina et al., Συνολικά TON=1.060.000 Συνεχής τροφοδοσία</p>	<p>2016</p>  <p>Καταλύτης (54) Hausoul et al., Συνολικά TON=30.760 7 ανακυκλώσεις</p>
<p>2017</p>  <p>Καταλύτης (55) Broicher et al., Συνολικά TON=123.894 6 ανακυκλώσεις</p>	<p>2018</p>  <p>Καταλύτης (56) Wang et al., Συνολικά TON=145.300 50 ανακυκλώσεις</p>	<p>2019</p>  <p>Καταλύτης (57) Gunasekar et al., TON=457 Δεν ανακυκλώνεται</p>  <p>Καταλύτης (58) Gunasekar et al., Συνολικά TON=1.268 3 ανακυκλώσεις</p>	<p>2020</p>  <p>Καταλύτης (59) Shen et al., TON=46.000 Δεν ανακυκλώνεται</p>

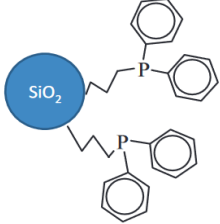

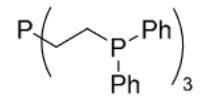

1.5.3.2 Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

Από τις πρώτες αναφορές αφυδρογόνωσης του HCOOH από ετερογείς καταλύτες, ήταν αυτή από την ερευνητική μας ομάδα, Stathi et al., το 2015, που ακινητοποίησε δύο φωσφίνες σε νανοσωματίδια σίλικας, την PPh₃ και την PP3, δημιουργώντας τα υλικά RPPh₂@SiO₂ και polyRPhphos@SiO₂, αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά με την χρήση Fe²⁺ (Fe(BF₄)₂·6H₂O, αρχική ένωση του μετάλλου) ως μέταλλο, κατάφεραν να διασπάσουν το HCOOH, παράγοντας TOF=6.396 h⁻¹ και TOF=7.600 h⁻¹, σε περίπου μία ώρα στους 93 °C και χωρίς πρόσθετο. Επίσης, τα συστήματα με τα RPPh₂@SiO₂ (**60**) και polyRPhphos@SiO₂ (**61**) είχαν 4 (TON=176.280 σε 27 ώρες λειτουργίας) και 2 (TON=65.205 σε 9 ώρες λειτουργίας) συνολικές χρήσεις, αντίστοιχα. Η θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius, έδειξε E_a, 43 kJ/mol και 51 kJ/mol με τη χρήση των υλικών RPPh₂@SiO₂ και polyRPhphos@SiO₂, αντίστοιχα [261].

Τέλος, το 2023, η ερευνητική μας ομάδα, με τους Gkatzouras et al., έδειξε ότι η ακινητοποίηση ιμιδαζολίου σε νανοσωματίδια σίλικας (imidazole@SiO₂) με Fe παρουσία PP3 σε (**62**), σε ανθρακικό προπυλένιο στους 80 °C, έδωσε TOF=5.571 h⁻¹, υπό συνεχή τροφοδοσία HCOOH, σε 4 ώρες λειτουργίας. Το συγκεκριμένο σύστημα λειτούργησε συνολικά σε 3 ανακυκλώσεις δίνοντας συνολικό αριθμό TON=31.778 σε 7 ώρες λειτουργίας. Διερεύνηση για την μείωση της απόδοσης των υλικών κατά την ανακύκλωση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας FT-IR και Raman μετά την καταλυτική αντίδραση και την ανάκτηση των υλικών. Παρατηρήθηκε η εξαφάνιση του δεσμού C-O του IGOPS και του impyridine@SiO₂ ενώ το IPS που φέρει μόνο μια προπυλομάδα δεν έδειξε ανάλογη συμπεριφορά. Έτσι προτάθηκε ότι ο δεσμός C-O-C είναι λιγότερο σταθερός υπό αναγωγικές συνθήκες, προκαλώντας διαρροή στο διάλυμα συμπλόκων ιόντων Fe²⁺. Αυτό υποστηρίζει τη χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του IGOPS κατά τη δεύτερη και τρίτη χρήση, καθώς και τη μη επαναχρησιμοποίηση του καταλυτικού συστήματος με το υλικό impyridine@SiO₂ [262].

Πίνακας 7: Απεικόνιση ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με μη ευγενή μέταλλα

Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος,
Ετερογενείς καταλύτες με μη ευγενή μέταλλα

2015	2023
 <p>$RPPh_2@SiO_2$</p> <p>$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$</p> <p>Καταλύτης (60) Stathi et al., Συνολικά TON=176.280 4 ανακυκλώσεις</p>  <p>$polyRPhphos@SiO_2$</p> <p>Καταλύτης (61) Stathi et al., Συνολικά TON=65.205 2 ανακυκλώσεις</p>	<p>$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O +$</p>  <p>$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O +$</p>  <p>Καταλύτης (62) Gkatzouras et al., Συνολικά TON=31.778 3 ανακυκλώσεις</p>

ΣΚΟΠΟΣ

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, υπάρχουν αυτή τη στιγμή 61 σημαντικά καταλυτικά συστήματα για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Από αυτά, τα 44 είναι ομογενή, με 31 από αυτά να περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα (19 με Ir, 10 με Ru, 2 με Rh), ενώ τα 13 περιέχουν μη ευγενή μέταλλα (7 με Fe, 4 με Mn, 2 με Ni). Στην ετερογενή κατάλυση, τα αναφερόμενα καταλυτικά συστήματα είναι λιγότερα, μόλις 17, με 12 από αυτά να περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα (6 με Ru, 5 με Ir, 1 με Pd) και τα υπόλοιπα 5 να χρησιμοποιούν μη ευγενή μέταλλα (όλα με Fe), σημειώνοντας ότι όλα δημοσιεύτηκαν από τη δική μας ερευνητική ομάδα.

Επισημαίνεται επίσης ότι όλα τα παραπάνω συστήματα πρέπει να προστατεύονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, είτε εισάγοντας αέριο αργό ή άζωτο πριν την κατάλυση, είτε κλείνοντάς τα ερμητικά. Έτσι, δεν μπορούν να αποθηκευτούν χωρίς προστασία. Μια ακόμη σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από την βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι η απουσία ταχείας διάγνωσης της δραστηριότητας των καταλυτικών συστημάτων.

Βάσει αυτών η παρούσα διδακτορική διατριβή αποσκοπεί στην ανάπτυξη αποδοτικών, σταθερών, ανακυκλώσιμων και χαμηλού κόστους καταλυτών για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος προς παραγωγή H₂. Ιδιαίτερη προσπάθεια θα καταβληθεί να αναπτυχθούν ετερογενείς καταλύτες μέσω σύνθεσης μητρών φωσφόρου και αζώτου με καλές αποδόσεις.

Επίσης, οι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, όπως μέταλλα, υποκαταστάτες, πρόσθετα, διαλύτες, θα γίνει προσπάθεια να χαρτογραφηθούν σε φυσικοχημική βάση και, εάν είναι δυνατόν, να διευκολυνθεί η συμβολή τους στην καταλυτική αντίδραση.

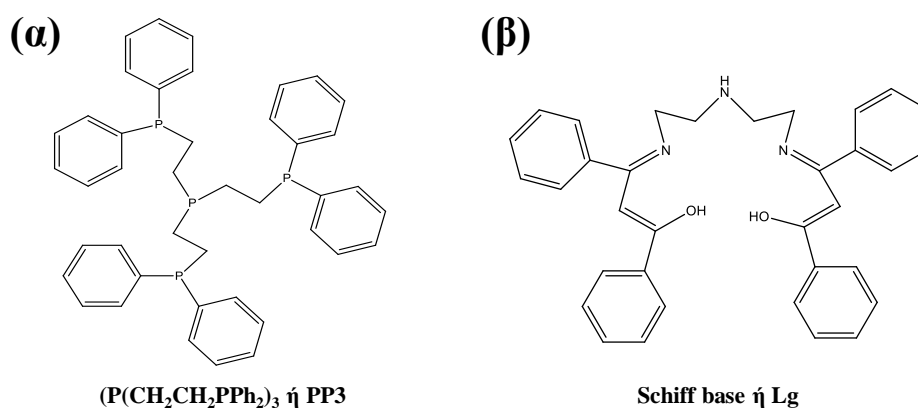
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 2: Υλικά, πειραματικές μέθοδοι και

φασματοσκοπικές τεχνικές

2.1 Υλικά

Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αγοράστηκαν από τη Merc, τη Sigma-Aldrich ή τη Strem. Για να αποφευχθεί οποιαδήποτε σύγχυση σε κάθε πειραματικό κεφάλαιο από το 3 έως το 6, περιλαμβάνονται λεπτομερείς αναφορές σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων ανά κεφάλαιο. Για την δημιουργία των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν σχεδόν σε όλα τα κεφάλαια μια βάση του Schiff που έχει συντεθεί και δημοσιευθεί από το εργαστήριό μας, που συμβολίζεται ως Lg και η τρις[(2-δифαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη ($P(CH_2CH_2PPh_2)_3$), που συμβολίζεται ως PP3. Οι δομές και των δύο παρουσιάζονται στην Εικόνα 45.

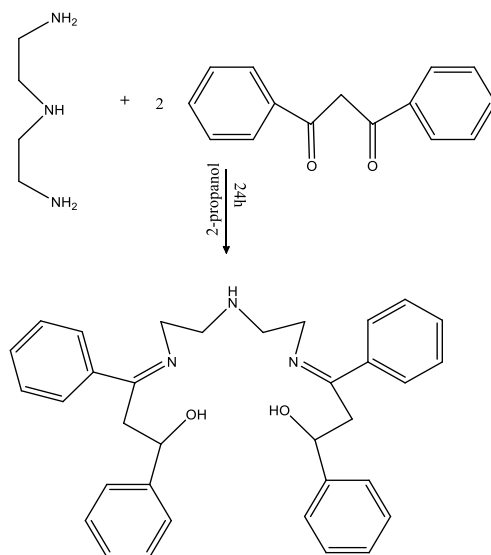


Εικόνα 45: Σχηματική απεικόνιση των υποκαταστατών (α) PP3 και (β) Lg.

2.1.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη Lg

Η πορεία σύνθεσης του οργανικού υποκαταστάτη Lg ($C_{34}H_{33}N_3O_2$) απεικονίζεται στο σχήμα της Εικόνας 46. Πραγματοποιείται η αντίδραση των οργανικών μορίων διβενζοϋλιμεθάνιο με την 1,2-διαιθυλενοτριαμίνη, σε διαλύτη 2-προπανόλη για 24 ώρες υπό συνθήκες reflux στους 50 °C και σε αναλογία [2:1]. Στη συνέχεια γίνεται απομάκρυνση του διαλύτη με την χρήση του περιστροφικού εξάτμιστήρα και αφήνεται στο ψυγείο για άλλες 24 ώρες για να κρυσταλλώσει. Το

τελικό προϊόν παίρνεται μετά από πλύσεις με κρύα αιθανόλη και ξήρανση στο dry pistol για 30 λεπτά (Εικόνα 46) [200], [296].



Εικόνα 46: Πορεία σύνθεσης του υποκαταστάτη Lg.

2.1.3 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Lg

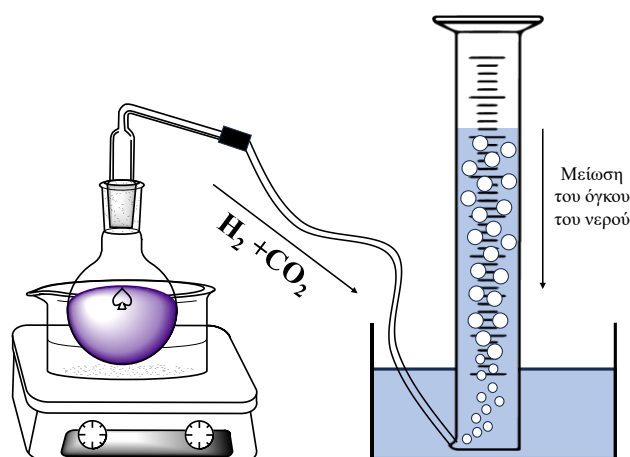
Οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη Lg, είναι οι εξής (χρησιμοποιήθηκε παστίλια KBr και οι κορυφές δίνονται σε cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$: 3400, $\nu(\text{NH})$: 3350, $\nu(\text{CH}_2)$: 3141, 3050, 3029, 2843, $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1600, $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{CH}_2)$: 1535, 1467, $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1398, $\nu(\text{OH})$: 1263, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1058 και $\rho(\text{CH}_2)$: 755. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πάρθηκε σε CDCl_3 και εμφανίζονται οι εξής κορυφές (δ): phe-**H**: 7.9 (m), 7.5 (m), $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$: 6.7 (s), **NH**: 4.6 (s), $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 2.8 (t) και $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 2.68 (t). Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ πάρθηκε σε CDCl_3 και εμφανίζονται οι εξής κορυφές (δ): **CO**: 188, **CN**: 162, phe-**C**: 138, 136, 128, 126, $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$: 93, $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 55 και $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 42 [200], [296].

2.2 Μέθοδοι

2.2.1 Διαδικασία καταλυτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος

Η διεργασία της καταλυτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος πραγματοποιήθηκε σε σφαιρική φιάλη, χωρητικότητας 50 ml, σε ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνονταν από 50°C έως 90°C . Όπως και με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, κάθε πειραματικό κεφάλαιο από

το 3 έως το 6 περιλαμβάνει μια αναλυτική περιγραφή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν. Η μέτρηση των παραγόμενων αερίων από την καταλυτική διεργασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός ογκομετρικού σωλήνα, γεμάτο με νερό. Στον σωλήνα αυτόν, μειωνόταν ο όγκος του νερού στο εσωτερικό του λόγω της παραγωγής αερίων, η διαφορά αυτή μετρούνταν και αντιστοιχιζόταν σε όγκο παραγόμενων αερίων. Στην Εικόνα 47, παρουσιάζεται μια απλοποιημένη πειραματική διάταξη της καταλυτικής διεργασίας.



Εικόνα 47: Διαδικασία μέτρησης των παραγόμενων αερίων από την καταλυτική διεργασία.

2.2.2 Υπολογισμός των τιμών TON και TOF

Οι τιμές TON (Turn Over Numbers) και TOF (Turn Over Frequencies) που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της καταλυτικής απόδοσης υπολογίστηκαν με τις παρακάτω Εξισώσεις (1) και (2), αντίστοιχα.

$$TON = \frac{V(H_2+CO_2)}{V_{mH_2,25^{\circ}C} + V_{mCO_2,25^{\circ}C}} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{hours}} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου, V_{mH_2} και V_{mCO_2} , οι γραμμομοριακοί όγκοι των παραγόμενων αερίων H_2 και CO_2 στους $25^{\circ}C$ (298 K), σε συνθήκες πίεσης 1 atm , και οι οποίοι αντιστοιχούν σε $24,49\text{ L/mol}$ και $24,42\text{ L/mol}$, αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό των παραπάνω τιμών TON και TOF χρησιμοποιούνται μόνο τα moles του μετάλλου που ταυτίζονται με

εκείνα του καταλύτη και όχι τα moles του συγκαταλύτη ή του προσθέτου που ενδέχεται να προστίθεται στην αντίδραση.

2.2.3 Θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius

Η θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) των συστημάτων, σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση 3 [200], [207], [250]. Για την εύρεση της E_a είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των TOF, που προκύπτουν από την παραπάνω Εξίσωση 2.

$$\ln TOF = -\frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) + c \text{ (Εξίσωση 3)}$$

Στην παραπάνω Εξίσωση 3, R είναι η σταθερά των αερίων με τιμή 8,314 J/K, T η θερμοκρασία της αντίδρασης σε βαθμούς Kelvin και c, μια σταθερά η οποία μπορεί να υπολογιστεί ύστερα από την προσαρμογή της στα δεδομένα της γραφικής παράστασης. Ουσιαστικά η Εξίσωση 3 για τον υπολογισμό της E_a , είναι μια γραφική παράσταση με την μορφή εξίσωσης $y=a*x+c$, όπου η κλίση της ευθείας είναι $x=(-E_a/R)$ [200], [207], [250].

2.3 Φασματοσκοπικές τεχνικές

2.3.1 Χρωματογραφία αέριας κατάστασης συζευγμένη με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detector (GC-TCD)

Ο αέριος χρωματογράφος (GC) είναι ένα αναλυτικό όργανο που μετρά την περιεκτικότητα διαφόρων συστατικών σε ένα δείγμα. Η ανάλυση που πραγματοποιείται από έναν αέριο χρωματογράφο ονομάζεται αέρια χρωματογραφία.

2.3.1.1 Αρχή λειτουργίας της GC τεχνικής

Το διάλυμα του δείγματος που εγχέεται στο όργανο εισέρχεται σε μια ροή αερίου το οποίο μεταφέρει το δείγμα σε έναν σωλήνα διαχωρισμού, γνωστό ως "στήλη" (το ήλιο ή το άζωτο χρησιμοποιείται συνήθως ως το φέρον αέριο.) Τα διάφορα συστατικά διαχωρίζονται στο εσωτερικό της στήλης. Ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα των συστατικών που εξέρχονται από τη στήλη. Για να μετρηθεί ένα δείγμα με άγνωστη συγκέντρωση, εγχέεται στο όργανο ένα πρότυπο δείγμα με γνωστή συγκέντρωση. Ο χρόνος κατακράτησης της κορυφής του πρότυπου δείγματος (χρόνος εμφάνισης) και το εμβαδόν συγκρίνονται με το δείγμα δοκιμής για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης [297], [298].

2.3.1.2 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) είναι ένας καθολικός ανιχνευτής και μπορεί να ανιχνεύσει αέρα, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, οξείδιο του θείου, ανόργανα αέρια και πολλές άλλες ενώσεις. Ο TCD είναι ένας μη ειδικός και μη καταστροφικός ανιχνευτής. Για τα περισσότερα οργανικά μόρια, η ευαισθησία του TCD είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) [299].

2.3.1.3 Αρχή λειτουργίας του TCD ανιχνευτή

Ο TCD βασίζεται στην αρχή της θερμικής αγωγιμότητας, η οποία εξαρτάται από τη σύνθεση του αερίου. Τα συστατικά του δείγματος περνούν από το κανάλι μέτρησης μέσω του φέροντος αερίου. Ένα δεύτερο κανάλι χρησιμεύει ως κανάλι αναφοράς όπου ρέει μόνο καθαρό αέριο ή αλλιώς φορέας. Ηλεκτρικά θερμαινόμενα σύρματα αντίστασης βρίσκονται και στα δύο κανάλια (γέφυρα Wheatstone). Η διαφορά στη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ της ροής/εκροής της στήλης (συστατικά δείγματος στον αέριο φορέα) και της ροής αναφοράς μόνο με αέριο φορέα, παράγει ένα σήμα τάσης ανάλογο προς τη διαφορά αυτή. Το σήμα είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των συστατικών του δείγματος [299].

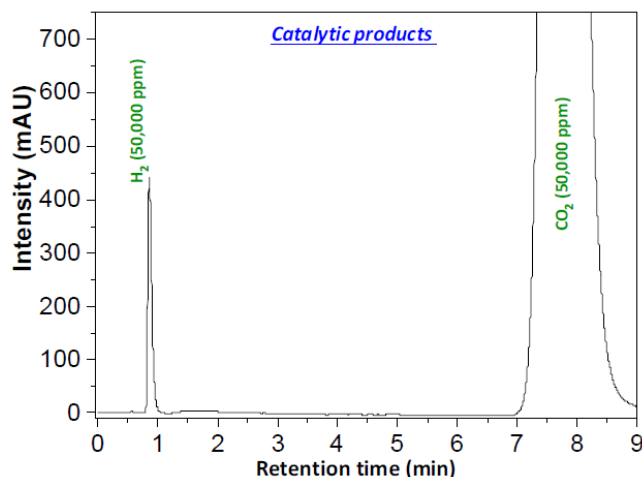
Στη τεχνική GC-TCD το φέρον αέριο χρησιμοποιείται τόσο για τη μεταφορά του δείγματος μέσω της στήλης και στον ανιχνευτή TCD, όσο και ως αέριο αναφοράς. Στην την GC-TCD το αέριο αναφοράς και το αέριο του ανιχνευτή πρέπει να είναι το ίδιο με το αέριο φορέα. Όπως για κάθε τεχνική GC, το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και να μην προσροφάται από το υλικό της στήλης. Το ήλιο χρησιμοποιείται συνήθως ως φέρον αέριο για τον TCD, λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς του [299].

Η ανίχνευση των παραγόμενων αερίων από την καταλυτική διεργασία έγινε με την χρήση GC-TCD από την Shimadzu, με το μοντέλο Shimadzu GC-2014 (Εικόνα 48). Η στήλη που είχε το συγκεκριμένο όργανο ήταν πακεταρισμένη Carboxen-1000 της εταιρίας Superlco (ανοξειδωτο ατσάλι, μήκος 3,08 m, εσωτερική διάμετρος πόρων 2 mm) και φέρον αέριο He (καθαρότητας 99.999%).



Εικόνα 48: Αέριος χρωματογράφος συζευγμένος με TCD ανιχνευτή Shimadzu GC-2014, που χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις στη συγκεκριμένη διατριβή.

Η ποσοτική εκτίμηση των παραγόμενων αερίων έγινε με βάση φιάλη αερίων που περιείχε μίγμα H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , σε ποσοστό 52%, 1%, 1%, 1% v/v αντιστοίχως. Κάθε φορά εισήχθη διαφορετικός όγκος αερίου χρησιμοποιώντας μια γυάλινη σύριγγα της σειράς Hamilton 1700. Έπειτα, ο όγκος του αερίου μετατρέπεται σε εμβαδόν στο χρωματογράφημα. Η υπολογιστική μέθοδος γίνεται με την παραδοχή ότι τα αέρια συμπεριφέρονται ιδανικά και με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Έπειτα, ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιείται με τη χρήση μιας καμπύλης αναφοράς που είχε δημιουργηθεί για μια σειρά συγκεντρώσεων, η οποία καλύπτει το εύρος των συγκεντρώσεων των αερίων που αναλύονται. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων γίνεται με βάση την καμπύλη αναφοράς και το εμβαδόν των κορυφών στο φάσμα. Σε όλα τα πειράματα παραγωγής H_2 δεν υπήρχε ανίχνευση για παραγωγή CO και όλα είχαν περίπου το ίδιο φάσμα της Εικόνας 49, με μόνη διαφορά το μέγεθος του εμβαδού, καθώς το κάθε σύστημα είχε διαφορετική ποσότητα παραγόμενων αερίων στον ίδιο χρόνο.



Εικόνα 49: Χρωματογράφημα παραγόμενων αερίων κατά την διάρκεια της καταλυτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος.

2.3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου, FT-IR (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy)

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) εκτείνεται από 12.800 cm^{-1} έως 10 cm^{-1} και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο (12.800 cm^{-1} έως 4.000 cm^{-1}), το μέσο υπέρυθρο (4.000 cm^{-1} έως 200 cm^{-1}) και το μακρινό υπέρυθρο (50 cm^{-1} έως 1.000 cm^{-1}). Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται από τους επιστήμονες για τη διαλεύκανση των μοριακών δομών εξετάζοντας τη χαρακτηριστική απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια [300], [301], [302].

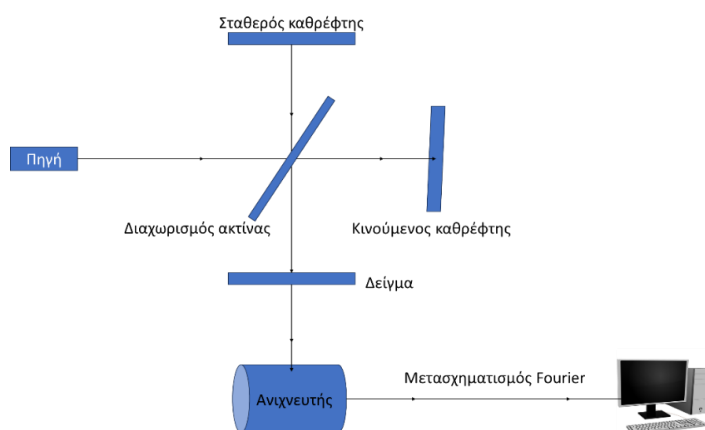
2.3.2.1 Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας Υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα φάσμα μοριακών δονήσεων. Όταν τα μόρια του δείγματος υποβάλλονται σε υπέρυθρη ακτινοβολία, απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, προκαλώντας αλλαγή στη διπολική τους ροπή. Κατά συνέπεια, τα ενεργειακά επίπεδα δόνησης των μορίων του δείγματος μεταπίπτουν από τη βασική κατάσταση στη διεγερμένη κατάσταση. Η συχνότητα της κορυφής απορρόφησης καθορίζεται από το δονητικό ενεργειακό χάσμα και ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης συσχετίζεται με τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας του μορίου. Η ένταση των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με τη μεταβολή της διπολικής ροπής και την πιθανότητα μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων [300], [301], [302].

Η φασματοσκοπία υπερύθρου επιτρέπει τη συνολική ανάλυση της δομής ενός μορίου εξετάζοντας το φάσμα του. Τα περισσότερα μόρια παρουσιάζουν δραστηριότητα στο υπέρυθρο, εκτός από μερικά ομοπυρηνικά διατομικά μόρια όπως το O₂, το N₂ και το Cl₂, λόγω της απουσίας μεταβολής του διπόλου κατά τη διάρκεια της δόνησης και της περιστροφής τους. Η ευελιξία της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου έγκειται στην ικανότητά της να αναλύει αέρια, υγρά και στερεά δείγματα. Η περιοχή που χρησιμοποιείται συνήθως για τη φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο είναι 4.000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹, καθώς αυτή η περιοχή περιλαμβάνει την ακτινοβολία απορρόφησης της πλειονότητας των οργανικών ενώσεων και των ανόργανων ιόντων [300], [301], [302].

2.3.2.2 Διάταξη της φασματοσκοπίας FT-IR

Ένα κοινό φασματόμετρο FT-IR αποτελείται από μια πηγή, ένα συμβολόμετρο, τον χώρο του δείγματος, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή, έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα A/D και τον υπολογιστή. Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία διέρχεται από το δείγμα μέσω του συμβολομέτρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα A/D, αντίστοιχα. Τέλος, το σήμα μεταφέρεται σε υπολογιστή στον οποίο πραγματοποιείται και ο μετασχηματισμός Fourier (βλ. Εικόνα 50). Για να μπορέσει να μετρηθεί ένα στερεό δείγμα θα πρέπει να αναμιχθεί και να ομογενοποιηθεί σε γουδί μαζί με βρωμιούχο κάλιο KBr, καθώς αυτό δεν δίνει σήμα στην φασματοσκοπία FT-IR [300], [301], [302].



Εικόνα 50: Διάταξη και αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτόμετρο FT-IR.

Το φασματοφωτόμετρο FT-IR Nicolet IS5 (Εικόνα 51) χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις στη συγκεκριμένη διατριβή, στο εύρος μήκους κύματος από 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} . Τα τελικά φάσματα παρήχθησαν από τον μέσο όρο 64 φασμάτων με ανάλυση 2 cm^{-1} . Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συμπιεσμένων δισκίων KBr. Για την παρασκευή αυτών των δισκίων, περίπου 5 mg σκόνης αναμιγνύθηκε με 85 mg KBr σε γουδί μέχρι να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές δείγμα. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε σε ένα καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά με μια υδραυλική πρέσα, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα δισκίο πάχους περίπου 1-3 mm.



Εικόνα 51: Φασματοφωτόμετρο Fourier-Transform (FT) IR Nicolet IS5 που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις FT-IR για τη συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.3 Φασματοσκοπία Αποδυναμωμένης ολικής ανάκλασης, ATR (Attenuated total reflectance)

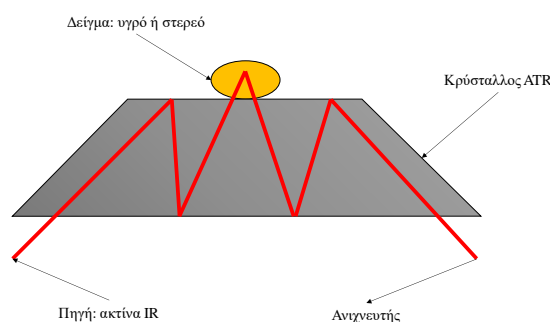
2.3.3.1 Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας ATR

Η λειτουργία ενός εξαρτήματος ATR περιλαμβάνει την παρακολούθηση των μεταβολών σε μια υπέρυθη δέσμη που ανακλάται πλήρως εσωτερικά, όταν αυτή έρχεται σε επαφή με ένα δείγμα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 52. Μια υπέρυθη δέσμη κατευθύνεται προς έναν οπτικά πυκνό κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης υπό συγκεκριμένη γωνία. Η εσωτερική ανάκλαση συνεπάγεται τη δημιουργία ενός ευρέος κύματος ανάκλασης που επεκτείνεται πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου στο δείγμα που έρχεται σε επαφή με αυτόν. Το ευαίσθητο αυτό κύμα εξέρχεται μόνο λίγα μικρόμετρα ($0,5\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$) πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου και μέσα στο δείγμα, επομένως απαιτείται καλή επαφή μεταξύ του δείγματος και της επιφάνειας του

κρυστάλλου. Σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το εκπεμπόμενο κύμα θα υποστεί απόσβεση ή παραμόρφωση. Η αποσβησμένη ενέργεια από κάθε κύμα επιστρέφει στην ακτίνα υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία εξέρχεται από το αντίθετο άκρο του κρυστάλλου και φθάνει στον ανιχνευτή του φασματόμετρου [303], [304].

2.3.3.2 Διάταξη φασματοσκοπίας ATR

Οι προϋποθέσεις για την λειτουργία της ATR φασματοσκοπίας είναι οι εξής: α) το δείγμα είναι απαραίτητο να τίθεται απευθείας επάνω στον κρύσταλλο ATR, καθώς το παραγόμενο κύμα εξασθενίζει σε πολύ μικρή απόσταση, από 0,5 μm έως 5 μm , υπερβαίνοντας την επιφάνεια του κρυστάλλου και β) ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου πρέπει να είναι σημαντικά υψηλότερος από τον δείκτη διάθλασης του δείγματος, διαφορετικά δεν θα παρατηρηθεί εσωτερική ανάκλαση. Αν ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου δεν υπερβαίνει σημαντικά αυτόν του δείγματος, το φως θα διαπερνά αντί να ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο (βλ. Εικόνα 52). Κανονικά, οι κρύσταλλοι ATR έχουν δείκτες διάθλασης μεταξύ 2,4 και 4,0 στα 2.000 cm^{-1} [303], [304].



Εικόνα 52: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας ATR.

Για τη φασματοσκοπία ATR χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο της Agilent Cary 360 FT-IR, συνδεδεμένο με το εξάρτημα ZnSe-ATR (Εικόνα 53). Αυτό το όργανο είναι ικανό να καταγράψει φάσματα σε εύρος από 300 cm^{-1} έως 4.500 cm^{-1} . Ο ρυθμός καταγραφής των φασμάτων ήταν 2 cm^{-1} , και η ποσότητα υλικού που απαιτήθηκε ήταν ελάχιστη, περίπου 5 mg, τόσο ώστε να επαρκεί για την επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου στο οποίο τοποθετήθηκε και πραγματοποιήθηκε η μέτρηση. Η συλλογή του υλικού είναι διαθέσιμη μετά τη μέτρηση, καθώς η μέθοδος είναι μη καταστροφική.



Εικόνα 53: Φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 360 FT-IR, συνδεδεμένο με το εξάρτημα ZnSe-ATR που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη φασμάτων ATR στην συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.4 Φασματοσκοπία Raman

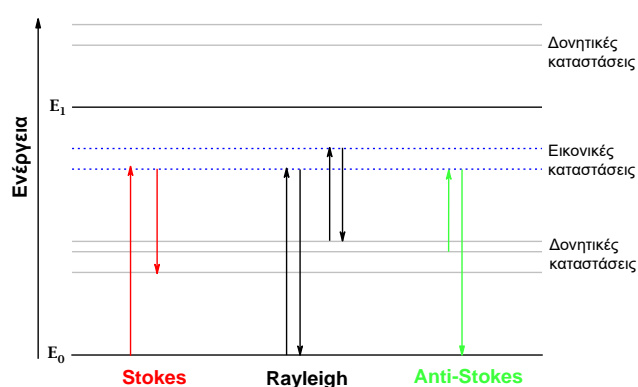
Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη επεμβατική μέθοδος που παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, τη χημική σύνθεση, τις κρυσταλλικές ιδιότητες και τις φάσεις χωρίς να προκαλεί βλάβες. Η τεχνική αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης του φωτός που προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ του προσπίπτοντος φωτός και των χημικών δεσμών εντός ενός υλικού. Ένα δείγμα ακτινοβολείται με μια μονοχρωματική ακτινοβολία, συνήθως από λέιζερ, και μετράται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης [13].

2.3.4.1 Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας Raman

Όταν το φως αλληλεπιδρά με μια ένωση, τα φωτόνια μπορούν να υποστούν απορρόφηση, σκέδαση ή απλώς να περάσουν χωρίς αλληλεπίδραση. Η σκέδαση Raman είναι ένα φαινόμενο όπου το φως υφίσταται ανελαστική σκέδαση όταν αλληλεπιδρά με ένα μόριο. Κατά τη διάρκεια της σκέδασης Raman, τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με το μόριο, προκαλώντας παραμόρφωση (πόλωση) του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από τους πυρήνες, οδηγώντας στο σχηματισμό μιας βραχύβιας κατάστασης γνωστής ως "εικονική κατάσταση". Αυτή η εικονική κατάσταση δημιουργείται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων και των φωτονίων εντός του μορίου, κατά την οποία δεν εκκινεί πυρηνική κίνηση. Καθώς η κατάσταση αυτή είναι ασταθής, τα φωτόνια εκπέμπονται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία [305], [306], [307].

Υπάρχουν δύο σενάρια που πρέπει να εξεταστούν: εάν κατά τη σκέδαση χωρίς την κίνηση των πυρήνων συμβαίνει μόνο παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους, τα φωτόνια σκεδαζονται με ελάχιστες μεταβολές συχνότητας, εκτελώντας ελαστική

σκέδαση, που συνήθως αναφέρεται ως σκέδαση Rayleigh, η οποία είναι η επικρατούσα διαδικασία. Ωστόσο, εάν κατά τη σκέδαση προκαλείται κίνηση των πυρήνων, λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας είτε από το προσπίπτον φωτόνιο στο μόριο είτε από το μόριο στο σκεδαζόμενο φωτόνιο. Αυτή η διαδικασία ανελαστικής σκέδασης, γνωστή ως σκέδαση Raman, περιλαμβάνει ενεργειακή διαφορά μιας δονητικής μονάδας μεταξύ του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου [305], [306], [307].



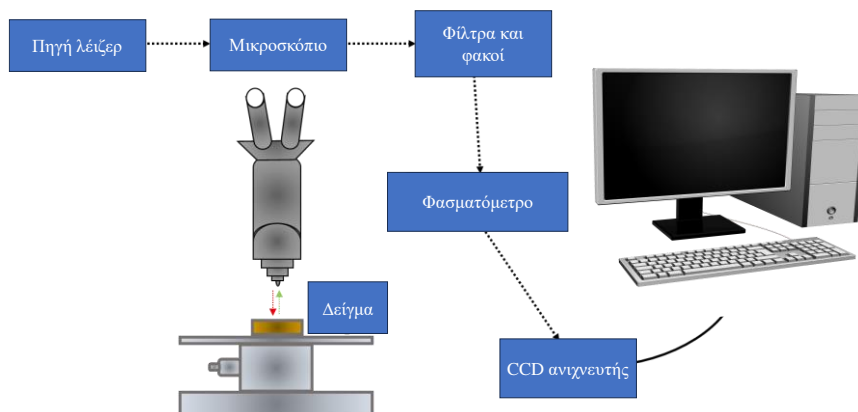
Εικόνα 54: Διάγραμμα της διαδικασίας σκέδασης Rayleigh και Raman. Στη σκέδαση Stokes το προσπίπτον φωτόνιο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από το σκεδαζόμενο φωτόνιο, ενώ στη σκέδαση Anti-Stokes το προσπίπτον φωτόνιο έχει μικρότερη ενέργεια από το σκεδαζόμενο

Δεδομένου ότι οι εικονικές καταστάσεις υπάρχουν μόνο κατά τη διάρκεια των αλληλεπιδράσεων φωτονίου-ηλεκτρονίου και δεν είναι πραγματικές καταστάσεις, η ενέργειά τους εξαρτάται από τη συχνότητα της φωτεινής πηγής. Ανάλογα με την αρχική δονητική ενεργειακή κατάσταση, η σκέδαση Rayleigh λαμβάνει χώρα όταν δεν υπάρχει καμία ενεργειακή μεταβολή, η σκέδαση Stokes Raman ξεκινά με ένα μόριο στη βασική δονητική κατάσταση και η σκέδαση Anti-Stokes Raman ξεκινά με ένα μόριο σε διεγερμένη δονητική κατάσταση, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 54. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε θερμοκρασία δωματίου, τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη δονητική ενεργειακή κατάσταση, καθιστώντας τη σκέδαση Stokes Raman την επικρατέστερη διαδικασία [305], [306], [307].

2.3.4.2 Διάταξη φασματοσκοπίας Raman

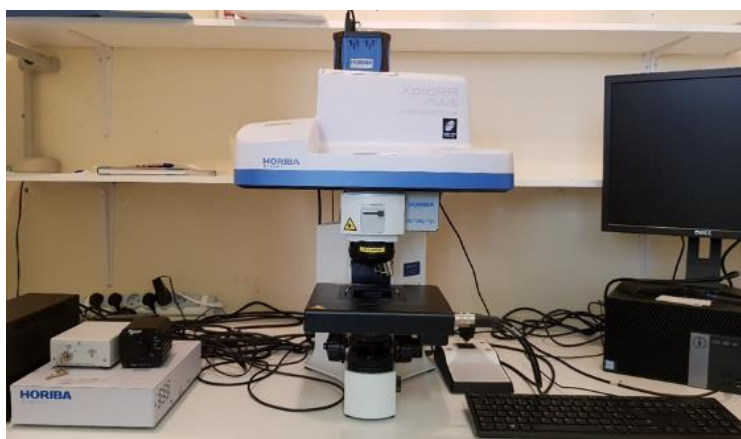
Η βασική διάταξη ενός φασματομέτρου Raman αποτελείται από 3 διαφορετικά μέρη: μια πηγή ακτινοβολίας που είναι γενικά ένα λέιζερ με συγκεκριμένο μήκος

κύματος, ένα φασματόμετρο που διασκορπίζει το σκεδαζόμενο φως και έναν ανιχνευτή που ανιχνεύει το σκεδαζόμενο φως, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 55.



Εικόνα 55: Απεικόνιση και αρχή λειτουργίας ενός φασματόμετρου μικροσκοπίου Raman.

Το Raman φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση της φασματοσκοπικής ανάλυσης στην συγκεκριμένη διατριβή, συγκεκριμένα το Xplora one System της Horiba (Εικόνα 56), διαθέτει τη δυνατότητα εγγραφής μήκους κύματος από 50 cm^{-1} έως 800 cm^{-1} . Το όργανο αυτό είναι εξοπλισμένο με φακούς μεγέθυνσης 10x, 100x και 1000x για την εστίαση της δέσμης, με δυνατότητα εστίασης του δείγματος σε επίπεδο $1 \mu\text{m}$. Επίσης, η πηγή λέιζερ που διαθέτει είναι ιόντων αργού στα 532 nm .



Εικόνα 56: Φασματοφωτόμετρο Raman, Xplora one System της Horiba που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων της φασματοσκοπίας Raman στη συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.5 Θερμοβαρυμετρία με διαφορική θερμική ανάλυση, TG-DTA (Thermogravimetry Differential Thermal Analysis)

Η θερμοβαρυμετρία είναι μια τεχνική που επιτρέπει τη θερμική ανάλυση μιας ένωσης όταν υποβάλλεται σε ελεγχόμενη θερμοκρασία, όπου η απώλεια μάζας της μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Μπορεί να λειτουργήσει σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 25 έως 1.200 °C. Η μέτρηση αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με φυσικά φαινόμενα, όπως η θερμική αποσύνθεση, η μετάβαση φάσης, η απορρόφηση, προσρόφηση και εκρόφηση.

2.3.5.1 Αρχή λειτουργίας της θερμοβαρυμετρίας

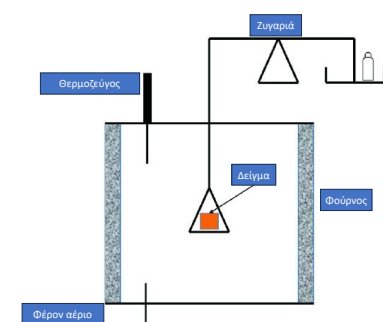
Η αρχή της θερμοβαρυμετρίας βασίζεται στη μέτρηση των μεταβολών της μάζας μιας ένωσης όταν αυτή θερμαίνεται συνεχώς σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεν επιφέρουν όλες οι θερμικές μεταβολές/γεγονότα μεταβολή της μάζας του δείγματος, αλλά ορισμένα θερμικά γεγονότα, π.χ. εκρόφηση, απορρόφηση, εξάχνωση, εξαέρωση, οξείδωση, αναγωγή και αποσύνθεση επιφέρουν δραστική αλλαγή στην μάζα του δείγματος. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να βελτιστοποιηθούν αυτές οι συνθήκες/παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η μεταβολή της μάζας του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος [308], [309], [310].

Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) είναι μια τεχνική που συνδυάζει την ευκολία μέτρησης των καμπυλών θέρμανσης ή ψύξης με τα ποσοτικά χαρακτηριστικά της θερμοδομετρίας. Η θερμοκρασία μετρείται συνεχώς, όπως και για τον προσδιορισμό των καμπυλών θέρμανσης ή ψύξης, και η μέτρηση της διαφορικής θερμοκρασίας επιτρέπει τον υπολογισμό της διαφοράς ροής θερμότητας μεταξύ αναφοράς και δείγματος, τα οποία διατηρούνται σε σχεδόν πανομοιότυπα περιβάλλοντα [308], [309], [310].

2.3.5.2 Διάταξη για την τεχνική της θερμοβαρυμετρίας

Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη θερμοβαρυμετρία είναι μια προγραμματισμένη ζυγαριά ακριβείας για τον έλεγχο της αύξησης της θερμοκρασίας, γνωστή ως θερμοζυγός. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη γραφική παράσταση της μεταβολής μάζας (%) στον άξονα Y σε σχέση με τη θερμοκρασία (ή χρόνο) στον άξονα X. Τα αποτελέσματα αυτά είναι γνωστά ως θερμοβαρυμετρικές καμπύλες ή καμπύλες TG.

Τα κύρια μέρη που αποτελούν την οργανολογία της θερμοβαρυμετρίας είναι ο ζυγός υψηλής ακριβείας όπου και τοποθετείται το δείγμα και είναι τοποθετημένος μέσα σε έναν φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία ανεβαίνει με την καύση του φέροντος αερίου, όπου μπορεί να είναι άζωτο, ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο κλπ., και ελέγχεται από το θερμοστοιχείο ή αλλιώς θερμοζεύγος (βλ. Εικόνα 57) [308], [309], [310].



Εικόνα 57: Διάταξη για την θερμοβαρυμετρική ανάλυση

Η θερμοβαρυμετρία με διαφορική θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το όργανο labSys ενo 1150 °C της Setaram, συζευγμένο με ψύξη (Εικόνα 58). Το φέρον αέριο κατά την καύση ήταν ο τεχνητός ατμοσφαιρικός αέρας και τα φάσματα πάρθηκαν στην περιοχή από 25 °C έως 800 °C. Η θερμοκρασία ανέβαινε ανά 10 °C το λεπτό και η ποσότητα των υλικών που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου στα 25 mg για την πραγματοποίηση των μετρήσεων.



Εικόνα 58: Όργανο labSys ενo 1150 °C της Setaram που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση και τη λήψη φασμάτων στη συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.5 Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους, UV-Vis (Ultra-violet spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης-ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis) είναι μια αναλυτική τεχνική που μετρά την ποσότητα διακριτών μηκών κύματος υπέρυθρου ή ορατού φωτός που απορροφώνται ή μεταδίδονται μέσα από ένα δείγμα σε σύγκριση με ένα αναφορικό/πρότυπο ή κενό δείγμα. Αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται από τη φύση του δείγματος, παρέχοντας πιθανώς πληροφορίες σχετικά με το τι περιέχει το δείγμα και σε ποια συγκέντρωση.

2.3.5.1 Αρχή λειτουργίας

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται τόσο για την ποιοτική όσο και για την ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος, χρησιμοποιώντας μια πηγή φωτός εντός της υπεριώδους περιοχής μήκους κύματος 200-400 nm έως την ορατή περιοχή μήκους κύματος 400-700 nm. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του δείγματος και του φωτός εξετάζεται μέσω απορρόφησης, μετάδοσης ή ανάκλασης στο φάσμα UV-Vis. Η χαρακτηριστική κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα UV-Vis αντικατοπτρίζει τα χαρακτηριστικά του δείγματος. Η παρουσία σύζευξης και αποεστίασης επηρεάζει σημαντικά το μήκος κύματος αυτών των χαρακτηριστικών κορυφών στο φάσμα UV-Vis [298], [311].

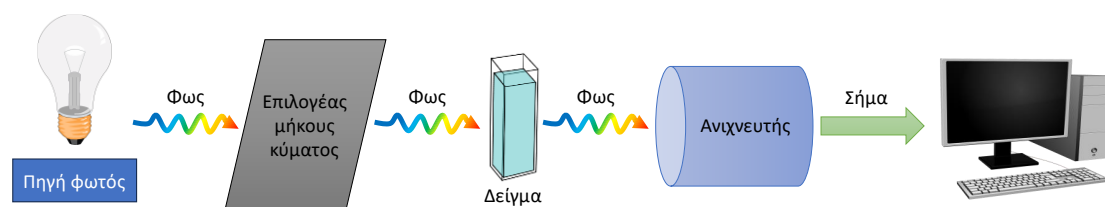
Με την ανάλυση της κορυφής απορρόφησης στο φάσμα UV-Vis, η συγκέντρωση του δείγματος (mol/L) μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση του νόμου Beer-Lambert. Η εξίσωση Beer-Lambert συνδέει τη συγκέντρωση του δείγματος, την απορρόφηση (A) και τη μοριακή απορροφητικότητα ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), όπως περιγράφεται στην παρακάτω Εξίσωση 4. Επίσης, σχετίζεται και με το μήκος της κυψελίδας που βρίσκεται το δείγμα και περνάει μέσα από αυτή η ακτινοβολία (συνήθως είναι 1 cm). Η μοριακή απορροφητικότητα χρησιμεύει ως εγγενής τιμή για ένα συγκεκριμένο δείγμα [298], [311].

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ (Εξίσωση 4)}$$

Η φασματοσκοπία UV-Vis βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του φωτός και της ύλης. Όταν το φως διέρχεται μέσα από ένα μόριο ή απορροφάται από αυτό, μπορεί να προκαλέσει τη δόνηση του μορίου. Το μήκος κύματος του φωτός που απορροφάται πιο έντονα από ένα μόριο ονομάζεται μέγιστο απορρόφησης. Μετρώντας την απορρόφηση του φωτός σε διαφορετικά μήκη κύματος, είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός των μορίων [298], [311].

2.3.5.2 Διάταξη UV-Vis φασματοσκοπίας

Ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis αποτελείται από μια πηγή φωτός, έναν μονοχρωμάτορα, έναν ανιχνευτή και έναν καταγραφέα. Η πηγή φωτός παρέχει φωτισμό σε ένα ή περισσότερα συγκεκριμένα μήκη κύματος. Ο μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για την επιλογή του μήκους κύματος του φωτός που διέρχεται από το δείγμα. Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση του φωτός που διέρχεται από το δείγμα και τέλος, ο καταγραφέας δεδομένων καταγράφει την απορρόφηση ή τη μετάδοση του φωτός σε κάθε μήκος κύματος. Η διάταξη της UV-Vis φασματοσκοπίας παρουσιάζεται αναλυτικά στην παρακάτω Εικόνα 59.



Εικόνα 59: Τυπική διάταξη της φασματοσκοπίας UV-Vis.

Τα φάσματα UV-Vis καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας το φωτοφασματοόμετρο Hitachi U-2900, το οποίο είναι εξοπλισμένο με έναν κρυστάτη Unisoku, με δυνατότητα λήψης φασμάτων από τα 200 nm έως τα 800 nm (Εικόνα 60). Ο κρυστάτης τοποθετήθηκε στον θάλαμο του φασματοφωτομέτρου και επέτρεψε τη ρύθμιση της θερμοκρασίας σε εύρος από -100 °C έως 100 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με ελάχιστο ρυθμό 0,1 °C, ενώ η διατήρηση της θερμοκρασίας σε συγκεκριμένη τιμή είναι δυνατή χωρίς μεγάλες απώλειες. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται μέσω του θερμοστάτη στον εσωτερικό χώρο του θαλάμου. Αντίστοιχα, η μείωση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με τη χρήση υγρού αζώτου, προσφέροντας τη δυνατότητα διατήρησής της σε οποιαδήποτε επιθυμητή τιμή. Λεπτομέρειες για την λήψη των φασμάτων βρίσκονται ξεχωριστά στα πειραματικά κεφάλαια 3-6.



Εικόνα 60: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis, Hitachi U-2900 που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων UV-Vis στη συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.6 Ανάλυση Brunauer – Emmett – Teller (BET) /Ποροσιμετρία αζώτου

Η μέθοδος BET (συντομογραφία της θεωρίας Brunauer-Emmett-Teller) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία για τον προσδιορισμό της επιφάνειας στερεών ή πορωδών υλικών. Η ανάλυση BET παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη φυσική δομή των υλικών, καθώς η επιφάνεια επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο το στερεό θα αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον του. Προτάθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller το 1989 και αποτελεί επέκταση της θεωρίας Langmuir, η οποία είναι θεωρία μονοστρωματικής προσρόφησης σε πολυστρωματική προσρόφηση [312], [313].

2.3.6.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου BET

Η μέθοδος BET μετρά την επιφάνεια με βάση την προσρόφηση αερίων. Η ειδική επιφάνεια ενός σωματιδίου προσδιορίζεται σε ατομικό επίπεδο με την προσρόφηση ενός μη δραστικού αερίου, συνήθως αζώτου (N_2). Προκειμένου να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ του στερεού και του αερίου, η διαδικασία γίνεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία στο στερεό διατηρείται σταθερή υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, ενώ η πίεση του προσροφητικού αερίου αυξάνεται. Καθώς η σχετική πίεση αυξάνεται, όλο και περισσότερα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια. Ένα λεπτό στρώμα θα καλύψει τελικά ολόκληρη την επιφάνεια. Η ισόθερμη προσρόφηση λαμβάνεται με τη μέτρηση της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε ένα ευρύ φάσμα σχετικής πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία (συνήθως υγρό N_2 στους 77 K). Αντίθετα, η ισόθερμη εκρόφηση επιτυγχάνεται με τη μέτρηση του αερίου που απομακρύνεται καθώς μειώνεται η πίεση [312], [313].

Η μορφή των ισόθερμων απορρόφησης επηρεάζεται έντονα από το πλάτος των πόρων, οι οποίοι ταξινομούνται ως εξής: μικροπορώδες, πόροι με εσωτερικό πλάτος μικρότερο από 2 nm, μεσοπορώδες, πόροι με εσωτερικό πλάτος μεταξύ 2 και 50 nm και μακροπορώδες, πόροι με εσωτερικό πλάτος μεγαλύτερο από 50 nm. Η επιφάνεια προσδιορίζεται με την εξίσωση BET:

$$\frac{1}{w\left(\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right)} = \frac{1}{w_m c} + \frac{c-1}{(w_m c)} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

όπου W είναι το βάρος του αερίου που προσροφάται σε σχετική πίεση P/P_0 και W_m είναι το βάρος του προσροφημένου αερίου που αποτελεί τον σχηματισμό ενός μονοστρωματικού στρώματος. Η σταθερά C σχετίζεται με το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού/προσροφητικού [312], [313].

2.3.6.2 Πειραματική διάταξη για την μελέτη BET

Για τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειών των δειγμάτων (SSA) χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης/απορρόφησης αερίου N_2 . Οι ισόθερμες προσρόφησης/απορρόφησης αερίου N_2 πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) χρησιμοποιώντας το όργανο Quantachrome NOVAtouch LX2 (Εικόνα 61). Πριν γίνουν οι μετρήσεις των δειγμάτων για τον υπολογισμό των ισόθερμων, τα δείγματα πρώτα απαερώθηκαν στους 150 °C για 16 ώρες υπό κενό. Η ειδική επιφάνεια SSA, υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) μέσω των σημείων από τις καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης, με την περιοχή της σχετικής πίεσης P/P_0 εύρους 0,1 έως 0,3. Για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Barrett-Joyner-Halenda (BJH), με τα σημεία να είναι ενδιάμεσα στις τιμές 0,35 έως 0,99 P/P_0 .



Εικόνα 61: Ποροσίμετρο Quantachrome NOVAtouch LX2 που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη μετρήσεων στη συγκεκριμένη διατριβή.

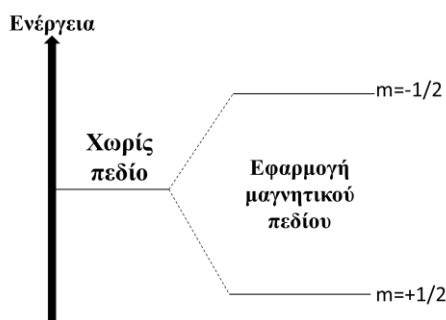
2.3.7 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR, είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της μοριακής δομής και τη διερεύνηση των βιολογικών, χημικών ή φυσικών ιδιοτήτων ενός δείγματος μέσω της παρατήρησης των αλληλεπιδράσεων του πυρηνικού spin (I). Αυτή η μέθοδος φασματοσκοπίας επιδείχθηκε αρχικά από τους φυσικούς Felix Bloch και Edward Mills Purcell το 1946, γεγονός που τους χάρισε από κοινού το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1952. Το πρώτο φασματόμετρο NMR εμπορικής παραγωγής εμφανίστηκε το 1950 και έκτοτε τα φασματόμετρα NMR παραμένουν απαραίτητα εργαλεία.

Η τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) περιλαμβάνει την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF), που συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 4 και 900 MHz, από τον πυρήνα ενός ατόμου. Ευρέως αναγνωρισμένη ως μία από τις πιο ισχυρές μεθόδους για τον προσδιορισμό του αριθμού των πρωτονίων (υδρογόνων) σε μια ένωση, η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στη θεωρία του κβαντικού αριθμού spin. Αυτός ο κβαντικός αριθμός (I) χαρακτηρίζει την εγγενή στροφορμή του ηλεκτρονίου και συνδέεται στενά με τον μαζικό αριθμό καθώς και με τον ατομικό αριθμό του ατόμου.

Η βασική παρατήρηση είναι ότι τα στοιχεία που παρουσιάζουν είτε περιττό ατομικό αριθμό είτε περιττό μαζικό αριθμό παρουσιάζουν πυρηνικό spin. Για παράδειγμα, το άτομο του υδρογόνου (H) διαθέτει τόσο περιττή ατομική μάζα όσο και περιττό ατομικό αριθμό, αποδίδοντας κατά τον υπολογισμό spin $1/2$. Κατά συνέπεια, είναι ικανό να δώσει φάσματα NMR. Αντίθετα, το άτομο του άνθρακα (C) διαθέτει άρτιο μαζικό αριθμό και ζυγό ατομικό αριθμό, με αποτέλεσμα το spin να είναι μηδέν, και συνεπώς, δεν δίνει φάσματα NMR.

Όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στο δείγμα, ο συνολικός αριθμός των πιθανών προσανατολισμών μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο $2I+1$. Τώρα, καθώς ο κβαντικός αριθμός spin του υδρογόνου είναι $1/2$, ο πιθανός αριθμός προσανατολισμών θα είναι, $2I+1$, δηλαδή, $2(1/2) + 1 = 2$. Επομένως, υπάρχουν δύο δυνατοί προσανατολισμοί του ατόμου H, $+1/2$ και $-1/2$ (βλ. Εικόνα 62) [314], [315], [316].



Εικόνα 62: Ενεργειακά επίπεδα για έναν πυρήνα με κβαντικό αριθμό $spin=1/2$.

2.3.7.1 Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας NMR

Κάθε στοιχείο διαθέτει έναν πυρήνα που φέρει ηλεκτρικό φορτίο. Όταν τα $spin$ των νετρονίων και των πρωτονίων μέσα στους πυρήνες παραμένουν ασύζευκτα, το καθαρό $spin$ του πυρήνα που προκύπτει δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο κατά μήκος του άξονα των $spin$. Η συνολική ισχύς αυτού του μαγνητικού διπόλου ονομάζεται πυρηνική μαγνητική ροπή. Η εσωτερική διάταξη των μορίων επηρεάζεται από τη συμμετρία και την κατανομή αυτών των μαγνητικών διπόλων. Η θεμελιώδης αρχή της φασματοσκοπίας NMR βασίζεται στην ικανότητα του πυρήνα να δημιουργεί μαγνητικό πεδίο μέσω του $spin$ του.

Ελλείψει εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα $spin$ του πυρήνα είναι τυχαία προσανατολισμένα. Ωστόσο, όταν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που συμβολίζεται ως B_0 , εφαρμόζεται στο δείγμα, το $spin$ του πυρήνα ευθυγραμμίζεται είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα προς τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Αυτή η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου προκαλεί ενεργειακές διαφορές (ΔE) μεταξύ της διεγερμένης και της βασικής κατάστασης. Η μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται σε μήκος κύματος ισοδύναμο με ραδιοσυχνότητα. Καθώς το $spin$ επιστρέφει στην αρχική βασική του κατάσταση, εκπέμπει απορροφημένη ραδιοσυχνότητα, η οποία αποτελεί το σήμα NMR για τον αντίστοιχο πυρήνα. Η εκπεμπόμενη ραδιοσυχνότητα είναι ευθέως ανάλογη του μεγέθους του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Μαθηματικά,

$$\nu = (\gamma B_0)/2\pi \text{ (Εξίσωση 6)}$$

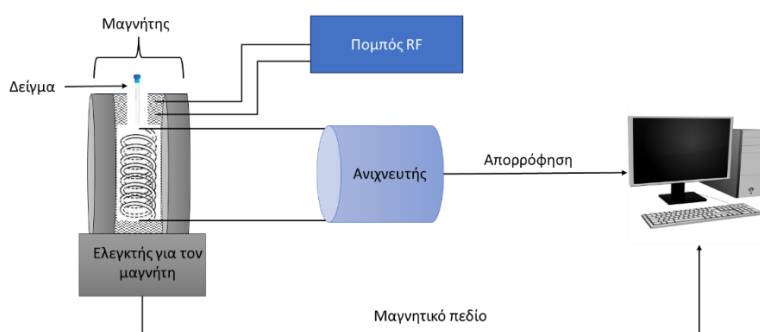
όπου ν είναι η εκπεμπόμενη ραδιοσυχνότητα, B_0 είναι το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και γ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος, όπου ο τελευταίος είναι ο λόγος της πυρηνικής μαγνητικής ροπής προς τη γωνιακή ροπή [314], [315], [316].

2.3.7.2 Διάταξη φασματοσκοπίας NMR

Τα βασικά εξαρτήματα που αποτελούν την διάταξη της φασματοσκοπίας NMR είναι τα εξής:

α) Μαγνήτες: Οι μαγνήτες αποτελούν το πιο βασικά εξαρτήματα της φασματοσκοπίας NMR. β) Η θήκη του δείγματος όπου πρέπει να είναι διαφανής στις ραδιοσυχνότητες, χημικά αδρανής και ανθεκτική. γ) Τα πηνία ραδιοσυχνοτήτων, όπου και χρησιμοποιούνται για τη μετάδοση του μαγνητικού πεδίου στην επιθυμητή περιοχή επάγοντας το μαγνητικό πεδίο όταν τα διαρρέει ηλεκτρικό ρεύμα, καθώς επίσης ανιχνεύουν και το προκύπτον σήμα NMR. δ) Η γεννήτρια σάρωσης, που είναι μια ηλεκτρονική συσκευή που παράγει μια κυματομορφή με σταθερό πλάτος και γραμμικά μεταβαλλόμενη συχνότητα. Ο κύριος ρόλος της γεννήτριας σάρωσης είναι να επιτρέπει τη διέλευση του μαγνητικού πεδίου ίσου μεγέθους από το δείγμα. ε) Ο πομπός, όπου δίνει τους παλμούς ραδιοσυχνότητας της απαιτούμενης ισχύος, συχνότητας και μορφής. ζ) Ο δέκτης ραδιοσυχνοτήτων, που είναι υπεύθυνος για την μετατροπή του αναλογικού σήματος NMR σε ψηφιακή μορφή. η) Ο ενισχυτής, όπου είναι υπεύθυνος για την ενίσχυση του λαμβανόμενου σήματος NMR. θ) Ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής με σκοπό την καταγραφή και ανάλυση του σήματος.

Πέρα από την διάταξη για την λειτουργία της φασματοσκοπίας NMR για δείγματα σε υγρή μορφή σημαντικό ρόλο παίζει και ο διαλύτης. Συνήθως οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ο διθειούχος άνθρακας CS_2 , ο τετραχλωράνθρακας CCl_4 , το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3 , το δευτεριωμένο νερό D_2O και το δευτεριωμένο βενζόλιο C_6D_6 . Για την ελαχιστοποίηση των σημάτων NMR από τα άτομα υδρογόνου του διαλύτη, προτιμώνται δευτεριωμένοι διαλύτες. Στους δευτεριωμένους διαλύτες, το 99% ή περισσότερο των πρωτονίων αντικαθίσταται από δευτέριο [314], [315], [316].



Εικόνα 63: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του φασματομέτρου NMR.

Για την λήψη φασμάτων ^1H NMR, χρησιμοποιήθηκε το όργανο NMR με συχνότητα του πρωτονίου στα 500,13 MHz, με τη χρήση ανιχνευτή (probe) διπλού καναλιού (dual channel) ^1H και ^{13}C και με αυτόματη ομογενοποίηση του δείγματος (Z-gradient) (Εικόνα 64). Η κονσόλα του οργάνου είναι Avance II 500 και για την λήψη των φασμάτων έγινε η χρήση του προγράμματος TopSpin 4.2 που παρέχεται από την Bruker. Το σωληνάκι που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων ήταν 5 mm και ειδικό για την χρήση στην φασματοσκοπία NMR.



Εικόνα 64: Απεικόνιση της διάταξης του φασματομέτρου NMR Avance II 500 για δείγματα υγρής φάσης, που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στην συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.8 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Στερεάς Κατάστασης, SSNMR (Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

Στο NMR όπου τα δείγματα είναι σε υγρή μορφή, τα φάσματα αποτελούνται από μια σειρά πολύ αιχμηρών μεταβάσεων, λόγω του μέσου όρου των ανισοτροπικών αλληλεπιδράσεων από την ταχεία τυχαία περιστροφή. Αντίθετα, τα φάσματα NMR στερεάς κατάστασης είναι πολύ ευρεία, από τις επιδράσεις ανισοτροπικών ή εξαρτημένων από τον προσανατολισμό αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται στο φάσμα.

Τα αρχικά πειράματα NMR στερεάς κατάστασης επικεντρώθηκαν σε ^1H και ^{19}F , για λόγους ευαισθησίας. Ωστόσο, οι ανισοτροπίες στα τοπικά πεδία των πρωτονίων διεύρυναν τα φάσματα ^1H NMR, έτσι ώστε να μην υπάρχουν φασματικές γραμμές και δεν μπορούσαν να διαχωριστούν. Οι μόνες περιπτώσεις όπου μπορούσαν να ληφθούν

ευδιάκριτα φάσματα ήταν για απομονωμένα ομοπυρηνικά ζεύγη spin (π.χ, στο H₂O), ή για γρήγορες κινούμενες μεθυλικές ομάδες. Μεγάλο μέρος της αρχικής βιβλιογραφίας για το NMR στερεάς κατάστασης επικεντρώνεται μόνο στη μέτρηση του ¹H των χρόνων χαλάρωσης του πλέγματος-spin ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, προκειμένου να διερευνηθεί η περιστροφή της μεθυλομάδας ή η κίνηση σε στερεές πολυμερικές αλυσίδες. Η κατάσταση άλλαξε όταν αποδείχθηκε από τον E.R. Andrew και I.J. Lowe ότι οι ανισοτροπικές διπολικές αλληλεπιδράσεις θα μπορούσαν να κατασταλούν εισάγοντας τεχνητές κινήσεις στο στερεό δείγμα, αυτή η τεχνική περιλάμβανε την περιστροφή του δείγματος γύρω από έναν άξονα προσανατολισμένο στις 54,74° σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτό έγινε γνωστό ως περιστροφή στη μαγική γωνία (MAS). Προκειμένου η μέθοδος MAS να είναι επιτυχής, η περιστροφή πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το διπολικό εύρος της γραμμής (το οποίο μπορεί να έχει πλάτος πολλών kHz) [317], [318], [319].

2.3.8.1 Αρχή λειτουργίας SSNMR

Για την μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά δύο τεχνικές. Αυτές ήταν η περιστροφή στην μαγική γωνία (magic-angle spinning, MAS) και η διασταυρωμένη πόλωση (cross-polarization). Το magic-angle spinning περιλαμβάνει την ταχεία περιστροφή του δείγματος στην μαγική γωνία (54,74° σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) και το cross-polarization, που όταν συνδυάζεται με την τεχνική MAS, η πόλωση από πλούσιους πυρήνες όπως οι ¹H, ¹⁹F και ³¹P μπορεί να μεταφερθεί σε αραιούς πυρήνες όπως οι ¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si, προκειμένου να ενισχυθεί η αναλογία σήματος προς θόρυβο και να μειωθεί ο χρόνος αναμονής μεταξύ διαδοχικών πειραμάτων [317], [318], [319].

2.3.8.2 Πειραματική διάταξη SSNMR

Η διάταξη του SSNMR είναι ίδια με αυτή που περιεγράφηκε παραπάνω με τη διαφορά ότι είναι διαφορετική η κεφαλή για την υποδοχή του δείγματος και υπάρχει και ο ελεγκτής για την περιστροφή του δείγματος (MAS unit). Η μονάδα MAS είναι υπεύθυνη για την μετάβαση του δείγματος στην γωνία magic angle και για τον ρυθμό περιστροφής στην συγκεκριμένη γωνία.

Η λήψη των φασμάτων SSNMR έγινε με το όργανο NMR συχνότητα πρωτονίου στα 400,13 MHz, με τη χρήση ευρυζωνικού ανιχνευτή καναλιών (broadband channel probe), με τη δυνατότητα μέτρησης πυρήνων ¹³C, ²⁹Si και ³¹P. Για

την περιστροφή του δείγματος και τον έλεγχο του magic angle χρησιμοποιήθηκε η μονάδα MAS, με τη χρήση της κονσόλας Avance II 500 και του προγράμματος TopSpin 3.7 που παρέχεται από την Bruker (Εικόνα 65). Ο ρότορας που εισάχθηκε το δείγμα είναι διαμέτρου 4 mm και από ZrO_2 .



Εικόνα 65: Απεικόνιση της διάταξης του φασματομέτρου SSNMR Avance II 500 για δείγματα στερεής φάσης, που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στην συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.9 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού συντονισμού, EPR (Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy)

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, συνήθως στην περιοχή των συχνοτήτων μικροκυμάτων, όταν εφαρμόζεται σε ένα παραμαγνητικό δείγμα εντός μαγνητικού πεδίου. Οι παραμαγνητικές οντότητες, που χαρακτηρίζονται από ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως οι ελεύθερες ρίζες και τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, μπορούν να ανιχνευθούν σε διάφορες καταστάσεις, συμπεριλαμβανομένων στερεών, υγρών και αερίων. Η τεχνική αυτή επιτρέπει επίσης την εξέταση ατελειών στο υλικό.

2.3.9.1 Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας EPR

Το ηλεκτρόνιο διαθέτει μια εγγενή στροφορμή γνωστή ως spin. Χαρακτηρίζεται ως σωματίδιο με spin $S=1/2$ και στην κβαντομηχανική περιγραφή, το spin του ηλεκτρονίου μπορεί να υπάρχει σε δύο καταστάσεις: $m_S=+1/2$ και $m_S=-1/2$. Η

στροφορμή του spin του ηλεκτρονίου συνδέεται με τη μαγνητική ροπή μέσω του τύπου:

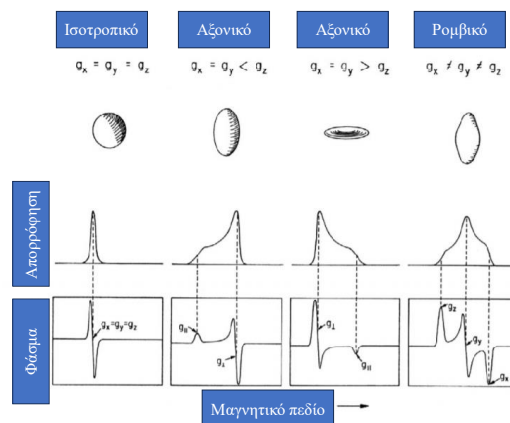
$$\mu_e = g\mu_B S \text{ (Εξίσωση 7)}$$

όπου μ_B είναι το μαγνητόνιο του Bohr και g είναι ο παράγοντας Lande ή απλά ο παράγοντας g .

Η παράμετρος που χρησιμοποιείται ως δακτυλικό αποτύπωμα για κάθε μόριο είναι ο παράγοντας g , καθώς είναι ο μόνος παράγοντας που μπορεί να παραμείνει σταθερός σε διαφορετικές συχνότητες και μαγνητικά πεδία, με αποτέλεσμα να βοηθά στη διάκριση και την ταυτοποίηση των τύπων των δειγμάτων. Μια χρήσιμη έκφραση είναι η ακόλουθη:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} = 714.5 \frac{\nu(\text{Ghz})}{B_0(\text{Gauss})} \text{ (Εξίσωση 8)}$$

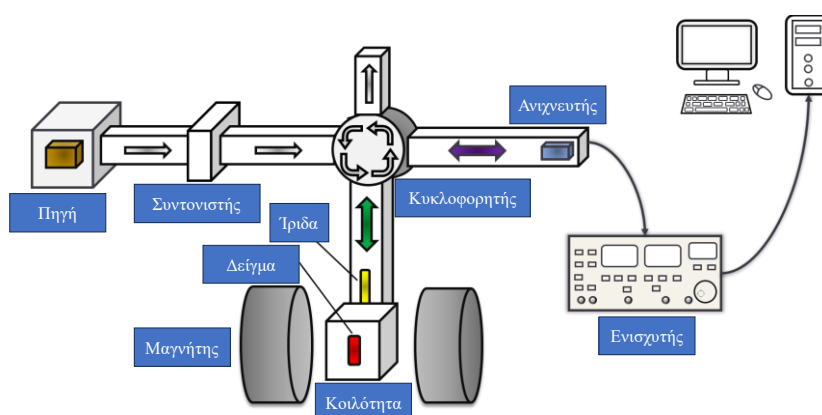
Ο παράγοντας g συνδέεται με ένα σύστημα κύριων αξόνων που συμβολίζονται ως g_x , g_y και g_z . Οι διαφορετικές τιμές του συντελεστή g οδηγούν σε διαφορετικά σχήματα γραμμών σε ένα φάσμα EPR, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 66 [320], [321], [322].



Εικόνα 66: Σχηματική απεικόνιση του παράγοντα g και των αντίστοιχων φασμάτων απορρόφησης και EPR. Ανάλογα με τις τιμές g έχουμε διαφορετικές κατηγορίες ανισοτροπίας. (α) ίσες τιμές g σε 3 κατευθύνσεις οδηγούν σε ισότροπο g , (β) και (γ) μια αξονική κλάση έχει μια συνιστώσα διαφορετική από τις άλλες και (δ) η ρομβική έχει g με διαφορετικές συνιστώσες σε 3 κατευθύνσεις.

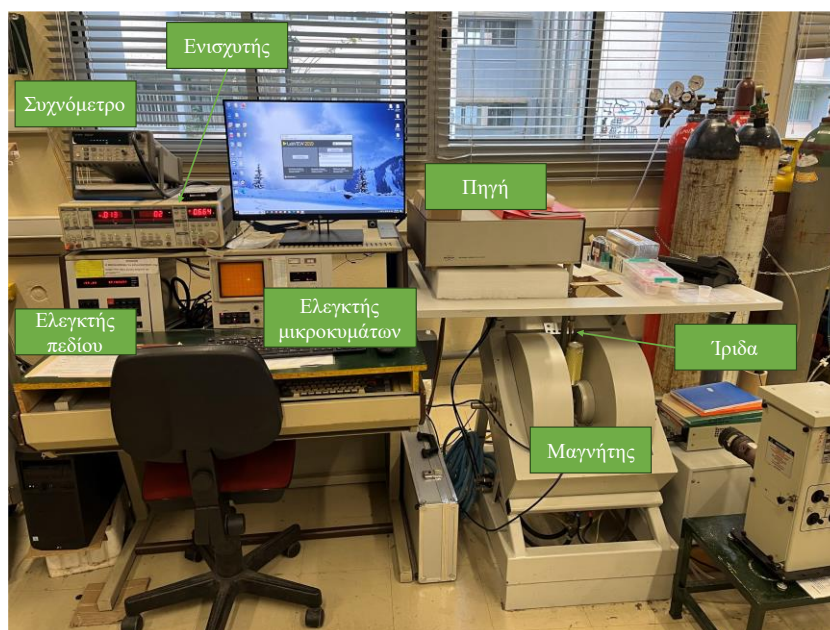
2.3.9.2 Διάταξη φασματοσκοπίας EPR

Τα θεμελιώδη στοιχεία ενός φασματόμετρου EPR περιλαμβάνουν τη γέφυρα μικροκυμάτων και τον μαγνήτη. Η ευρέως χρησιμοποιούμενη γέφυρα μικροκυμάτων, όπως η γέφυρα μικροκυμάτων X-Band που λειτουργεί περίπου στα 9,6 GHz, αποτελεί βασικό στοιχείο. Στη γέφυρα μικροκυμάτων βρίσκονται η πηγή και ο ανιχνευτής και η παραγωγή των μικροκυμάτων στην πηγή (βλέπε Εικόνα 67) και περνώντας τα μέσω ενός μεταβλητού εξασθενητή. Αυτός ο εξασθενητής ρυθμίζει την ακτινοβολία των μικροκυμάτων, επιτρέποντας την ακριβή ρύθμιση της ισχύος των μικροκυμάτων.



Εικόνα 67: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του φασματόμετρου EPR.

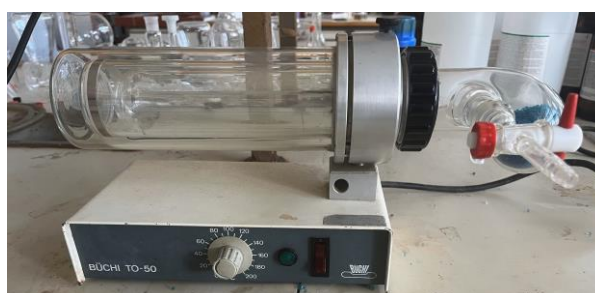
Τα πειράματα EPR πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση φασματογράφου Bruker ER 200D με γέφυρα μικροκυμάτων Bruker X-Band που λειτουργεί στην περιοχή 9-10 GHz. Τα δείγματα για τις μελέτες τοποθετήθηκαν σε σωλήνες χαλαζία των 5 mm, απαερώθηκαν και τοποθετήθηκαν μέσα στο dewar σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K). Η ισχύς των μικροκυμάτων ελεγχόταν με ελεγκτή μικροκυμάτων και το μαγνητικό πεδίο με ελεγκτή πεδίου. Τα φάσματα EPR καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού Lab-View (βλ. Εικόνα 68). Το φασματόμετρο EPR βρίσκεται στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη.



Εικόνα 68: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του φασματομέτρου EPR που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στην συγκεκριμένη διατριβή.

2.3.10 Τρόποι ξήρανσης

Για την ξήρανση των υλικών από οργανικούς διαλύτες ή νερό, χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι, α) χρήση του πιστολιού ξήρανσης (dry pistol) και β) χρήση της λυοφιλοποίηση (freeze dryer). Η μέθοδος του dry pistol, χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες υπό την επίδραση κενού (συνήθως πραγματοποιείται με τη χρήση μιας αντλίας κενού) με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη από τα στερεά υλικά και συλλογή του σε σωματίδια σίλικας. Συνήθως οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι στο εύρος 50-90 °C, βέβαια αυτό εξαρτάται και από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Το μοντέλο dry pistol που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση των υλικών στην συγκεκριμένη διατριβή είναι το Buchi TO-50 (βλ. Εικόνα 69).



Εικόνα 69: Dry pistol, μοντέλο Buchi TO-50 που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση στερεών υλικών της παρούσας διατριβής.

Με την μέθοδο της λυοφιλοποίησης, το δείγμα ψύχεται στους $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ στον θάλαμο του οργάνου, ο οποίος συνδέεται με μια αντλία κενού υψηλής απόδοσης, ο διαλύτης ψύχεται και εξατμίζεται απευθείας, όπου και υγροποιείται έξω από τον θάλαμο σε ένα δοχείο και σε θερμοκρασία δωματίου. Ο λυοφιλοποιητής που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση των υλικών είναι ο Christ-Alpha 1-2LD που απεικονίζεται στην Εικόνα 70.



Εικόνα 70: Λυοφιλοποιητής Christ-Alpha 1-2LD που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση στερεών υλικών στην διατριβή.

Κεφάλαιο 3: Η ιδέα της Χρήσης-Αποθήκευσης-Επαναχρησιμοποίησης (Use-Store-Reuse, USR) στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

3.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, η χρήση μεταλλικών καταλυτικών συστημάτων για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος προς παραγωγή H_2 , είναι τα τελευταία χρόνια είναι κεντρικό ερευνητικό ζήτημα. Η ανάγκη για την εύρεση ενός καταλυτικού συστήματος, το οποίο είναι ικανό για γρήγορη, πλήρη διάσπαση του μυρμηκικού οξέος με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του, είναι αναγκαία, καθώς τα περισσότερα συστήματα που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, αφορούν συστήματα που λειτουργούν συνεχόμενα για πολλά λεπτά ή ακόμη και ώρες, αλλά δεν αφορούν συστήματα που σταματά η καταλυτική διεργασία και ξεκινά ξανά, ύστερα από ηρεμία του συστήματος.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, παρουσιάζουμε ένα καταλυτικό σύστημα Ru που μπορεί να λειτουργήσει για μακρύ χρονικό διάστημα σε ατμοσφαιρικό O_2 , χωρίς καμία προστασία κατά την λειτουργία ή την αποθήκευσή του. Το καταλυτικό σύστημα αποτελείται από ένα σύμπλοκο ρουθηνίου και μιας πολυδοντικής φωσφίνης (Ru/PP3) σε διάλυμα τριγλύμης/νερού/μυρμηκικού οξέος, που είναι μερικώς αποπρωτονιωμένο από μια βάση, υδροξείδιο του καλίου (KOH), η οποία λειτουργεί σαν πρόσθετο. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφερθούμε αναλυτικά στην καταλυτική διεργασία του συστήματος μελετώντας την καταλυτική σου δραστηριότητα και τον μηχανισμό του μέσα από διάφορες φασματοσκοπίες, όπως η φασματοσκοπία ATR, η in situ φασματοσκοπία Raman και η φασματοσκοπία EPR.

3.2 Υλικά και Πειραματικές Μέθοδοι

3.2.1 Υλικά: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τα εξής: ένυδρο τριγλωριούχο άλας του ρουθηνίου $RuCl_3 \cdot x(H_2O)$ με 40-45% περιεκτικότητα σε Ru 98% καθαρότητας, διάλυμα 97,5% μυρμηκικού οξέος με περιεκτικότητα 2,5% σε νερό, τρις(2-(δι-φαινυλο-φωσφίνο)αιθυλο)φωσφίνη 98% καθαρότητας ($P(CH_2CH_2PPh_2)_3$) (PP_3), που αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich. Ο διαλύτης τρι-αιθυλενο-γλυκολ-διμεθυλοαιθέρας (τριγλύμη) καθαρότητας 99% και οι

πελέτες του υδροξειδίου του νατρίου KOH καθαρότητας 90%, αγοράστηκαν από την Merck.

3.2.2 Πειραματικές μέθοδοι (Καταλυτική διεργασία): Η καταλυτική διεργασία που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο κεφάλαιο ακολούθησε την εξής πορεία. Σε μια σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 2 ml διγλύμης ή τριγλύμης ως διαλύτης, 2 mg (9 μmol) από την πρόδρομη ένωση του μετάλλου $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ και 13,4 mg της φωσφίνης PP3, στους 85 °C. Στις περιπτώσεις που προστίθεται ο Lg, η ποσότητά του ήταν 16 mg και αντέδρασε πρώτα με το μέταλλο, πριν την εισαγωγή της PP3. Το μέταλλο με τη PP3 αφέθηκαν να αντιδράσουν για 10 λεπτά, και αυτό ονομάζεται Διάλυμα 1. Στο Διάλυμα 2, που είναι ο κύριος αντιδραστήρας, σε μια σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 8 ml τριγλύμης, 2 ml μυρμηκικού οξέος (48 mmol), 1 ml νερού και 0.55 gr KOH (10 mmol) και αφέθηκαν σε ισορροπία για 20 λεπτά στους 85 °C. Ύστερα, έγινε προσθήκη του Διαλύματος 1 στο Διάλυμα 2 και η κατάλυση ξεκίνησε απευθείας. Στις περιπτώσεις που το ενεργό σύμπλοκο συντεθούνταν στο ίδιο διάλυμα εξαρχής, η ποσότητα του διαλύτη ήταν από την αρχή 10 ml και η προσθήκη των αντιδραστηρίων γινόταν απευθείας εκεί. Η ποσότητα των παραγόμενων αερίων H_2 και CO_2 μετρήθηκε με μια μπουρέτα γεμάτη με νερό, με την παραγωγή αερίων η ποσότητα του νερού μειωνόταν, και μετρώντας την μείωσή της προσδιορίζαμε τον όγκο των παραγόμενων αερίων. Η κατάλυση δεν είχε καθόλου παραγωγή CO, καθώς αυτό ελέγχθηκε με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

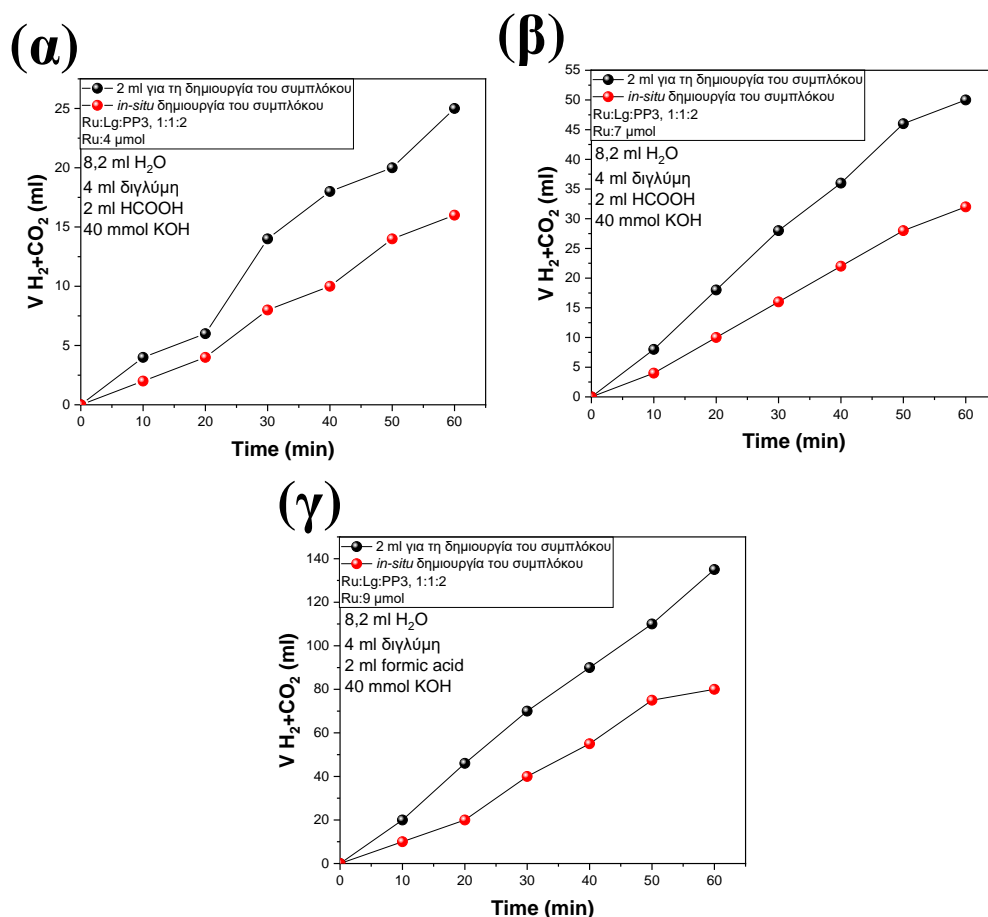
3.3 Αποτελέσματα

3.3.1 Τρόπος λειτουργίας και καταλυτικά δεδομένα

3.3.1.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών: Οι συνθήκες αντίδρασης υιοθετήθηκαν από την δημοσίευση των Beller et al. [323], που χρησιμοποίησε γλύμες σε διάφορες αναλογίες για την αφυδρογόνωση της μεθανόλης και ύστερα του μυρμηκικού, με τη χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών. Η ιδέα για ένα διαφασικό διάλυμα προήλθε από αυτό, καθώς τα συστήματα που μελετάμε στο εργαστήριό μας είναι ευαίσθητα στην παρουσία νερού και δεν λειτουργούν.

3.3.1.2 Ποσότητα του μετάλλου: Στη συνέχεια έγινε βελτιστοποίηση της ποσότητας του μετάλλου που προστίθεται στο καταλυτικό σύστημα. Οι συνθήκες αντίδρασης ήταν ανάλογες με αυτές των Beller et al. [323], δηλαδή, 8,2 ml H_2O , 4 ml διγλύμης, 2 ml μυρμηκικό οξύ και 10 mmol KOH, ενώ η ποσότητα του μετάλλου κυμαίνεται από, 4

μολι έως 9 μολι. Στην Εικόνα 71 παρουσιάζονται τα διαγράμματα παραγωγής αερίων από την διάσπαση του μυρμηκικού οξέος με τις διαφορετικές ποσότητες μετάλλου για 1 ώρα λειτουργίας τους. Η δημιουργία του καταλυτικού συμπλόκου εκτός του αντιδραστήρα απεικονίζεται με μαύρες κουκίδες και η *in-situ* δημιουργία του με κόκκινες κουκίδες. Η ποσότητα των υποκαταστατών Lg και PP3, είναι σε αναλογία [Ru:Lg:PP3], [1:1:2] σε όλα τα πειράματα βελτιστοποίησης της ποσότητας του μετάλλου. Επίσης, στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές TON και η ποσότητα των παραγόμενων αερίων. Λόγω του ότι η ώρα αντίδρασης είναι 60 λεπτά, οι τιμές των TOF (TON/h) είναι ίδια με αυτή των TON, σύμφωνα με τους τύπους στο Κεφάλαιο 2.



Εικόνα 71: Διαγράμματα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος Ru:Lg:PP3. Συνθήκες αντίδρασης: 8,2 ml νερό, 4 ml διγλύμης, 2 ml μυρμηκικό οξύ και 40 mmol KOH. (α) Ru:4 μολι, Lg:4 μολι (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 8 μολι (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). (β) Ru:7 μολι, Lg:7 μολι (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 14 μολι (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). (γ) Ru:9 μολι, Lg:9 μολι (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 18 μολι (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). Οι κόκκινες κουκίδες αντιστοιχούν στην ανάπτυξη του συμπλόκου Ru/Lg/PP3 σε διαφορετικό αντιδραστήρα και ύστερα στην εισαγωγή του στον κύριο αντιδραστήρα, ενώ οι μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν στην *in situ* δημιουργία του συμπλόκου στον κύριο αντιδραστήρα της κατάλυσης.

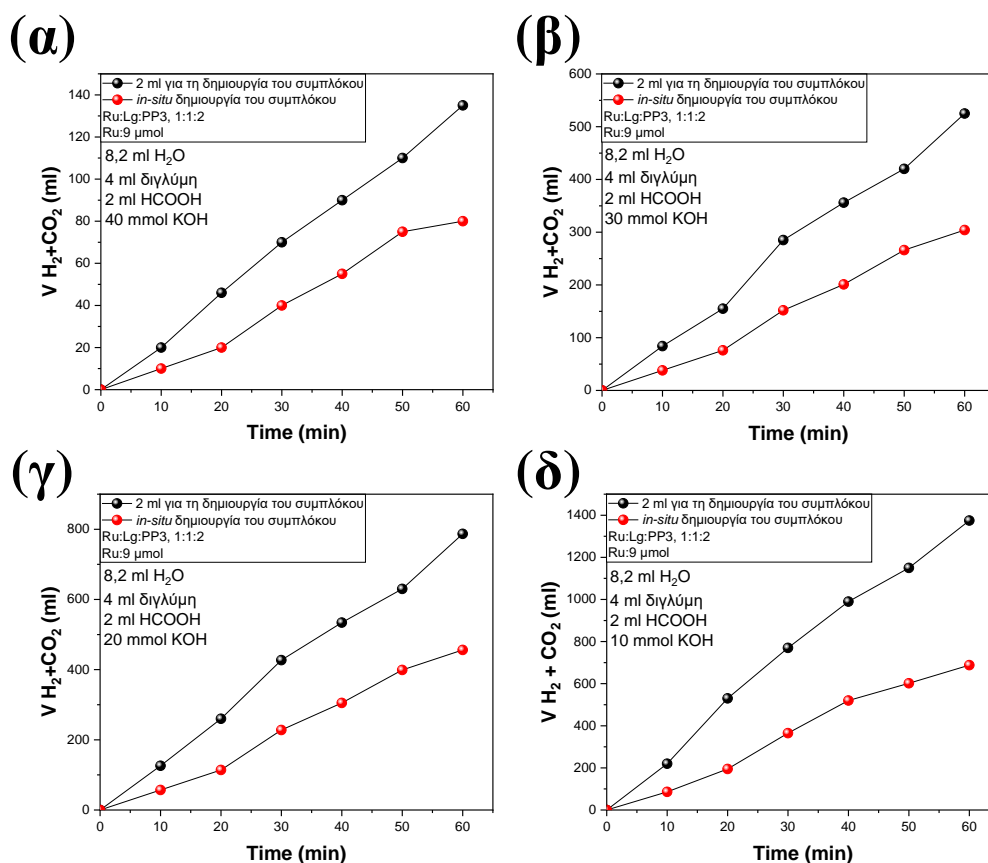
Πίνακας 8: Όγκος παραγόμενων αερίων και οι τιμές TON για τα καταλυτικά συστήματα με διαφορετικές ποσότητες μετάλλου. Οι τιμές με τον * αναφέρονται στην *in situ* δημιουργία του ενεργού συμπλόκου Ru/Lg/PP3 ενώ χωρίς * όταν το ενεργό σύμπλοκο σχηματίστηκε σε άλλον αντιδραστήρα παρουσία μόνο γλύμης και ύστερα προστέθηκε στον κύριο αντιδραστήρα.

Ποσότητα μετάλλου (μmol)	Όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON
4	25	128
	16*	82*
7	50	146
	32*	93*
9	135	307
	80*	182*

Όπως αναμενόταν η αύξηση της ποσότητας του μετάλλου βοηθάει στην αύξηση της καταλυτικής απόδοσης των συστημάτων, έτσι σε όλα τα επόμενα πειράματα χρησιμοποιούνται 9 μmol Ru.

3.3.1.3 Ποσότητα KOH στο διάλυμα: Τέσσερις ποσότητες KOH χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, 40 mmol, 30 mmol, 20 mmol και 10 mmol, καθώς επιδιώκουμε μερική αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος [200], [207].

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε αρχικά ήταν η διγλύμη (δις-(μεθοξυλαιθυλο)αιθέρας) με 8,2 ml νερό, 4 ml διγλύμης, 2 ml μυρμηκικού, 2,2 gr KOH και 9 μmol μετάλλου, με αναλογίες [Ru:Lg:PP3] [1:1:2]. Ο δεύτερος υποκαταστάτης Lg, είναι η βάση του Shiff και PP3 είναι η πολυδοντική φωσφίνη. Επίσης, έγινε και η μελέτη του συστήματος με τη δημιουργία του συμπλόκου σε κάποιον άλλον αντιδραστήρα και στη συνέχεια εισαγωγή του στον κύριο αντιδραστήρα της κατάλυσης, όπως και η *in-situ*. Στην Εικόνα 72, παρουσιάζονται τα καταλυτικά αποτελέσματα για μία ώρα λειτουργίας, με την δημιουργία του συμπλόκου χωριστά (μαύρες κουκίδες) και *in-situ* (κόκκινες κουκίδες). Επίσης, στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι τιμές των TON και η ποσότητα των παραγόμενων αερίων. Λόγω του ότι η ώρα αντίδρασης είναι 1, οι αριθμητικές τιμές των TOF (TON/h) είναι ίδια με αυτή των TON.



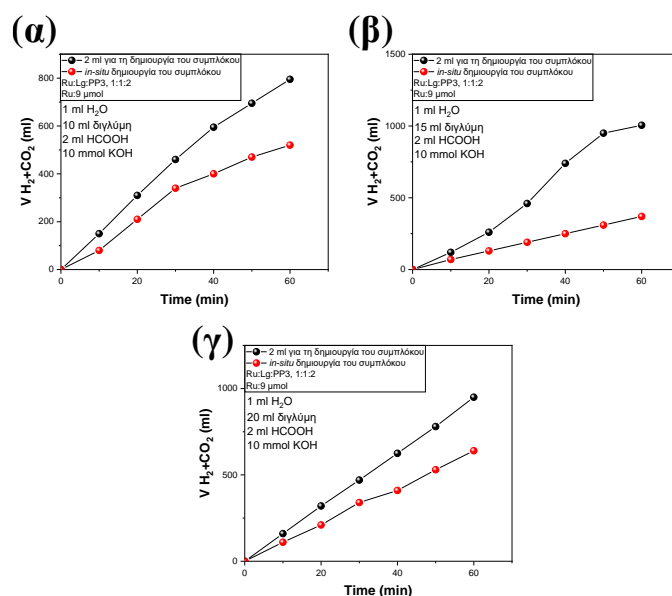
Εικόνα 72: Διαγράμματα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος Ru:Lg:PP3. Συνθήκες αντίδρασης: 8,2 ml νερό, 4 ml διγλύμης, 2 ml μωρμηκικό οξύ, Ru:9 μmol , Lg:9 μmol (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 18 μmol (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). (α) 40 mmol KOH, (β) 30 mmol KOH, (γ) 20 mmol KOH και (δ) 10 mmol KOH. Οι κόκκινες κουκίδες αντιστοιχούν στο σχηματισμό του συμπλόκου Ru/Lg/PP3 σε διαφορετικό αντιδραστήρα και ύστερα στην εισαγωγή του στον κύριο αντιδραστήρα, ενώ οι μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν στην *in-situ* δημιουργία.

Πίνακας 9: Όγκος παραγόμενων αερίων και οι τιμές TON για τα καταλυτικά συστήματα με διαφορετικές ποσότητες KOH. Οι τιμές με τον * αναφέρονται στην *in situ* δημιουργία του ενεργού συμπλόκου Ru/Lg/PP3 ενώ χωρίς * όταν το ενεργό σύμπλοκο σχηματίστηκε αρχικά σε άλλον αντιδραστήρα.

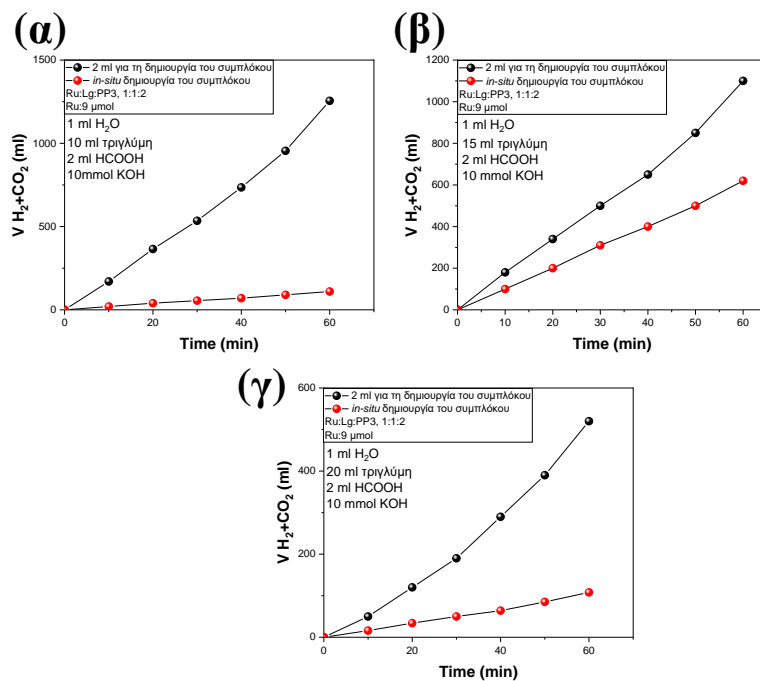
Ποσότητα KOH (mmol)	Όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON
40	135	307
	80*	182*
30	525	1192
	304*	691*
20	787	1788
	456*	1305*
10	1375	3123
	688*	1562*

Συμπερασματικά, βάση των δεδομένων της Εικόνας 72 και του Πίνακα 9, παρατηρείται ότι η χρήση μικρότερης ποσότητας KOH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της κατάλυσης, με την καλύτερη να είναι με χρήση 10 mmol KOH. Επομένως όλες οι αντιδράσεις από δω και στο εξής γίνονται με την χρήση 10 mmol KOH.

3.3.1.4 Επιλογή γλύμης και αναλογία γλύμης/νερού: Αφού βρέθηκε η κατάλληλη ποσότητα του KOH για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος διαλύτης, διγλύμης ή τριγλύμης, καθώς και η σωστή αναλογία οργανικού διαλύτη προς νερό. Η χρήση της διγλύμης οδηγεί σε ένα πιο πολικό σύστημα διαλυτών, ενώ η χρήση της τριγλύμης σε ένα λιγότερο. Δεδομένου ότι το σύστημα δεν μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλη ποσότητα νερού, το νερό μειώθηκε στο ελάχιστο για την διάλυση του KOH, δηλαδή σε 1 ml. Οι ποσότητες του μυρμηκικού (2 ml), του νερού (1 ml) και του KOH (10 mmol) παρέμειναν αμετάβλητες, διατηρώντας τις προηγούμενες βέλτιστες συνθήκες. Ελέγχθηκαν οι ποσότητες των 10, 15 και 20 ml, και για τις δύο γλύμες στις ίδιες αναλογίες με χρόνο αντίδρασης 60 λεπτά.



Εικόνα 73: Διαγράμματα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος Ru:Lg:PP3. Συνθήκες αντίδρασης: 1 ml νερό, 2 ml μυρμηκικό οξύ, 10 mmol KOH, Ru:9 μmol, Lg:9 μmol (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 18 μmol (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). (α) 10 ml διγλύμης, (β) 15 ml διγλύμης, (γ) 20 ml διγλύμης. Οι κόκκινες κουκίδες αντιστοιχούν στην ανάπτυξη του συμπλόκου Ru/Lg/PP3 σε διαφορετικό αντιδραστήρα και ύστερα στην εισαγωγή του στον κύριο αντιδραστήρα, ενώ οι μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν στην in situ δημιουργία του συμπλόκου στον κύριο αντιδραστήρα της κατάλυσης.



Εικόνα 74: Διαγράμματα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος Ru:Lg:PP3. Συνθήκες αντίδρασης: 1 ml νερό, 2 ml μωρμηκικό οξύ, 10 mmol KOH, Ru:9 μmol, Lg:9 μmol (αντίδραση για 10 λεπτά), PP3: 18 μmol (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). (α) 10 ml τριγλύμης, (β) 15 ml τριγλύμης, (γ) 20 ml τριγλύμης. Οι κόκκινες κουκίδες αντιστοιχούν στην ανάπτυξη του συμπλόκου Ru/Lg/PP3 σε διαφορετικό αντιδραστήρα και ύστερα στην εισαγωγή του στον κύριο αντιδραστήρα, ενώ οι μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν στην in situ δημιουργία του συμπλόκου στον κύριο αντιδραστήρα της κατάλυσης.

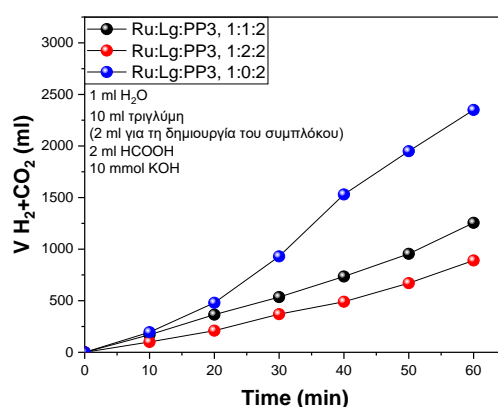
Πίνακας 10: Όγκος παραγόμενων αερίων και οι τιμές TON για τα καταλυτικά συστήματα με διαφορετικές ποσότητες διαλυτών. Οι τιμές με τον * αναφέρονται στην in situ δημιουργία του ενεργού συμπλόκου Ru/Lg/PP3, ενώ χωρίς * όταν το ενεργό σύμπλοκο σχηματίστηκε αρχικά σε άλλον αντιδραστήρα.

	Ποσότητα διαλύτη (ml)					
	Διγλύμη			Τριγλύμη		
	10	15	20	10	15	20
Ποσότητα παραγόμενων αερίων	1005 520*	950 370*	795 640*	1550 750*	1100 620*	520 108*
TON	2283 1181*	2158 841*	1806 1454*	3521 1703*	2499 1408*	1181 245*

Από τα παραπάνω δεδομένα, διαπιστώνουμε ότι η χρήση ενός λιγότερο πολικού διαλύτη, όπως η τριγλύμη, οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση ενώ η χρήση μεγάλης ποσότητας διαλύτη οδηγεί σε μείωση της απόδοσης, με τα 10 ml να είναι η βέλτιστη ποσότητα.

Στη συνέχεια, προχωρήσαμε στην εύρεση της καλύτερης αναλογίας Ru:Lg:PP3, ξεκινώντας με την αλλαγή της ποσότητας του Lg, ενώ κρατήσαμε σταθερή την αναλογία Ru:PP3.

3.3.1.5 Διερεύνηση βέλτιστης αναλογίας Ru:Lg, κρατώντας σταθερό την αναλογία Ru:PP3: Οι αναλογίες Ru:Lg που χρησιμοποιήθηκαν είναι 1:0, 1:1 και 1:2, και στην Εικόνα 75, παρουσιάζεται το διάγραμμα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου και στον Πίνακα 10, ο συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων και οι τιμές TON, για την λειτουργία 1 ώρας.



Εικόνα 75: Διάγραμμα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος Ru:Lg:PP3. Συνθήκες αντίδρασης: 1 ml νερό, 2 ml μωρμηκικό οξύ, 10 mmol KOH, Ru: 9 μmol , PP3: 18 μmol (αντίδραση για άλλα 10 λεπτά). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί σε 9 μmol Lg, το κόκκινο χρώμα σε 18 μmol Lg και το μπλε χρώμα σε μηδενική ποσότητα Lg.

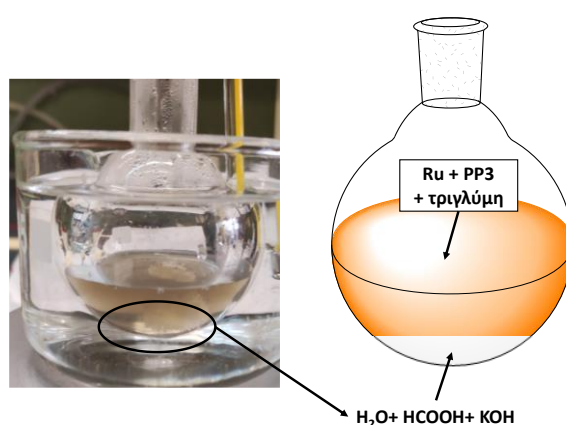
Πίνακας 11: Όγκος παραγόμενων αερίων και οι τιμές TON για τα καταλυτικά συστήματα με διαφορετικές ποσότητες Lg.

Ποσότητα Lg (μmol)	Όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON
0	2350	5339
1	1255	2851
2	890	2022

Από τα δεδομένα της Εικόνας 75 και του Πίνακα 11, το σύστημα αυτό λειτουργεί αρκετά καλύτερα, με σχεδόν διπλάσια απόδοση όταν δεν υπάρχει ο δεύτερος υποκαταστάτης Lg.

3.3.2 Τελικά καταλυτικά δεδομένα: Ύστερα από την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προχωρήσαμε στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με τον *in-situ* σχηματισμό του καταλύτη και φωσφίνης (Ru:PP3) σε διαφορετικές αναλογίες κρατώντας τις βελτιστοποιημένες συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή 1 ml H₂O, 10 ml τριγλύμης, 2 ml μυρμηκικό οξύ και 10 mmol KOH. Το καταλυτικό σύμπλοκο μελετήθηκε σε διάφορες αναλογίες Ru:PP3, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 και 1:5.

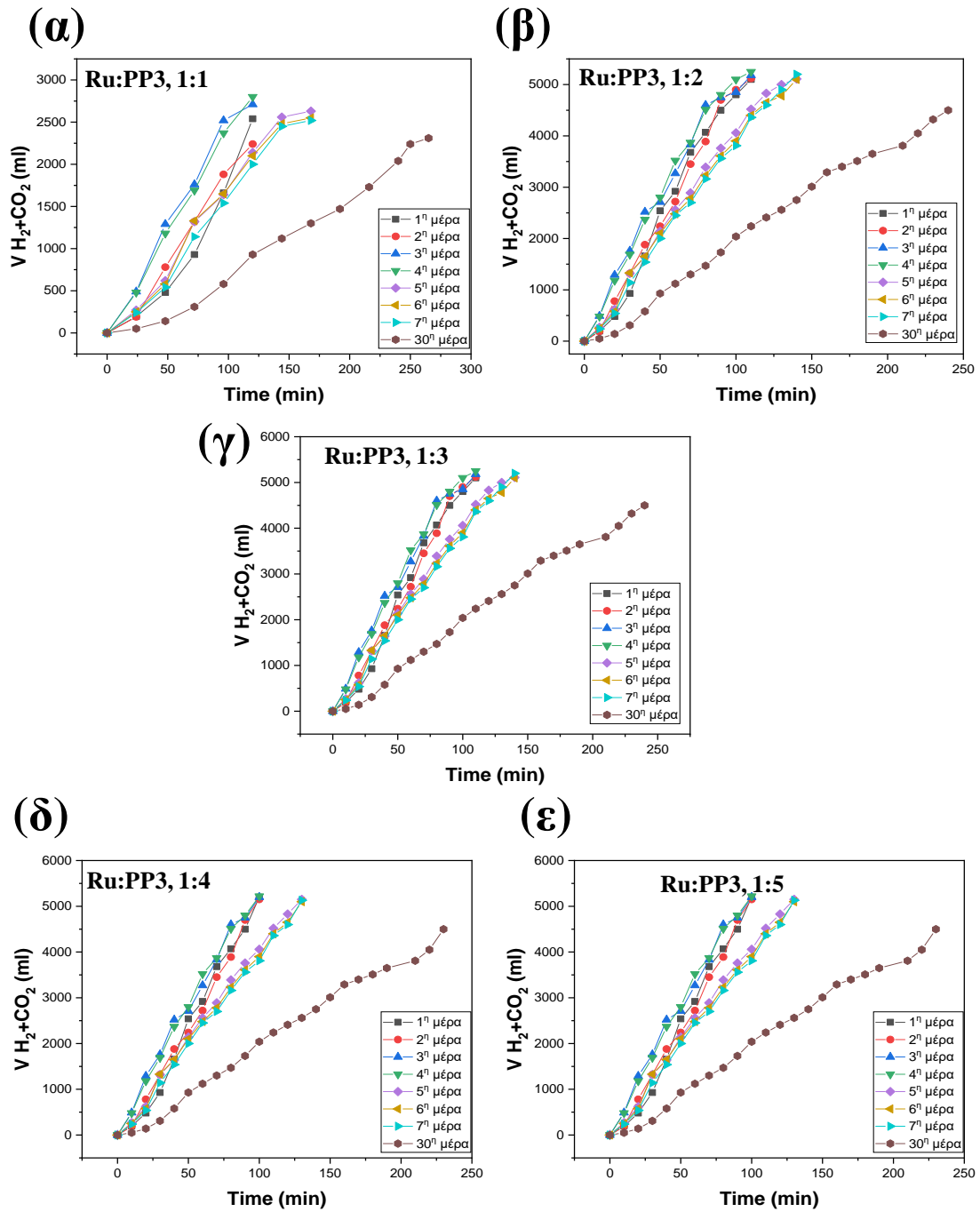
Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο το σύμπλοκο Ru/PP3 χάνει την λειτουργία του παρουσία νερού, αυτό σχηματίζεται και βρίσκεται μόνο στην οργανική φάση του συστήματος, καθώς το σύστημα λόγω της τριγλύμης και του νερού δημιουργεί διφασικό διάλυμα. Στην οργανική φάση βρίσκεται το ενεργό σύμπλοκο Ru/PP3 και στην υδατική φάση βρίσκεται, το μυρμηκικό οξύ/ανιόντα μυρμηκικού και το KOH. Στην Εικόνα 76 παρουσιάζεται το σύμπλοκο Ru/PP3 και που εντοπίζεται κατά την διάρκεια της κατάλυσης καθώς είναι πορτοκαλί χρώματος (η τριγλύμη είναι διάφανη και χρωματίζεται σε πορτοκαλί μετά την εισαγωγή του συμπλόκου, ενώ η υδατική φάση παραμένει άχρωμη).



Εικόνα 76: Εντοπισμός του ενεργού συμπλόκου κατά την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας.

Η κατάλυση αφέθηκε να λειτουργήσει μέχρι 5 προσθήκες μυρμηκικού οξέος, με 1^η και 2^η να νοούνται τα αρχικά 2 ml μυρμηκικού οξέος. Οι επόμενες προσθήκες ήταν 1 ml μετά την παραγωγή περίπου 1,2 Lt αερίων. Μόλις τα καταλυτικά συστήματα κατανάλωναν εντελώς την ποσότητα του μυρμηκικού οξέος και δεν υπήρχε περαιτέρω παραγωγή αερίων, αφαιρούνταν από την θέρμανση και φυλάσσονταν σε ένα ντουλάπι. Στη συνέχεια, την επόμενη μέρα, μόλις η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου έφτανε στους 85 °C, η φιάλη με το καταλυτικό μίγμα εισερχόταν σε αυτό και μετά το πέρασμα 10 λεπτών, 1 ml μυρμηκικού προθέτονταν και αμέσως η κατάλυση ξεκινούσε. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπήρχε περαιτέρω προσθήκη ΚΟΗ. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβανόταν για 7 μέρες λειτουργίας του. Ύστερα το καταλυτικό μίγμα αποθηκεύτηκε ξανά για συνεχόμενες 3 εβδομάδες, δηλαδή συμπληρώθηκε ένας μήνας από την 1^η μέρα λειτουργίας του. Τέλος, την 30^η μέρα, το μίγμα ζεστάθηκε και πάλι στους 85 °C, έγινε η εισαγωγή μυρμηκικού οξέος και η κατάλυση ξεκίνησε και πάλι.

Στην Εικόνα 77, παρουσιάζεται η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για όλες τις χρησιμοποιούμενες αναλογίες Ru:PP3, μέσω διαγράμματος συνολικού όγκου παραγόμενων αερίων vs. του χρόνου, και στους Πίνακες 12 και 13, παρουσιάζονται τα TON, TOF, οι ώρες λειτουργίας ανά ημέρα και η συνολική παραγωγή αερίων σε σχέση με τις προστιθέμενες ποσότητες μυρμηκικού οξέος σε κάθε σύστημα.



Εικόνα 77: Διαγράμματα παραγωγής συνολικού όγκου αερίων σε σχέση με τον χρόνο, (α) Ru:PP3, 1:1, (β) Ru:PP3, 1:2, (γ) Ru:PP3, 1:3, (δ) Ru:PP3, 1:4 και (ε) Ru:PP3, 1:5.

Πίνακας 12: TON και TOF όλων των αναλογιών Ru:PP3 που χρησιμοποιήθηκαν, ανά μέρα λειτουργίας.

Μέρες παραγωγής	Αναλογίες Ru:PP3									
	1:1		1:2		1:3		1:4		1:5	
	TON	TOF (h ⁻¹) (ώρες)	TON	TOF (h ⁻¹) (ώρες)	TON	TOF (h ⁻¹) (ώρες)	TON	TOF (h ⁻¹) (ώρες)	TON	TOF (h ⁻¹) (ώρες)
1 ^η	5.710	2.855 (2)	11.468	6.267 (1,83)	11.468	6266 (1,83)	11.693	7.043 (1,66)	11.918	7.179 (1,66)
2 ^η	5.028	2.514 (2)	11.513	6.291 (1,83)	11.516	6291 (1,83)	11.579	6.977 (1,66)	11.693	7.041 (1,66)
3 ^η	6.096	3.048 (2)	11.648	6.365 (1,83)	11.652	6366 (1,83)	11.693	7.046 (1,66)	10.859	7.191 (1,66)
4 ^η	6.300	3.150 (2)	11.806	6.451 (1,83)	11.811	6452 (1,83)	11.738	7.073 (1,66)	11.965	7.205 (1,66)
5 ^η	5.914	2.080 (2,83)	11.491	4.931 (2,3)	11.493	4982 (2,3)	11.579	5.346 (2,16)	11.693	5.393 (2,16)
6 ^η	5.732	2.016 (2,83)	11.468	4.922 (2,3)	11.470	4972 (2,3)	11.465	5.293 (2,16)	11.579	5.341 (2,16)
7 ^η	5.684	1.992 (2,83)	11.693	5.018 (2,3)	11.698	5072 (2,3)	11.534	5.401 (2,16)	11.579	5.341 (2,16)
30 ^η	5.187	1.136 (4,5)	10.119	2.529 (4)	10.335	2548 (4)	10.557	2.717 (3,83)	10.443	2.682 (3,83)
Συνολικά	45.651	- (20,99)	91.206	- (18,22)	91.443	- (18,22)	91.838	- (16,95)	91.729	- (16,95)

Πίνακας 13: Συνολική ποσότητα μυρμηκικού οξέος που εισάχθηκε και συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων.

Μέρες παραγωγής	Αναλογίες Ru:PP3									
	1:1		1:2		1:3		1:4		1:5	
	HCOOH (ml)	H ₂ +CO ₂ (ml)	HCOOH (ml)	H ₂ +CO ₂ (ml)	HCOOH (ml)	H ₂ +CO ₂ (ml)	HCOOH (ml)	H ₂ +CO ₂ (ml)	HCOOH (ml)	H ₂ +CO ₂ (ml)
1 ^η	3	2.540	5	5.050	5	5.100	5	5200	5	5300
2 ^η	3	2.240	5	5.070	5	5.120	5	5150	5	5250
3 ^η	3	2.710	5	5.130	5	5.180	5	5200	5	5270
4 ^η	3	2.800	5	5.200	5	5.250	5	5220	5	5260
5 ^η	3	2.630	5	5.060	5	5.110	5	5150	5	5170
6 ^η	3	2.550	5	5.050	5	5.100	5	5100	5	5140
7 ^η	3	2.520	5	5.150	5	5.200	5	5130	5	5160
30 ^η	3	2.310	5	4.450	5	4.500	5	4570	5	4600
Συνολικά	24	20.330	40	40.160	40	40.570	40	40.720	40	41.150

Σύμφωνα με τα δεδομένα της Εικόνας 77 και των Πινάκων 12 και 13, όλες οι αναλογίες είχαν υψηλές καταλυτικές αποδόσεις. Κατά την διάρκεια μιας εβδομάδας, κάθε μέρα κατέλυαν τουλάχιστον 5 ml μυρμηκικού οξέος, εκτός της 1:1 αναλογίας, όπου κατέλυε 3 ml. Μετά το πέρας της 4^{ης} μέρας, τα συστήματα έχασαν λίγο από την απόδοσή τους, περίπου της τάξης 15-20%. Ύστερα από 23 μέρες αποθήκευσης, την 30^η μέρα από την αρχή της λειτουργίας των συστημάτων, η απόδοση όλων έπεσε περίπου κατά 30-40%. Παρόλα αυτά σε όλα εισήχθησαν 5 ml μυρμηκικού οξέος, καταναλώνοντας από την αρχή της κατάλυσης συνολικά 40 ml μυρμηκικού οξέος, ενώ στην περίπτωση της 1:1 αναλογίας η συνολική ποσότητα μυρμηκικού οξέος που καταλύθηκε ήταν 24 ml.

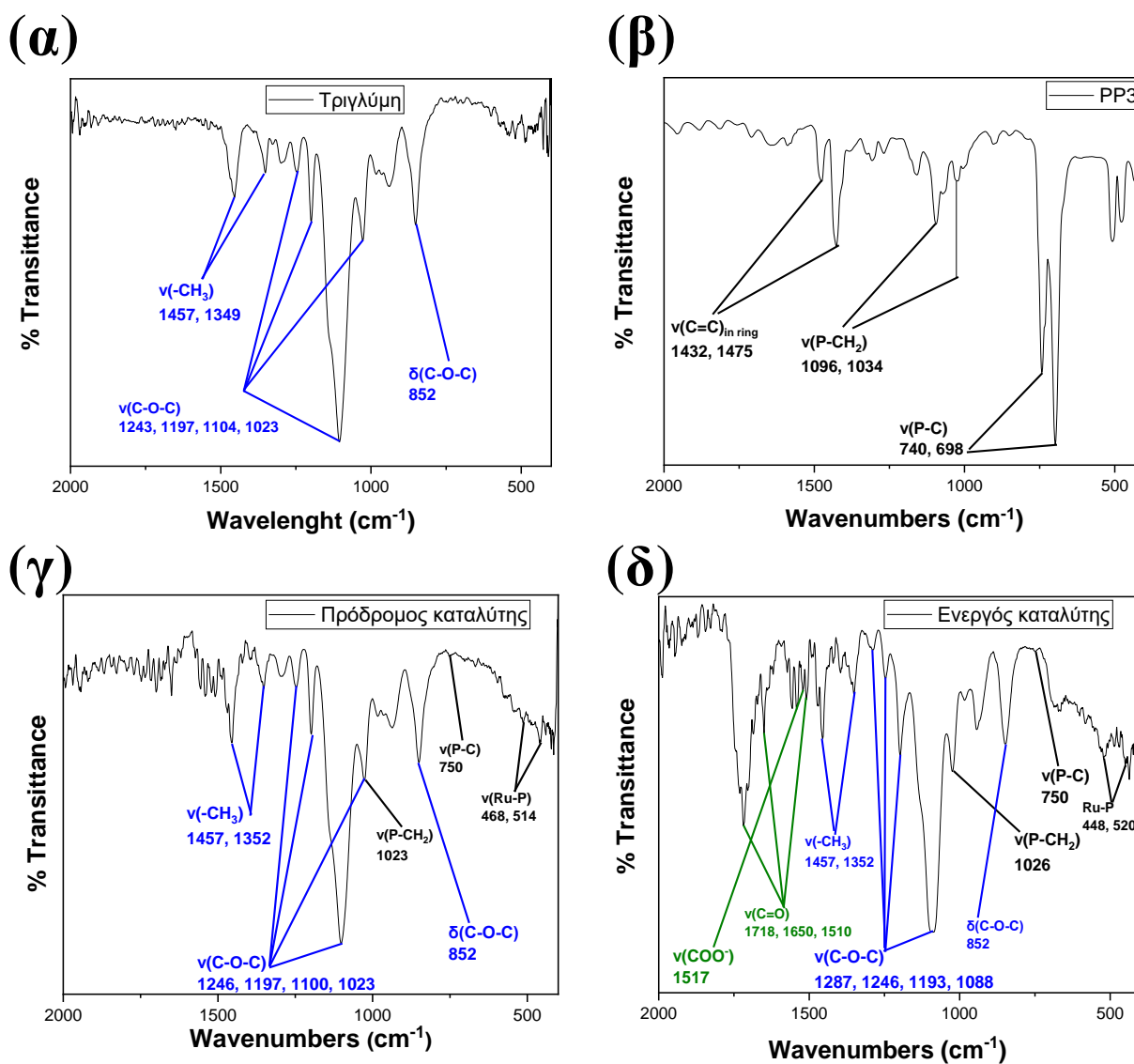
Η σύγκριση για την καλύτερη απόδοση των συστημάτων γίνεται με τις τιμές των TON, και τον συνολικό χρόνο λειτουργίας τους. Η καλύτερη αναλογία Ru:PP3 με τις υψηλότερες τιμές TON, είναι η 1:4 με TON=91.838, όπου ακολουθείται από την 1:5 με TON=91.729, την 1:3 με TON=91.443, την 1:2 με TON=91.206 και τέλος την 1:1 με TON=45.651. Παρατηρείται λοιπόν, με βάση τις τιμές των TON μια αύξηση της καταλυτικής απόδοσης με αύξηση της ποσότητας της PP3. Βέβαια, εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η καλύτερη αναλογία για περαιτέρω διεύρυνση είναι η 1:2, καθώς η τιμή της PP3 είναι αρκετά υψηλή (1 gr κοστίζει περίπου 300 ευρώ, χωρίς φορολόγηση [183]), και η απόδοση της συγκεκριμένης αναλογίας δεν διαφέρει κατά πολύ από την υψηλότερη (1:5 αναλογία), όπου χάνεται περίπου το 10% της συνολικής απόδοσης με την μείωση της ποσότητας της PP3, από την αναλογία 1:5 στην 1:2. Επομένως, η φασματοσκοπική ανάλυση των συστημάτων θα γίνει με βάση την αναλογία 1:2, εφόσον οι αποδόσεις των συστημάτων, 1:3, 1:4 και 1:5 είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Η αναλογία 1:1, έχει την μισή καταλυτική απόδοση, οπότε δεν προτείνεται για φασματοσκοπική ανάλυση.

3.4 In-situ φασματοσκοπική ανάλυση των καταλυτικών συστημάτων

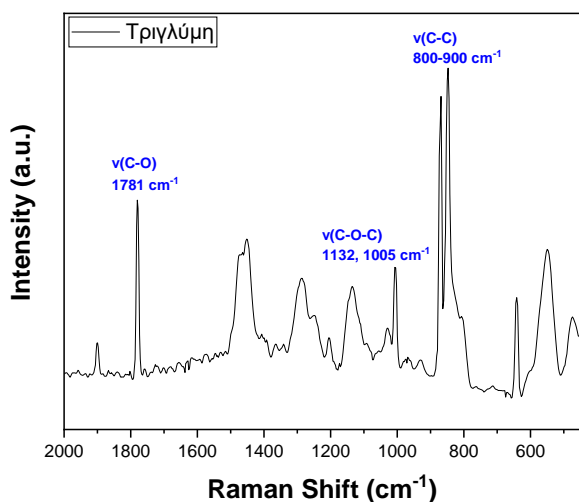
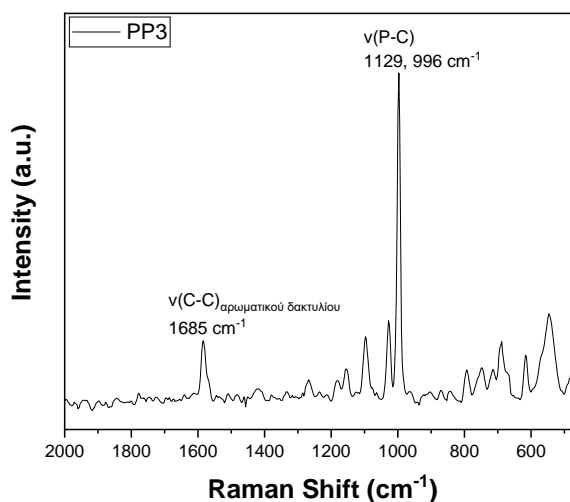
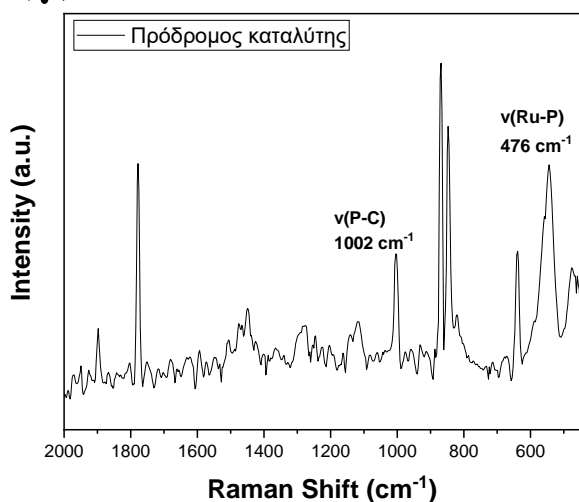
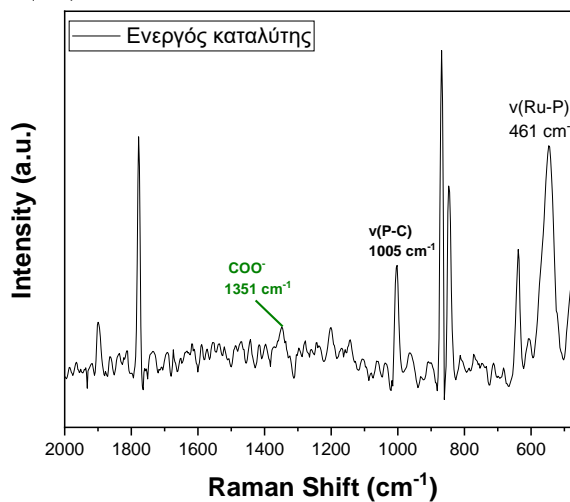
3.4.1 Φασματοσκοπίες ATR και Raman

Μια πιο λεπτομερής μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε *in-situ* με τη χρήση των φασματοσκοπιών ATR, Raman και EPR. Στις Εικόνες 78 και 79, παρουσιάζονται οι φασματοσκοπίες ATR και Raman, (α) για την τριγλύμη, (β) του φωσφινικού υποκαταστάτη PP3, (γ) του συμπλόκου Ru/PP3 στην τριγλύμη πριν την

εισαγωγή του στο κύριο καταλυτικό διάλυμα (πρόδρομος καταλύτης) και (δ) κατά την διάρκεια της πλήρους καταλυτικής αντίδρασης (ύστερα την προσθήκη του πρόδρομου καταλύτη στο καταλυτικό διάλυμα), αντίστοιχα.



Εικόνα 78: Φασματοσκοπία ATR (α) για τον διαλύτη, τριγλύμη, (β) του φωσφινικού υποκαταστάτη PP3, (γ) του πρόδρομου καταλύτη Ru/PP3 πριν την προσθήκη στο κύριο διάλυμα της κατάλυσης και (δ) κατά την διάρκεια της πλήρους καταλυτικής διεργασίας.

(α)**(β)****(γ)****(δ)**

Εικόνα 79: Φασματοσκοπία Raman (α) για τον διαλύτη, τριγλύμη, (β) του φωσφινικού υποκαταστάτη PP3, (γ) του πρόδρομου καταλύτη Ru/PP3 πριν την προσθήκη στο κύριο διάλυμα της κατάλυσης και (δ) κατά την διάρκεια της πλήρους καταλυτικής διεργασίας.

Με μπλε χρώμα παρουσιάζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στην τριγλύμη, αρχικά στο ATR παρουσιάζεται στην Εικόνα 78 (α), με την δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{C-O-C})$ να αποδίδεται στα 852 cm^{-1} , την δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O-C})$ να αποδίδεται στα $1243, 1197, 1104, 1023 \text{ cm}^{-1}$ και την δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(-\text{CH}_3)$ να αποδίδεται στα 1457 και 1349 cm^{-1} . Το φάσμα Raman της τριγλύμης με την φασματοσκοπία, παρουσιάζεται στην Εικόνα 79 (α), και οι κορυφές που εμφανίζονται στα $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, στα 1132 cm^{-1} και 1005 cm^{-1} , και στα 1781 cm^{-1} , αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεως των κορυφών $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-O-C})$ και $\nu(\text{C-O})$, αντίστοιχα. Στην Εικόνα

78 (β) και Εικόνα 78 (β), παρουσιάζονται τα φάσματα ATR και Raman του φωσφινικού υποκαταστάτη, αντίστοιχα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο ATR φάσμα στα 740 cm^{-1} και 698 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $\nu(\text{P-C})$, στα 1096 cm^{-1} και 1034 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $\nu(\text{P-CH}_2)$ και οι κορυφές στα 1432 cm^{-1} και 1475 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $\nu(\text{C=C})$ του αρωματικού δακτυλίου. Όσο για τις κορυφές που εμφανίζονται στο Raman φάσμα της PP3, η παρουσία τους οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{P-C})$ στα 1129 cm^{-1} και 996 cm^{-1} και στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C=C})$ του αρωματικού δακτυλίου στα 1685 cm^{-1} .

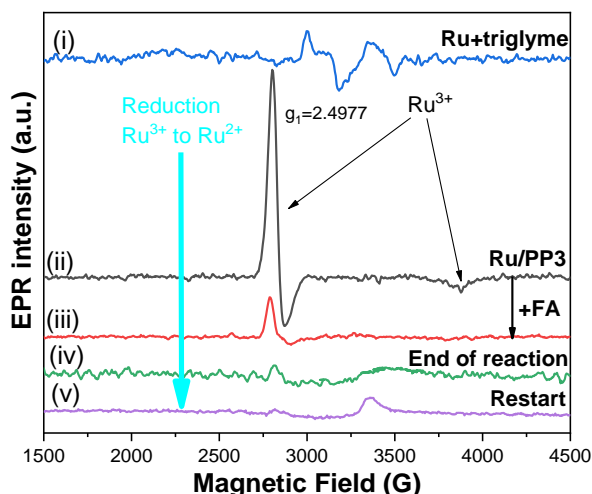
Κατά την δημιουργία του πρόδρομου καταλύτη Ru/PP3 οι κορυφές στα 514 cm^{-1} και 468 cm^{-1} στο ATR στην Εικόνα 78 (γ) αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{Ru-P})$, ενώ η κορυφή στα 740 cm^{-1} της $\nu(\text{P-C})$ (Εικόνα 79 (β)) μετατοπίζεται στα 750 cm^{-1} (Εικόνα 79 (γ)). Στο φάσμα Raman παρουσιάζεται στην Εικόνα 80 (γ), υπάρχει μια μετατόπιση της $\nu(\text{P-C})$ από τα 996 cm^{-1} (Εικόνα 79 (β)) στα 1002 cm^{-1} (Εικόνα 79 (γ)) και η εμφάνιση μιας καινούργιας κορυφής στα 476 cm^{-1} (Εικόνα 79 (γ)) που αποδίδεται στην $\nu(\text{Ru-P})$, πιστοποιώντας την δημιουργία του συμπλόκου Ru/PP3.

Κατά την διάρκεια της κατάλυσης παρατηρείται ο σχηματισμός του ενεργού καταλύτη με την εμφάνιση των κορυφών στα 448 cm^{-1} και 520 cm^{-1} που αποδίδονται στην δόνηση τάσης του $\nu(\text{P-C})$ στο ATR φάσμα στην Εικόνα 78 (δ) και στα 461 cm^{-1} και 1005 cm^{-1} που αποδίδονται στην δόνηση τάσης του $\nu(\text{P-C})$ στο Raman φάσμα, στην Εικόνα 79 (δ).

3.4.2 Φασματοσκοπία EPR

Σύμφωνα με το φάσμα EPR της Εικόνας 80, δεν υπάρχει σήμα στο EPR μόνο με την προσθήκη του $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ στον διαλύτη (Εικόνα 80 (i)), αλλά υπάρχει ένα αξονικό σήμα στο $g_1=2.4977$ ύστερα από την προσθήκη της φωσφίνης μετά από 10 λεπτά αντίδρασης. Το σήμα αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό σήμα Ru στην οξειδωτική κατάσταση +3 και spin $S=1/2$ (Εικόνα 80 (ii)). Μετά την εισαγωγή του πρόδρομου καταλύτη στο υπόλοιπο διάλυμα που περιέχει μυρμηκικό οξύ, H_2O και KOH , το σήμα αρχίζει και μειώνεται υποδεικνύοντας την αναγωγή του Ru^{3+} σε Ru^{2+} κατά την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας (Εικόνα 80 (iii)), και τον πλήρη εξαφανισμό του μετά το τέλος της αντίδρασης και της ολοκληρωτικής κατανάλωσης του μυρμηκικού οξέος (Εικόνα 80 (iv)). Μετά την επαναπροσθήκη μυρμηκικού οξέος, πάλι δεν υπάρχει σήμα

στο φάσμα EPR (Εικόνα 80 (v)), γεγονός που υποδεικνύει ότι το μέταλλο δεν ξαναγυρίζει στην κατάσταση Ru^{3+} και παραμένει στην κατάσταση Ru^{2+} από την στιγμή που ξεκινά η αντίδραση, τόσο κατά την διάρκειά της, όσο και ύστερα από την εισαγωγή νέας ποσότητας μυρμηκικού οξέος.



Εικόνα 80: EPR φάσμα του καταλυτικού συστήματος, (i) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και τριγλύμη, (ii) πρόδρομος καταλύτης Ru/PP3 ύστερα από 10 λεπτά αντίδρασης, (iii) κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, εφόσον έχει εισαχθεί στο μίγμα με το H_2O , μυρμηκικό οξύ και KOH , (iv) στο τέλος της αντίδρασης και (v) ύστερα από την εισαγωγή νέας ποσότητας μυρμηκικού οξέος και επανέναρξη της αντίδρασης.

Επίσης κατά την διάρκεια της αντίδρασης στο φάσμα ATR της Εικόνας 78 (δ), εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στα 1718 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} και 1510 cm^{-1} , που αποδίδονται σε δόνηση τάσης δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$, καθώς επίσης και μια κορυφή στα 1517 cm^{-1} , που υποδηλώνει την ύπαρξη ανιόντων μυρμηκικού οξέος, εφόσον αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{COO}^-)$. Οι κορυφές που αποδίδονται στο μυρμηκικό οξύ και στο ανιόν του, αναγράφονται στο φάσμα της Εικόνας 78 (δ) με πράσινα χρώματα. Αυτές οι κορυφές επίσης σχετίζονται με την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών δομών του μυρμηκικού ανιόντος, $\eta^1\text{-O}_2\text{CH}$ και $\eta^2\text{-O}_2\text{CH}$, όταν έχουν ενταχθεί με στο μέταλλο [200], [324].

Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες που αναφέρονται από τους Stathi et al. [325], Boddien et al. [190] και Sanchez-de-Armas et al. [326], δύο πιθανοί καταλυτικοί κύκλοι θα μπορούσαν να λειτουργούν στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, με τη χρήση ενός ομογενούς μοριακού συμπλόκου. Εν συντομία, ο Κύκλος-1 ξεκινά με ένα ανιόν μυρμηκικού HCOO^- και ύστερα εντάσσεται ένα μόριο μυρμηκικού, ενώ ο

Κύκλος-2 ξεκινά με ένα ανιόν μυρμηκικού HCOO^- και στη συνέχεια προστίθεται άλλο ένα ανιόν, συνολικά δηλαδή δύο ανιόντα μυρμηκικού. Πρέπει να αναφέρουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις η συμμετοχή της μεταφοράς υδριδίου από το υπόστρωμα στο μέταλλο είναι το κρίσιμο βήμα για την έναρξη της καταλυτικής διεργασίας. Οι Leval et al. [327], στην πρόσφατη έρευνά τους, έδειξαν ότι ο Κύκλος-2 ευνοείται λιγότερο θερμοδυναμικά σε σχέση με τον Κύκλο-1. Αυτό έρχεται επίσης και σε πλήρη συμφωνία με άλλες έρευνες, καθώς έδειξαν ότι η ένταξη ενός ανιόντος μυρμηκικού είναι περισσότερο πιθανή και ευνοείται από την ένταξη ενός μορίου μυρμηκικού οξέος [207], [226], [231], [327].

3.5 Συμπεράσματα

Συνοπτικά, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, αναφέραμε για πρώτη φορά την ύπαρξη ενός συστήματος με την ιδέα της Χρήσης-Αποθήκευσης-Επαναχρησιμοποίησης (Use-Store-Reuse, USR), χρησιμοποιώντας ένα μοριακό σύμπλοκο Ru με μια πολυδοντική φωσφίνη (PP3), Ru/PP3. Με την χρήση των φασματοσκοπιών ATR, Raman και EPR, αποδείξαμε ότι το κλειδί για τη USR έννοια, είναι η αναγωγή του μετάλλου στο σύμπλοκο Ru/PP3 από Ru^{3+} σε Ru^{2+} , όπου και παρέμεινε σταθερό καθόλη την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας.

Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα, σε όλες τις Ru:PP3 αναλογίες 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, ήταν ικανό να καταλύσει πλήρως 5 ml μυρμηκικού οξέος ανά ημέρα, εκτός από την 1:1 όπου κατέλυε 3 ml μυρμηκικού καθημερινά, αποθηκεύονταν σε συνθήκες δωματίου χωρίς προστασία και επαναλειτουργούσαν την επομένη χωρίς σημαντική μείωση της καταλυτικής τους απόδοσης. Ύστερα από το πέρασμα μια ολόκληρης εβδομάδας λειτουργίας, αποθηκεύονταν στο ντουλάπι ξανά χωρίς προστασία και επαναχρησιμοποιούνταν ύστερα από 23 μέρες, όπου και εκεί είχαν πολύ καλή απόδοση, καταλύοντας συγκεντρωτικά 40 ml μυρμηκικού οξέος, 24 ml στην περίπτωση της 1:1 αναλογίας, φτάνοντας σε πολύ υψηλές τιμές TON 91.838 (1:4 αναλογία).

Κεφάλαια 4: Χρήση του δυναμικού διαλύματος Eh ως προγνωστικό εργαλείο ενεργότητας των καταλυτών.

4.1 Εισαγωγή

Με βάση την προαναφερθείσα βιβλιογραφία στο Κεφάλαιο 1 της εισαγωγής και τα δικά μας δεδομένα σχετικά με τα πιο αποδοτικά συστήματα της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος με μοριακούς καταλύτες, η παρατήρησή μας είναι ότι οι καταλύτες Ru φαίνεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, να εξαρτώνται ή ακόμη και να απαιτούν συν-καταλύτη, σε αντίθεση με τους καταλύτες Fe, οι οποίοι έχουν πολύ υψηλή απόδοση χωρίς τη χρήση συγκαταλυτών ή προσθέτων. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο η βασική μας υπόθεση ήταν ότι ένα θεμελιώδες καθοριστικό βήμα, όπως π.χ. ο σχηματισμός υδριδίου-μετάλλου, θα μπορούσε να είναι η ιδιότητα που διαφοροποιεί την συμπεριφορά των καταλυτών Ru και Fe.

Πιο αναλυτικά, θα παρουσιάσουμε μια συγκριτική μελέτη των καταλυτών Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg, για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος σε ανθρακικό προπυλένιο (διαλύτης), υπό συνθήκες όπου τα υδρίδια που δημιουργήθηκαν από NaBH₄, προστέθηκαν εξωτερικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις, για να προωθηθεί η δημιουργία των μεταλλικών υδριδίων. Παρακολουθήσαμε επίσης το δυναμικό διαλύματος (Eh) για κάθε καταλύτη κατά την καταλυτική διεργασία. Παράλληλα χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπίες UV-Vis, ¹H NMR και EPR για την παρακολούθηση της καταλυτικής διεργασίας στα συστήματα Ru/PP3/Lg/FA και Fe/PP3/Lg/FA χωρία την χρήση πρόσθετων ή συγκαταλύτη. Η ανάλυση των δεδομένων παρέχει μια ολοκληρωμένη επισκόπηση του ρόλου των υδριδίων στο Ru/PP3/Lg/FA έναντι του Fe/PP3/Lg/FA, επιβεβαιώνοντας την προϋπόθεση του σχηματισμού υδριδίων για την ενεργοποίηση των καταλυτών και την αποτελεσματική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

4.2 Υλικά και Πειραματικές Μέθοδοι

4.2.1 Υλικά: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τα εξής: ένυδρο τριχλωριούχο άλας του ρουθηνίου RuCl₃·x(H₂O) με 40-45% περιεκτικότητα σε Ru και καθαρότητας 98%, ένυδρος τετραφθοροβοριοϋχός σίδηρος Fe(BF₄)₂·xH₂O καθαρότητας 97%, διάλυμα 97,5% μυρμηκικού οξέος με 2,5% νερό, τρις(2-(δι-φαινυλο-φωσφίνο)αιθυλο)φωσφίνη καθαρότητας 98% (P(CH₂CH₂PPh₂)₃) (PP₃), όπου όλα αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich. Το άλας βοροϊδριδίου (NaBH₄),

ο δευτεριωμένος διαλύτης διμέθυλοσουλφοξείδιο (DMSO-d6) και το ανθρακικό προπυλένιο (PC) 98% καθαρότητας, αγοράστηκαν από την Merck. Ο υποκαταστάτης Lg ή αλλιώς η βάση του Schiff, έχει συντεθεί και δημοσιευθεί παλαιότερα από το εργαστήριό μας, και η συνθετική του πορεία αναγράφεται στις Πειραματικές μεθόδους του Κεφαλαίου 3 [200].

4.2.2 Πειραματικές μέθοδοι

4.2.2.1 Καταλυτική διεργασία

Όλες οι καταλυτικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν σε μια γυάλινη σφαιρική φιάλη σε θερμοκρασία 85 ± 2 °C υπό συνεχή ανάδευση. Ένα πείραμα καταλυτικής διεργασίας ακολουθούσε την εξής πορεία, 14.46 μmol $[\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]$ για τα συστήματα του Ru ή 7.5 μmol $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ για τα συστήματα του Fe, διαλύονταν σε 5 ml ανθρακικού προπυλενίου, στη συνέχεια εισάγονταν 34.92 μmol (για τα συστήματα Ru) ή 18 μmol (για τα συστήματα Fe) φωσφίνης $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (PP3), και αφήνονταν να αντιδράσουν για 10 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Στην προηγούμενη εργασία μας, με τα σύστημα δύο υποκαταστατών, δείξαμε ότι τα καταλυτικά συστήματα Ru λειτουργούν καλύτερα με 14 μmol από ότι με 7,5 μmol που λειτουργούν τα συστήματα Fe, οπότε διατηρήθηκε την ίδια ποσότητα μετάλλων και σε αυτή την εργασία [200]. Μετά από 10 λεπτά, γινόταν η εισαγωγή 14.46 μmol (για τα συστήματα Ru) ή 7.5 μmol (για τα συστήματα Ru) του Lg, αφήνονταν για άλλα 10 λεπτά υπό ανάδευση και ύστερα προστίθονταν ποσότητες NaBH_4 , διαλυμένο ήδη σε H_2O , όπου χρειαζόταν. Σε όλα τα καταλυτικά συστήματα η αναλογία [μετάλλου:PP3:Lg] έμεινε σταθερή στα [1:2:1]. Ύστερα από το πέρασμα 10 λεπτών από την εισαγωγή του διαλυμένου NaBH_4 σε H_2O , προστίθονταν 2 ml μυρμηκικού οξέος και η παραγωγή φουσαλίδων ξεκινούσε απευθείας.

Το NaBH_4 που εισαγόταν στα συστήματα είχε ήδη διαλυθεί σε H_2O , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για πλήρη διάλυση και δημιουργία ιόντων H^- και ύστερα προσθέτονταν αμέσως στα καταλυτικά διαλύματα. Ο λόγος για τη διάλυση του NaBH_4 σε H_2O πριν από την προσθήκη του στο καταλυτικό μείγμα είναι ότι το NaBH_4 , ως άλας, δεν μπορεί να διαλυθεί σε οργανικούς διαλύτες όπως το ανθρακικό προπυλένιο ή διαλύεται ελάχιστα. Η μόνη χρήση του NaBH_4 είναι να παρέχουμε περίσσεια ιόντων H^- στο διάλυμα για το σχηματισμό των υδριδίων των μετάλλων, όπως αποδεικνύεται ακολούθως. Η ποσότητα NaBH_4 που χρησιμοποιήθηκε, ήταν χαμηλή, αλλά αρκετή για το σχηματισμό μεταλλικών υδριδίων, με ελάχιστη, δηλαδή πρακτικά μηδενική,

παραγωγή H_2 , πριν από την προσθήκη μυρμηκικού οξέος, και αποφεύγεται πιθανή υδρόλυση του $NaBH_4$ από τους καταλύτες [328], [329], [330], [331], [332]. Οι καταλύτες που παρουσιάζονται στο παρόν Κεφάλαιο καταλύουν μόνο την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος και όχι την υδρόλυση του $NaBH_4$ προς παραγωγή αερίου H_2 . Το αέριο H_2 παράγεται αποκλειστικά από την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Για να το διασφαλίσουμε αυτό, περιμένουμε 10 λεπτά μετά την προσθήκη $NaBH_4$ πριν εισάγουμε το μυρμηκικό οξύ στον αντιδραστήρα. Αυτό επιτρέπει σε οποιαδήποτε περίσσεια H_2 από το $NaBH_4$ να απομακρυνθεί. Ο υπολογισμός των τιμών TON και TOF έγινε εφαρμόζοντας τις εξισώσεις που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2.

4.3 Προετοιμασία δειγμάτων

4.3.1 Φασματοσκοπία UV/Vis: Σε καταλυτικό αντιδραστήρα που περιείχε 5 ml PC στους 85 °C προστέθηκε η πρόδρομη ουσία του μετάλλου $RuCl_3x(H_2O)$ ή $Fe(BF_4)_2x6H_2O$, ύστερα η PP3 και τα αντιδραστήρια αφέθηκαν να αντιδράσουν για 10 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε ο υποκαταστάτης Lg και αφέθηκαν να αντιδράσουν για άλλα 10 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση, σχηματίζοντας τα σύμπλοκα $Ru/PP3/Lg$ ή $Fe/PP3/Lg$, ανάλογα με την πρόδρομη ένωση. Η χρησιμοποιούμενη μοριακή αναλογία [μέταλλο:PP3:Lg] ήταν ίση με [1:2:1] όπως και στα πειράματα κατάλυσης. Ακολούθως, 0,5 ml του προαναφερθέντος διαλύματος Μέταλλο/PP3/Lg αραιώθηκαν σε 2,5 ml PC και μετρήθηκαν στο φασματόμετρο UV/Vis, συζευγμένο με θερμοστάτη στους 85 °C. Τέλος, προστέθηκαν ποσότητες $NaBH_4$ στην κυψελίδα του UV-Vis, σε επιλεγμένες αναλογίες [μέταλλο: $NaBH_4$]=[1:0,5], [1:1], [1:2] ή [1:4]. Περιεχόμενο αντιδραστήρα για τα συστήματα του Ru: 5 ml PC, 14 μmol $RuCl_3x(H_2O)$, 28 μmol PP3, 14 μmol Lg και 2 ml μυρμηκικό οξύ. Περιεχόμενο αντιδραστήρα για το σύστημα του Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol $[Fe(BF_4)_2x6H_2O]$, 14 μmol PP3, 7,5 μmol Lg και 2 ml μυρμηκικό οξύ.

4.3.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας 1H NMR: Για τα πειράματα 1H -NMR, 5 ml $DMSO-d_6$ θερμάνθηκαν στους 85 ± 2 °C στον καταλυτικό αντιδραστήρα και στη συνέχεια προστέθηκαν 14 μmol $[RuCl_3x(H_2O)]$ και 28 μmol PP3, όπου αφέθηκαν να αντιδράσουν για 10 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 14 μmol από τον Lg και αφέθηκαν να αντιδράσουν για επιπλέον 10 λεπτά, υπό συνεχή ανάδευση, για να σχηματιστεί το σύμπλοκο $[Ru/PP3/Lg]$. Στη συνέχεια, 600 μl του μείγματος μεταφέρθηκαν σε ένα σωληνάκι NMR και καταγράφηκε το φάσμα 1H NMR σε

θερμοκρασία δωματίου. Για τη μελέτη της επίδρασης του NaBH_4 , προστέθηκαν ποσότητες του αναγωγικού μέσου στον καταλυτικό αντιδραστήρα σε αναλογία $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]=[1:4]$ και μετά από 5 λεπτά αντίδρασης, 600 μl του διαλύματος αυτού μεταφέρθηκαν σε ένα σωληνάκι NMR και μετρήθηκαν. Επιπλέον, σε ένα δεύτερο σωληνάκι NMR που περιείχε το καταλυτικό μίγμα και το NaBH_4 ακριβώς όπως και ο πρώτος, προστέθηκαν 10 μl μυρμηκικού οξέος, αφέθηκαν να απελευθερωθούν οι σχηματιζόμενες φυσαλίδες αερίων και στη συνέχεια μετρήθηκε. Το πρόγραμμα παλμών ^1H NMR που χρησιμοποιήθηκε περιλάμβανε την καταστολή της κορυφής του νερού στα 3,33 ppm όταν προστέθηκε το υδατικό διάλυμα NaBH_4 . Συνθήκες μέτρησης: πλάτος σάρωσης (SW) 25 ppm, χρόνος λήψης (AQ) 1,64 δευτερόλεπτα, 512 σαρώσεις (scans), χρόνος καθυστέρησης (D1) 1,5 δευτερόλεπτα.

4.3.4 Μετρήσεις φασματοσκοπίας EPR: Η φασματοσκοπία ERP χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της αναγωγής του Ru^{3+} σε Ru^{2+} που είναι και η καταλυτικά ενεργή κατάσταση Ru. Αρχικά παρασκευάστηκε ένα σύμπλοκο $[\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}]$ με την ίδια διαδικασία που περιγράφεται και παραπάνω, για την φασματοσκοπική ανάλυση του UV-Vis. Αρχικά, 200 μl αυτού του διαλύματος $\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}$ μεταφέρθηκαν σε σωλήνα EPR και καταψύχθηκαν αμέσως στους 77 K. Αυτό αποτέλεσε την αναφορά για την κατάσταση Ru^{3+} , καθώς το μέταλλο στο σύμπλοκο $\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}$, απουσία μυρμηκικού οξέος έχει οξειδωτική κατάσταση +3. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στον αντιδραστήρα διάφορες ποσότητες NaBH_4 διαλυμένες σε H_2O , σε διάφορες αναλογίες, δηλαδή $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]=[1:0,5]$, $[1:1]$, $[1:2]$ ή $[1:4]$. Μετά από κάθε προσθήκη NaBH_4 , το μείγμα αφήνονταν να αντιδράσει για 5 λεπτά προς αναγωγή του Ru^{3+} σε Ru^{2+} και στη συνέχεια 200 μl του διαλύματος αυτού μεταφέρθηκαν σε σωληνάκι EPR, καταψύχθηκαν στους 77 K και μετρήθηκαν. Τέλος, στο δείγμα που περιέχει NaBH_4 με την αναλογία $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]=[1:4]$, προστέθηκαν 10 μl μυρμηκικού οξέος. Μετά από 10 λεπτά, 200 μl του διαλύματος αυτού μεταφέρθηκαν σε άλλο σωλήνα EPR, καταψύχθηκαν στους 77 K και μετρήθηκαν.

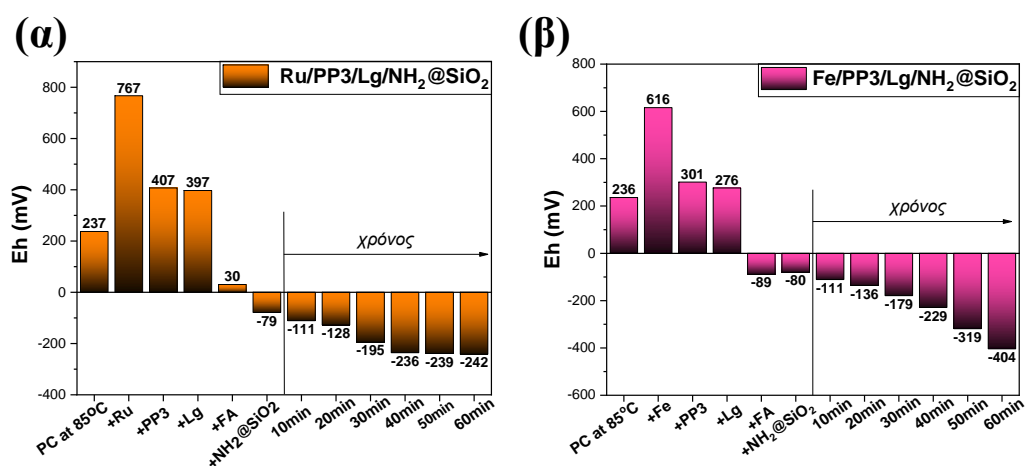
4.3.5 Μετρήσεις Δυναμικού διαλύματος, Eh: Η αντίδραση διεξήχθη σε γυάλινο σωλήνα με ευρύ λαιμό, για να χωρέσει το οξειδοαναγωγικό ηλεκτρόδιο, υπό ανάδευση. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες που υιοθετήθηκαν ήταν αυστηρά παρόμοιες με εκείνες των πειραμάτων κατάλυσης. Η ένδειξη Eh καταγραφόταν συνεχώς, μετά από κάθε προσθήκη αντιδραστηρίου, συμπεριλαμβανομένων των δόσεων του υδατικού διαλύματος NaBH_4 . Ποσότητες

αντιδραστηρίων για τα συστήματα του Ru: 5 ml PC, 14 μmol $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, 28 μmol PP3, 14 μmol Lg και 2 ml μυρμηκικό οξύ. Ποσότητες αντιδραστηρίων για το σύστημα του Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 14 μmol PP3, 7,5 μmol Lg και 2ml μυρμηκικό οξύ.

4.4 Αποτελέσματα

4.4.1 Παρακολούθηση των προφίλ Eh

Αρχικά έγινε η παρακολούθηση του Eh των ήδη γνωστών καταλυτικών συστημάτων $[\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2]$ και $[\text{Fe}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2]$. Στην Εικόνα 81 (α) παρουσιάζεται το Eh που μετρήθηκε για το καταλυτικό σύστημα $[\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2]$, μετά την προσθήκη κάθε αντιδραστηρίου. Ο άξονας X αναφέρεται σε μέτρηση του Eh μετά την προσθήκη κάθε χημικού αντιδραστηρίου και ακολούθως την εξέλιξή του, μετρώντας το κάθε 10 λεπτά κατά τη διάρκεια της κατάλυσης. Ανάλογη διερεύνηση του Eh για το καταλυτικό σύστημα $[\text{Fe}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2]$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 81 (β). Οι τιμές αυτές αναφέρονται απουσία NaBH_4 , επομένως αντιπροσωπεύουν τις τιμές αναφοράς Eh κάθε συστήματος.



Εικόνα 81: Τιμές Eh για τα καταλυτικά συστήματα α) $\text{Ru}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ και β) $\text{Fe}/\text{PP3}/\text{Lg}/\text{NH}_2@\text{SiO}_2$. Καταλυτικές συνθήκες: Σύστημα Ru: 5ml PC, 14 μmol $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, 28 μmol PP3, 14 μmol Lg, 2ml μυρμηκικού οξέος και 100 mg $\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$. Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 14 μmol PP3, 7,5 μmol Lg, 2 ml μυρμηκικού οξέος και 100 mg $\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$. Θερμοκρασία αντίδρασης 85 ± 2 °C.

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 81 (α), για το σύστημα του Ru, δείχνουν ότι ο διαλύτης PC δημιουργεί ένα οξειδωτικό περιβάλλον το οποίο ενισχύεται

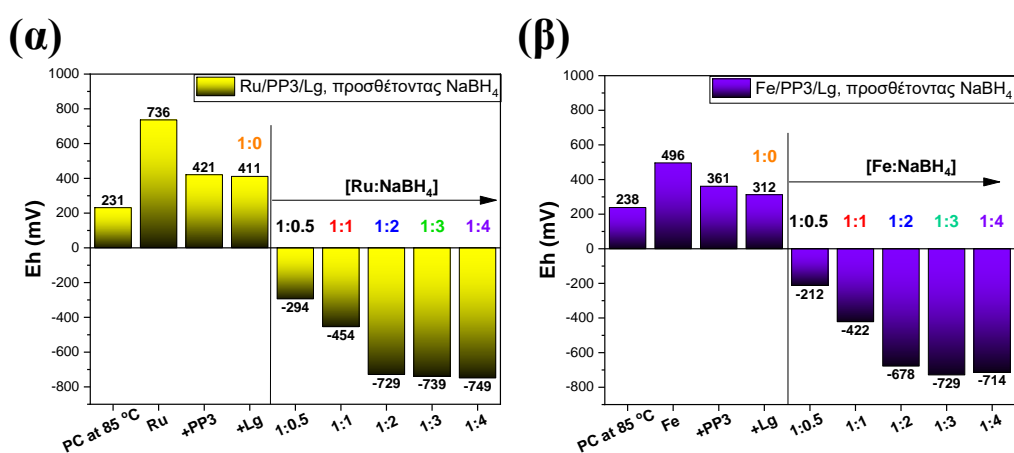
περαιτέρω με την προσθήκη του Ru^{3+} αποκτώντας μια τιμή Eh, +767 mV. Στη συνέχεια, η προσθήκη της PP3 μειώνει γρήγορα την τιμή του Eh στα +407 mV, λόγω του αναγωγικού της χαρακτήρα [207]. Στη συνέχεια, η προσθήκη του δεύτερου υποκαταστάτη, Lg, μειώνει ελαφρώς περαιτέρω την τιμή του Eh στα +397 mV. Αμέσως μετά την προσθήκη του μυρμηκικού οξέος, παρήχθησαν πολύ λίγες φυσαλίδες. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$, μειώνει το Eh στα -79 mV, σημείο κατά το οποίο άρχισαν να παράγονται πολλές φυσαλίδες αερίων H_2 και CO_2 . Η χρήση του $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ ως συγκαταλύτη έρχεται σε συμφωνία με τις προηγούμενες αναφορές μας ότι το καταλυτικό σύστημα Ru τον χρειάζεται για να πυροδοτήσει την καταλυτική αντίδραση [200], [207]. Στη συνέχεια, οι τιμές του Eh παρέμειναν αρνητικές κατά τη διάρκεια της κατάλυσης και έφτασαν στην ελάχιστη τιμή του -236 mV μέσα σε 40 λεπτά, όταν σταμάτησε η καταλυτική αντίδραση.

Οι μετρούμενες τιμές του Eh για το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg, που παρουσιάζονται στην Εικόνα 81 (β), δείχνουν ότι η προσθήκη Fe^{2+} αυξάνει την τιμή του Eh στα +616mV, σε σύγκριση με τα +767mV που παρατηρούνται για το Ru^{3+} . Στη συνέχεια, η PP3 και ο Lg μειώνουν την τιμή του Eh στα +301 mV και +276mV, αντίστοιχα. Η προσθήκη μυρμηκικού οξέος μειώνει αμέσως το Eh στα -89 mV, με έντονο σχηματισμό φυσαλίδων αερίων H_2 και CO_2 . Σε αντίθεση με το σύστημα Ru, το σύστημα Fe ξεκινάει την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος χωρίς να χρειάζεται συγκαταλύτες ή πρόσθετα. Αυτό επιβεβαιώνεται με την επακόλουθη προσθήκη των $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$, που δεν προκάλεσε σημαντική αλλαγή στην τιμή του Eh. Έτσι, τα σωματίδια $\text{H}_2\text{N@SiO}_2$ έχουν ευεργετικό αλλά όχι καθοριστικό ρόλο για την έναρξη της κατάλυσης προς αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με το σύστημα Fe/PP3/Lg.

Εν συνεχεία, στην Εικόνα 81 (β), κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας, το Eh μειώνεται συνεχώς πλησιάζοντας τα -229 mV εντός 40 λεπτών, σημείο που η παραγωγή αερίων από την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος σταματά λόγω της πλήρους διάσπαση του μυρμηκικού οξέος. Αρκετό ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι το Eh μειώθηκε περαιτέρω μετά το τέλος της αντίδρασης στα 40 λεπτά, έτσι, μετά από επιπλέον 20 λεπτά, η τιμή Eh έφτασε στα -404 mV. Η συμπεριφορά του Eh στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg βρίσκεται σε σαφή αντίθεση με εκείνη του καταλυτικού συστήματος Ru/PP3/Lg, όπου δεν υπήρξε περαιτέρω μείωση του Eh μετά το τέλος της καταλυτικής διεργασίας, και το Eh σταθεροποιήθηκε στα -242 mV.

Συμπερασματικά, τα δεδομένα της Εικόνας 81 (α) και (β) σε συνδυασμό με την παραγωγή H_2 κατά την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, δείχνουν ότι α) η παραγωγή H_2 αρχίζει όταν η τιμή του Eh γίνει αρνητική, κάτω από -100 mV, β) στον καταλύτη Ru/PP3/Lg, η μείωση της τιμής του Eh είναι παράλληλη με την παραγωγή H_2 και γ) στον καταλύτη Fe/PP3/Lg η μείωση της τιμής του Eh συνεχίζεται μετά το τέλος της παραγωγής H_2 . Στα παρόντα συστήματα η μείωση του Eh σημαίνει συσσώρευση αναγωγικών παραγόντων κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Δεδομένου ότι τα μέταλλα Ru και Fe δεν αλλάζουν οξειδοαναγωγική κατάσταση κατά την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας, θεωρείται ότι τα υδρίδια που παράγονται κατά τη διάρκεια των καταλυτικών κύκλων είναι η πηγή των παρατηρούμενων αλλαγών στην τιμή του Eh. Για να εξετάσουμε αυτή την υπόθεση, στη συνέχεια μελετήσαμε την επίδραση εξωτερικά προστιθέμενων υδριδίων, πιο συγκεκριμένα $NaBH_4$ διαλυμένο σε H_2O . Στην Εικόνα 82 παρουσιάζονται οι τιμές του Eh κατά την προσθήκη $NaBH_4$ στο σύστημα Ru/PP3/Lg (Εικόνα 82 (α)) και του συστήματος Fe/PP3/Lg (Εικόνα 82 (β)), αντίστοιχα, χωρίς την παρουσία του μυρμηκικού οξέος. Τα δεδομένα των τιμών του Eh της Εικόνας 82 (α), πριν από την προσθήκη του $NaBH_4$ είναι συγκρίσιμα με εκείνα της Εικόνας 81, με διακυμάνσεις της τάξης των ± 10 mV, που είναι εντός των αποδεκτών ορίων, κυρίως λόγω της αρχικής περιεκτικότητας του διαλύτη σε διαλυμένο O_2 .

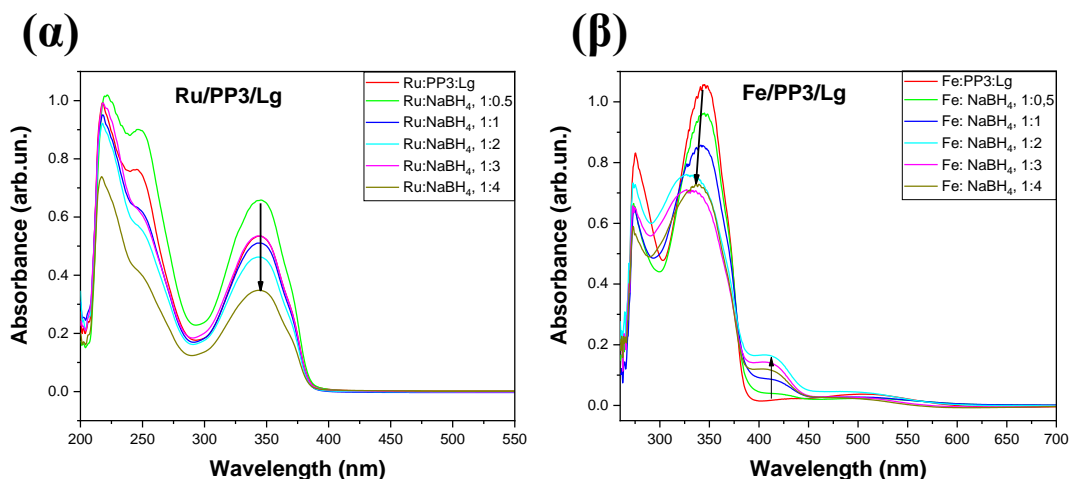


Εικόνα 82: Τιμές του Eh μετά από τιτλοδότηση των καταλυτικών συστημάτων Ru/PP3/Lg (α) και Fe/PP3/Lg (β) με με υδατικό διάλυμα $NaBH_4$. Ο άξονας X δείχνει τις μοριακές αναλογίες [μέταλλο: $NaBH_4$]. Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα Ru: 5 ml PC, 14 μmol $RuCl_3 \cdot (H_2O)_2$, 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85 ± 2 °C.

Η συνεχόμενη προσθήκη του NaBH_4 σε αναλογίες 0,5, 1, 2, 3 και 4 στο σύστημα του Ru (Εικόνα 82 (α)), οδηγεί τις τιμές του Eh σε αρνητικές τιμές -294 mV, -454 mV, -729 mV, -739 και -749 mV, αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στη συγκέντρωση αναγωγικών παραγόντων, των υδριδίων που απελευθερώνονται από το NaBH_4 σύμφωνα με την τυπική χημεία του. Ανάλογη τιτλοδότηση του συστήματος του Fe με NaBH_4 (Εικόνα 82 (β)), παράγει επίσης ιδιαίτερα αναγωγικό περιβάλλον, με τελικό Eh πολύ χαμηλό την τάξης των -714mV, καθώς ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μελέτη των δύο αυτών συστημάτων κατά την διάρκεια της προσθήκης του NaBH_4 , θα αναφερθούμε σε αυτά παρακάτω.

4.4.2 Φασματοσκοπία UV-vis

Οι τιτλοδοτήσεις των καταλυτικών συστημάτων Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg με NaBH_4 , απουσία μυρμηκικού οξέος, διερευνήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία UV-Vis υψηλών θερμοκρασιών, πιο συγκεκριμένα στην θερμοκρασία της αντίδρασης, στους 85 °C. Τα φάσματα για το σύστημα Ru/PP3/Lg και για το σύστημα Fe/PP3/Lg, παρουσιάζονται στην Εικόνα 83, (α) και (β), αντίστοιχα. Η πρώτη έντονη κορυφή στα 220 nm (Εικόνα 83 (α) κόκκινη γραμμή) του φάσματος του συστήματος Ru/PP3/Lg, αποδίδεται σε μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ των υποκαταστατών (Ligand-to-Ligand charge transfer, LLCT) που προέκυψαν πιθανώς από μεταβάσεις ανάμεσα στα τροχιακά $\pi \rightarrow \pi^*$ του υποκαταστάτη PP3 και από μεταβάσεις στα τροχιακά $\pi \rightarrow \pi^*$ του Lg [333], [334], [335], [336]. Ο όμως στα 250 nm αποδίδεται σε μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου μετάλλου-υποκαταστάτη (Metal to ligand charge transfer, MLCT), και πιο συγκεκριμένα των τροχιακών $d \rightarrow \pi^*_{\text{PP3}}$ και $d \rightarrow \pi^*_{\text{Lg}}$, των δύο υποκαταστατών [334]. Ο επόμενος όμως στα 345 nm αντιστοιχεί σε μετάβαση μεταφοράς φορτίου MLCT από το τροχιακό $d\pi \rightarrow \pi^*$ του συμπλόκου Ru^{2+} στο π^* τροχιακό του Lg. Τέλος, ο ασθενής όμως στα 370 nm αναφέρεται επίσης σε μετάβαση MLCT λόγω μεταφοράς φορτίου από τροχιακά του μετάλλου σε τροχιακά των υποκαταστατών [333], [334], [336].



Εικόνα 83: Φάσματα UV-Vis υψηλών θερμοκρασιών ως αποτέλεσμα της τιτροδότησης των καταλυτικών συστημάτων (α) Ru/PP3/Lg και (β) Fe/PP3/Lg, με NaBH₄. Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα Ru: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃(H₂O), 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂·6H₂O, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.

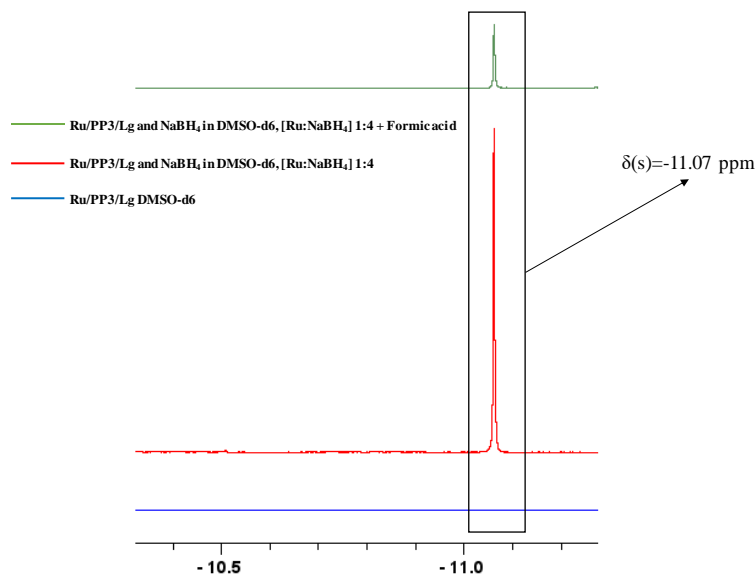
Η προσθήκη NaBH₄ σε μικρές ποσότητες με διάφορες αναλογίες [Ru:NaBH₄] στο καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg, [1:1] (Εικόνα 83 (α) μπλε σκούρα γραμμή), [1:2] (Εικόνα 83 (α) γαλάζια γραμμή), [1:3] (Εικόνα 83 (α) μωβ γραμμή) και [1:4] (Εικόνα 83 (α) λαδί γραμμή) μειώνει πάντα την ένταση όλων των κορυφών, με εκείνες στα 250 nm και 345 nm να επηρεάζονται περισσότερο. Δεδομένου ότι αυτές οι κορυφές αποδίδονται σε μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου του MLCT, η μείωσή τους θα μπορούσε να αποδοθεί σε χαμηλότερη ικανότητα μεταφοράς φορτίου MLCT, λόγω περαιτέρω ένταξης του μετάλλου, που στην συγκεκριμένη περίπτωση, είναι πιθανότατα τα επιπρόσθετα υδρίδια. Είναι αξιοσημείωτο ότι, όταν προστίθεται NaBH₄ με χαμηλή αναλογία [Ru:NaBH₄]=[1:0,5] (Εικόνα 83 (α) πράσινη γραμμή), παρατηρείται αύξηση της έντασης όλων των κορυφών του φάσματος. Αυτό πιθανότατα υποδηλώνει ότι σε αυτή την αναλογία λαμβάνει χώρα μια διαφορετική αναδιάταξη ένταξης του μεταλλικού κέντρου.

Στην Εικόνα 83 (β) η κορυφή με μέγιστο στα 275 nm στο φάσμα του καταλυτικού συστήματος Fe/PP3/Lg αποδίδεται σε μεταβάσεις LLCT που προέρχονται πιθανώς από μεταβάσεις μεταξύ της PP3 και του Lg [333], [334], [337], [338]. Η πιο έντονη κορυφή σε αυτό το φάσμα, που βρίσκεται στα 346 nm, αποδίδεται σε μεταβάσεις MLCT και παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση της έντασής της όταν προστίθεται NaBH₄, (Εικόνα 83 (β) πράσινη γραμμή [Fe:NaBH₄]=[1:0,5], μπλε

σκούρα γραμμή [Fe:NaBH₄]=[1:1], γαλάζια γραμμή [Fe: NaBH₄]=[1:2], μωβ γραμμή [Fe:NaBH₄]=[1:3] και λαδί γραμμή [Fe:NaBH₄]=[1:4]). Η παρατηρούμενη μείωση στην ένταση αυτής της ταινίας, η οποία σχετίζεται άμεσα με τις προστιθέμενες ποσότητες NaBH₄, υποδηλώνει χαμηλότερη ικανότητα μεταφοράς φορτίου MLCT για τον Fe, πιθανώς λόγω αναδιάταξης της σφαίρας ένταξης του μετάλλου με την εισαγωγή νέων υποκαταστατών, που σε αυτή την περίπτωση είναι τα υδρίδια. Παρατηρείται επίσης ότι, κατά την προσθήκη NaBH₄ δημιουργείται μια νέα ζώνη χαμηλής ένταξης στα 412 nm, η οποία παίρνει το μέγιστό της σε αναλογία [Fe:NaBH₄]=[1:2] (Εικόνα 83 (β) γαλάζια γραμμή) και αποδίδεται στο σχηματισμό ειδών μεταλλικών υδριδίων Fe-H [339], [340]. Οι κορυφές στα 412 nm και 516 nm στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg (Εικόνα 83 (β)) αποδίδονται σε είδη του μεταλλικού κέντρου Fe²⁺ και στη μετάβαση MLCT σε PP3 και Lg [341].

4.4.3 Φασματοσκοπία ¹H NMR

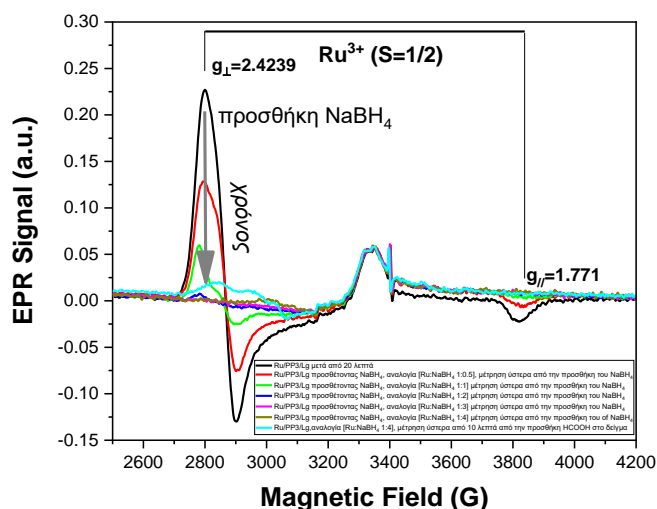
Ο σχηματισμός μεταλλικών υδριδίων στο καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg κατά την προσθήκη NaBH₄ διερευνήθηκε περαιτέρω με φασματοσκοπία ¹H NMR, και το αντίστοιχο φάσμα απεικονίζεται στην Εικόνα 84. Σύμφωνα με την Εικόνα 84, το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου Ru/PP3/Lg (μπλε γραμμή) χωρίς την προσθήκη NaBH₄, δεν παρουσιάζει κάποιο σήμα που να υποδηλώνει την ύπαρξη υδριδίων. Μετά την προσθήκη NaBH₄ σε αναλογία [Ru:NaBH₄]=[1:4] (κόκκινη γραμμή), δημιουργείται αμέσως μια απλή κορυφή στα -11,07 ppm, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό των ειδών Ru-H [342], [343], [344]. Στην συνέχεια, όταν προστέθηκε το μυρμηκικό οξύ (πράσινη γραμμή), η κορυφή αυτή μειώνεται, υποδεικνύοντας την εμπλοκή του στην καταλυτική του αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.



Εικόνα 84: Φάσμα ^1H NMR για το καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg στην περιοχή των υδριδίων χωρίς την προσθήκη NaBH_4 (μπλε γραμμή), ύστερα από την προσθήκη NaBH_4 (κόκκινη γραμμή) και μετά την προσθήκη του μυρμηκικού οξέος (πράσινη γραμμή).

4.4.4 Φασματοσκοπία EPR

Τα δεδομένα από την φασματοσκοπία EPR, που απεικονίζονται στην Εικόνα 85, δείχνουν ένα σήμα χαρακτηριστικό ενός κέντρου Ru^{3+} με αξονική συμμετρία ($g_{\perp}=2,4239$, $g_{\parallel}=1,771$). Με την προσθήκη NaBH_4 , το Ru^{3+} μειώθηκε, υποδεικνύοντας το σχηματισμό διαμαγνητικών ειδών Ru^{2+} [200], [207]. Στο φάσμα της Εικόνας 88, η μαύρη γραμμή αναφέρεται στο σύμπλοκο Ru/PP3/Lg χωρίς την προσθήκη NaBH_4 , η κόκκινη, πράσινη, μπλε, ροζ και λαδί στην προσθήκη NaBH_4 στο σύστημα σταδιακά, με αναλογίες $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]$ [1:0.5], [1:1], [1:2], [1:3] και [1:4], αντίστοιχα. Η πράσινη γραμμή αναφέρεται ύστερα από την προσθήκη του μυρμηκικού οξέος στο σύστημα, περιέχοντας ήδη NaBH_4 με αναλογία $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]$ [1:4]. Λόγω της οξειδωτικής κατάστασης του Fe +2, δεν ήταν δυνατή η μελέτη του συστήματος με την φασματοσκοπία EPR, καθώς ο Fe^{2+} είναι EPR-silent και δεν δίνει κανένα σήμα.



Εικόνα 85: Φάσμα EPR για το σύστημα Ru/PP3/Lg με διαφορετικές αναλογίες [Ru:NaBH₄]. Μαύρη γραμμή χωρίς την προσθήκη NaBH₄, κόκκινη γραμμή ύστερα την προσθήκη NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:0.5], πράσινη γραμμή ύστερα την προσθήκη NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:1], μπλε γραμμή ύστερα την προσθήκη NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:2], ροζ γραμμή ύστερα την προσθήκη NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:3] και λαδί γραμμή ύστερα την προσθήκη NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:4]. Η τελευταία προσθήκη οφείλεται στην προσθήκη μυρμηκικού οξέος στο σύστημα (γαλάζια γραμμή). Συνθήκες πειράματος: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃·x(H₂O), 28 μmol PP3, 14 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης για τη δημιουργία του συμπλόκου 85±2 °C.

4.4.5 Συμπεράσματα από την μελέτη Eh και τις φασματοσκοπίες UV-Vis υψηλών θερμοκρασιών, ¹H NMR και EPR

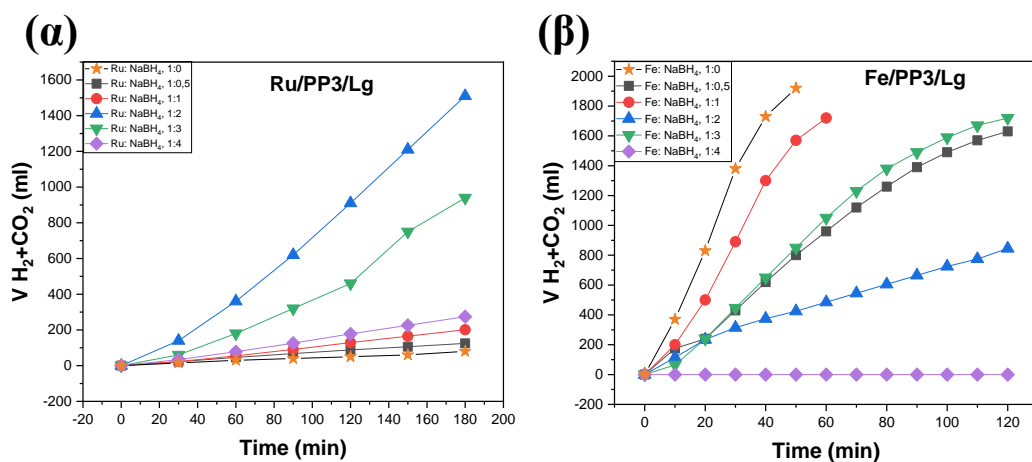
Συνολικά, τα δεδομένα από το Eh και τις φασματοσκοπίες Uv-Vis, ¹H NMR και EPR δείχνουν ότι η προσθήκη του NaBH₄ επηρεάζει τα σύμπλοκα Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg με διακριτό τρόπο. Η προσθήκη του NaBH₄ προωθεί την αναγωγή του Ru³⁺ σε Ru²⁺ που είναι η σταθερή οξειδοαναγωγική κατάσταση και αυτή που συμμετέχει στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Για το σύστημα του Fe, φαίνεται το μέταλλο να έχει +2 οξειδωτική κατάσταση, και αυτή είναι η καταλληλότερη για την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

4.4.6 Παραγωγή H₂ από την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος

Συνεχίζοντας, έγινε ο έλεγχος όλων των αναλογιών [μέταλλο:NaBH₄] και για τα δύο καταλυτικά συστήματα, Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg, που μελετήθηκαν παραπάνω στην παραγωγή H₂ μέσω αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος. Πιο αναλυτικά, στην Εικόνα 86, παρουσιάζονται τα δεδομένα της συνολικής παραγωγής αερίων (H₂ και CO₂) από την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος που καταλύεται από τα συστήματα Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg παρουσία NaBH₄ σε διάφορες αναλογίες [Ru:NaBH₄] ή [Fe:NaBH₄]. Σε όλες τις περιπτώσεις, προηγήθηκε η προσθήκη NaBH₄

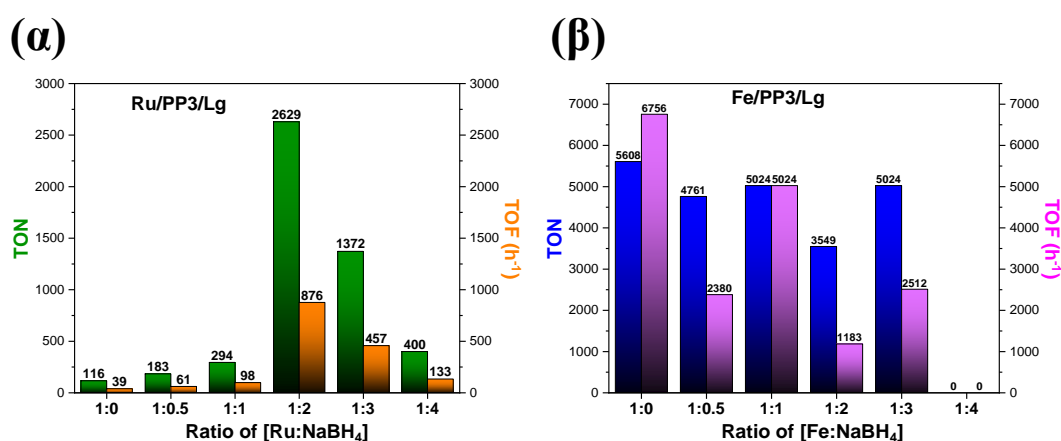
στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη του μυρμηκικού οξέος. Από την Εικόνα 86 (α), το καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg με αναλογίες [Ru:NaBH₄], [1:2] (Εικόνα 86 (α) μπλε) και [1:3] (Εικόνα 86 (α) πράσινο) παρήγαγε 1.600 και 1.000 ml, συνολικά, αερίων με ρυθμό παραγωγής, 10 και 5 ml/min, αντίστοιχα, αποδεικνύοντας ότι τα συστήματα αυτά μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς καμία συν-καταλυτική ποσότητα H₂N@SiO₂ ή συγκαταλύτη γενικά [200], [207]. Από την άλλη πλευρά, οι αναλογίες [Ru:NaBH₄] που αντιστοιχούν σε [1:0], [1:0,5], [1:1] και [1:4] παρείχαν είτε μηδενικό είτε πολύ χαμηλό (<200ml) όγκο αερίων, σε περίπου 3 ώρες αντίδρασης.

Σε αντίθεση με το Ru/PP3/Lg καταλυτικό σύστημα, το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg (Εικόνα 86 (β)) έδειξε την καλύτερη δραστηριότητα χωρίς καμία ποσότητα NaBH₄ παράγοντας, 2.000 ml αερίων H₂ και CO₂ σε 50 λεπτά. Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τα προηγούμενα δεδομένα μας ότι το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg μπορεί επίσης να λειτουργήσει χωρίς τον συγκαταλύτη H₂N@SiO₂ ή κάποιο πρόσθετο. Είναι εντυπωσιακό ότι οποιαδήποτε προσθήκη NaBH₄ μειώνει την παραγωγή αερίων, τείνοντας σε πλήρες μηδενική παραγωγή αερίων όταν χρησιμοποιήθηκε αναλογία [Fe:NaBH₄] ίση με [1:4] (Εικόνα 86 (β) μωβ). Συνολικά, ο σχηματισμός παραγόμενων αερίων H₂ και CO₂ σε σχέση με τη χρησιμοποιούμενη αναλογία [Fe:NaBH₄] ακολουθεί τη σειρά [1:0] > [1:1] >> [1:3] ≥ [1:0,5] >> [1:2] >> [1:4] (Εικόνα 86 (β)).



Εικόνα 86: Όγκος παραγόμενων αερίων H₂ και CO₂ έναντι του χρόνου για τα καταλυτικά συστήματα (α) Ru/PP3/Lg και (β) Fe/PP3/Lg, με διαφορετικές αναλογίες [μέταλλο:NaBH₄]. Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα Ru: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃x(H₂O), 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂x6H₂O, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.

Η δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg παρουσία NaBH_4 για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, σε τιμές TON και TOF, παρουσιάζεται στην Εικόνα 87, όπου αποδεικνύεται σαφώς ο βασικός/πρωταρχικός ρόλος του NaBH_4 για τον καταλύτη Ru/PP3/Lg στην συγκεκριμένη διεργασία. Παρατηρείται ένα μάλλον απότομο βέλτιστο κοντά στο $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]=[1:2]$, το οποίο παρείχε $\text{TON}=2.629$ και $\text{TOF}=876 \text{ h}^{-1}$ (Εικόνα 87 (α)). Σημαντική καταλυτική δραστηριότητα έδειξε επίσης η αναλογία $[\text{Ru}:\text{NaBH}_4]=[1:3]$ με $\text{TON}=1.372$ και $\text{TOF}=457 \text{ h}^{-1}$, η οποία μειώθηκε σημαντικά με περαιτέρω προσθήκη NaBH_4 , δηλαδή $[1:4]$ (Εικόνα 87 (α)).

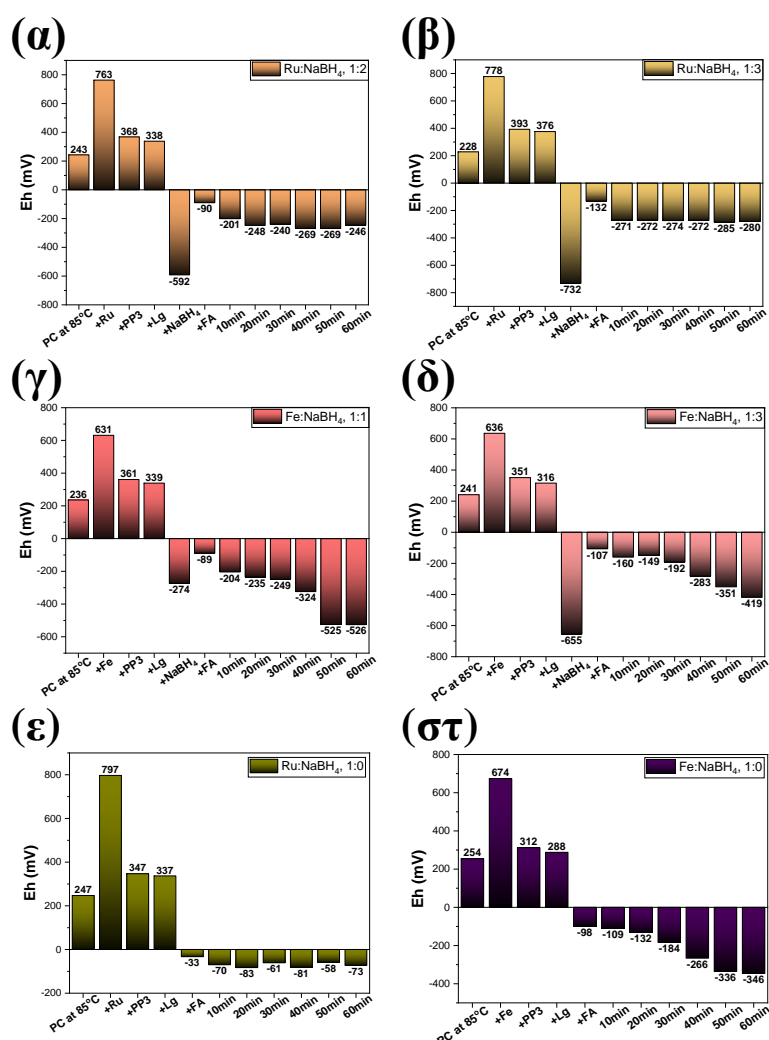


Εικόνα 87: Τιμές TON και TOF για τα καταλυτικά συστήματα (α) Ru/PP3/Lg και (β) Fe/PP3/Lg, με διαφορετικές αναλογίες [μέταλλο: NaBH_4]. Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα Ru: 5 ml PC, 14 μmol $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Από την άλλη, το NaBH_4 δεν ευνοεί την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος στο σύστημα Fe/PP3/Lg (Εικόνα 87 (β)). Προκαλεί μάλλον σοβαρή επιβράδυνση του ρυθμού της αντίδρασης, όπως αντικατοπτρίζεται στις χαμηλότερες τιμές TON και TOF καθώς προστίθεται NaBH_4 στο σύστημα. Το αποτέλεσμα της εκτεταμένης προσθήκης του NaBH_4 στο σύστημα, στην αναλογία $[\text{Fe}:\text{NaBH}_4]$, $[1:4]$ οδηγεί σε πλήρη αναστολή της καταλυτικής διεργασίας, με μηδενικές τιμές TON και TOF (Εικόνα 87 (β)).

4.4.7 Μελέτη του δυναμικού διαλύματος (Eh) κατά την διάρκεια της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος

Η εξέλιξη του δυναμικού του διαλύματος (Eh) κατά την καταλυτική διεργασία για τις καλύτερες αναλογίες [μέταλλο:NaBH₄] παρουσιάζεται στην Εικόνα 88 (α) και (β), δηλαδή για τις αναλογίες [Ru:NaBH₄] ίσο με [1:2] και [1:3], αντίστοιχα. Στην Εικόνα 88 (γ) και (δ) παρουσιάζεται η εξέλιξη του δυναμικού διαλύματος (Eh) για τις αναλογίες του [Fe:NaBH₄] ίσες με [1:1] και [1:3], αντίστοιχα. Για λόγους πληρότητας, τα αντίστοιχα διαγράμματα με [Ru:NaBH₄]=[1:0] και [Fe:NaBH₄]=[1:0] παρουσιάζονται στην Εικόνα 88 (ε) και (στ), αντίστοιχα.



Εικόνα 88: Τιμές του Eh για τα καταλυτικά συστήματα με βάση το Ru και τον Fe. Συστήματα με βάση το Ru με αναλογίες [Ru:NaBH₄], (α) [1:2], (β) [1:3] και (ε) [1:0]. Συστήματα με βάση το Fe με αναλογίες [Fe:NaBH₄], (γ) [1:1], (δ) [1:3] και (στ) [1:0]. Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα του Ru: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃·xH₂O, 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα του Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂·x6H₂O, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.

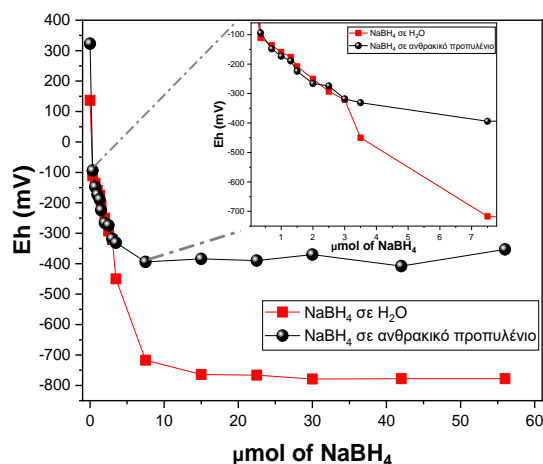
Στα καταλυτικά συστήματα με το σύμπλοκο Ru/PP3/Lg (Εικόνα 88 (α) και (β)), η προσθήκη του NaBH₄ μείωσε δραστικά την τιμή του E_h στα -600 mV έως -700 mV, το οποίο μετατοπίστηκε σε E_h = -100 mV μετά την προσθήκη του μυρμηκικού οξέος, ακολουθούμενο από την άμεση δημιουργία φυσαλίδων H₂ και CO₂. Αυτό συνάδει με την πρόταση ότι ο σχηματισμός αναγωγικού περιβάλλοντος είναι απαραίτητος για την ενεργοποίηση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος από σύμπλοκα. Το ανενεργό σύστημα με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:0] μόλις και μετά βίας έφτασε σε αρνητικές τιμές E_h, όπως φαίνεται από την Εικόνα 88 (ε). Επιπλέον, για τα καταλυτικά συστήματα Ru/PP3/Lg, οι σταθερές τιμές E_h κοντά στα -250 mV, που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της κατάλυσης, θα μπορούσαν να υποδηλώνουν έναν καλό τρόπο λειτουργίας.

Από την άλλη, το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg χωρίς NaBH₄, δηλαδή η αναλογία [Fe:NaBH₄] [1:0] (Εικόνα 88 (στ)) πέτυχε ταχέως αρνητικές τιμές του E_h και πραγματοποίησε σημαντική παραγωγή αερίων H₂ και CO₂. Όταν προστέθηκε NaBH₄, με αναλογία [Fe:NaBH₄] [1:1] (Εικόνα 88 (γ)), το E_h μειώθηκε περαιτέρω, ακολουθούμενο από ελαφρά μείωση των καταλυτικών τιμών των TON και TOF. Η τάση αυτή είναι σαφέστερη όταν χρησιμοποιείται η αναλογία [Fe:NaBH₄] [1:3] (Εικόνα 88 (δ)), δηλαδή περαιτέρω προσθήκη NaBH₄. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι το E_h μειώνεται περαιτέρω, με σταθερό ρυθμό, μετά το τέλος της αντίδρασης και της κατανάλωσης του μυρμηκικού οξέος, δηλαδή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 88 (γ), προσεγγίζοντας μια τελική τιμή E_h στα -526 mV. Έτσι, ως πρακτική καθοδήγηση, μπορούμε να προτείνουμε ότι στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg, κατά τη διάρκεια της κατάλυσης, οι τιμές του E_h στην περιοχή -100 mV έως -200 mV, σηματοδοτούν τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, αφού πιο αρνητικές τιμές E_h, τελικά, οδηγούν σε απενεργοποίηση του εν λόγω καταλύτη Fe.

4.4.8 Διερεύνηση του μηχανισμού διάλυσης του NaBH₄

Για την καλύτερη κατανόηση του ρόλου των υδριδίων στην καταλυτική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις E_h, με σκοπό την άμεση παρακολούθηση των ελεύθερων υδριδίων στο διάλυμα μετά την προσθήκη NaBH₄. Επιπλέον, διερευνήθηκε οποιαδήποτε πιθανή συσχέτιση μεταξύ των υδριδίων και της παρατηρούμενης καταλυτικής ενεργοποίησης. Για το σκοπό αυτό, αρχικά

πραγματοποιήθηκαν πειράματα βαθμονόμησης με την προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων NaBH_4 είτε σε καθαρό νερό είτε στον διαλύτη PC, όπως φαίνεται στην Εικόνα 89.



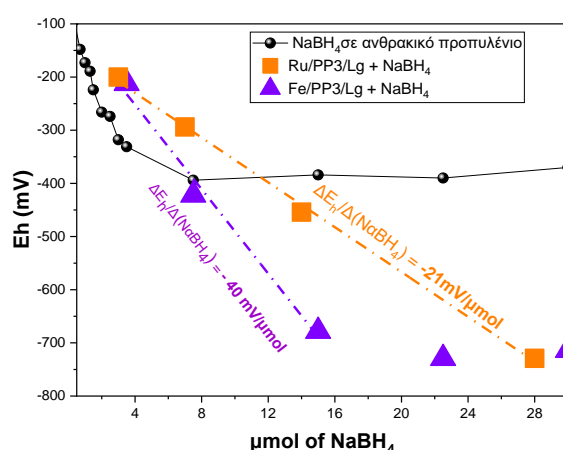
Εικόνα 89: Τιμές Eh σε σχέση με τη συγκέντρωση NaBH_4 , σε H_2O και PC.

Τα δεδομένα του διαγράμματος $Eh=f(\text{NaBH}_4)$ που παρουσιάζονται στην Εικόνα 89 αποκαλύπτουν ένα προφίλ δύο φάσεων. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις $[\text{NaBH}_4]$ (<3 μmol), τόσο στο H_2O όσο και στο PC, παρατηρήθηκε μια γραμμική απόκριση των τιμών του Eh. Τα δεδομένα των τιμών στο H_2O μπορούν να κατανοηθούν και έρχονται σε συμφωνία με τα θεωρητικά, καθώς η ισορροπία του NaBH_4 στο νερό συνάδει με την σχεδόν πλήρη διάσπασή του σε υδρίδια [345]. Στην περίπτωση του PC, το NaBH_4 διαλύθηκε πρώτα σε H_2O και στη συνέχεια προστέθηκε στον διαλύτη, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την κατάλυση. Σημειώνεται ότι σύμφωνα με την αρχική ανάλυση των Simeral και Amey το ανθρακικό προπυλένιο συμπεριφέρεται ως κανονικό πολικό υγρό με ισχυρές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου [346]. Από τα δεδομένα εξάρτησης σε σχέση με τη θερμοκρασία εκτιμούμε ότι η διηλεκτρική σταθερά του PC στους 25 °C είναι ~65, ενώ στους 85 °C ~40, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με αυτές του H_2O , ~78 στους 25 °C και ~60 στους 85 °C. Βέβαια, η δική μας προσέγγιση έχει να κάνει πρώτα με την διάλυσή του σε H_2O προς σχεδόν ολοκληρωτική μετατροπή σε υδρίδια και ύστερα εισαγωγή στο PC.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δικαιολογούν την αποτελεσματική διαλυτοποίηση του υδατικού διαλύματος NaBH_4 σε PC, παράγοντας συγκρίσιμες συγκεντρώσεις

υδριδίων, όπως αντικατοπτρίζεται στις τιμές Eh στην Εικόνα 89, όσον αφορά τις χαμηλές συγκεντρώσεις του NaBH₄. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις NaBH₄, η διαλυτότητά του στο PC είναι χαμηλότερη από ό,τι στο H₂O, σε αναλογία περίπου ανάλογη με τους λόγους διηλεκτρικής σταθεράς. Έτσι, τα δεδομένα Eh δείχνουν ότι στο PC, σε υψηλές συγκεντρώσεις NaBH₄, όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις καταλυτικές δοκιμές αυτού του Κεφαλαίου [$>7 \mu\text{mol NaBH}_4$], η διάλυση του NaBH₄ θα πρέπει να θεωρείται μερική, της τάξης του ~50%.

Παρουσία των καταλυτικών συστημάτων Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg, οι τιμές Eh συναρτήσει της συγκέντρωσης του NaBH₄ παρουσιάζονται στην Εικόνα 90. Από τα δεδομένα της Εικόνας 90 παρατηρούνται τα εξής συμπεράσματα: α) Παρουσία των καταλυτών στο PC, το ίδιο το NaBH₄ παράγει περισσότερες αρνητικές τιμές Eh από ό,τι στο καθαρό PC. Δεδομένου ότι τα δεδομένα που απεικονίζονται στην Εικόνα 90, αντιπροσωπεύουν την ισορροπία μεταξύ των ελεύθερων υδριδίων στο διάλυμα και των μεταλλικών συμπλόκων, οι αρνητικότερες τιμές του Eh υποδηλώνουν μια πιο αποτελεσματική δημιουργία ενός πληθυσμού υδριδίων στο διάλυμα, που προωθείται από την παρουσία των καταλυτών Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg. Επομένως, οι πιο αρνητικές τιμές Eh αντιπροσωπεύουν υψηλότερη συγκέντρωση ελεύθερων υδριδίων στο διάλυμα PC, και β) Το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg φαίνεται να παράγει πιο αρνητικές τιμές Eh, που υποδηλώνουν υψηλότερη συγκέντρωση υδριδίων στο διάλυμα, σε σχέση με το καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg.



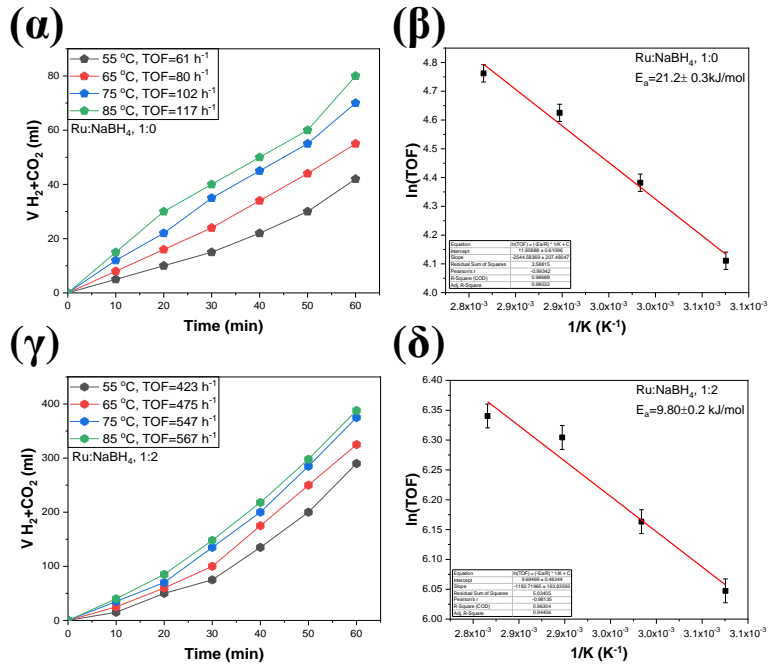
Εικόνα 90: Τιμές Eh έναντι της συγκέντρωσης NaBH₄ σε PC (μαύρη γραμμή), στο σύμπλοκο Ru/PP3/Lg (πορτοκαλί γραμμή) και στο σύμπλοκο Fe/PP3/Lg (μωβ γραμμή). Συνθήκες πειράματος: α) Σύστημα Ru: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃x(H₂O), 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. β) Σύστημα Fe: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂x6H₂O, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.

Στην Εικόνα 90, οι αρχικές κλίσεις του $\Delta E_h/\Delta(\text{NaBH}_4)$ χρησιμεύουν ως ποσοτικοί δείκτες της ισορροπίας ελεύθερων υδριδίων σε κάθε διάλυμα. Για παράδειγμα, τα υψηλότερα ελεύθερα υδρίδια αντικατοπτρίζονται σε μια πιο απότομη κλίση. Σε αυτό το πλαίσιο, η κλίση $\Delta E_h/\Delta(\text{NaBH}_4) = -40 \text{ mV}$ ανά $\mu\text{mol NaBH}_4$ για το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg, είναι διπλάσια από την κλίση $\Delta E_h/\Delta(\text{NaBH}_4) = -21 \text{ mV}$ ανά μmol για το καταλυτικό σύστημα Ru/PP3/Lg. Αυτό δείχνει ότι το καταλυτικό σύμπλοκο Ru/PP3/Lg συγκρατεί πολύ περισσότερα υδρίδια στο διάλυμα, σχεδόν διπλάσια ποσότητα, σε σύγκριση με τον καταλύτη του συστήματος Fe/PP3/Lg.

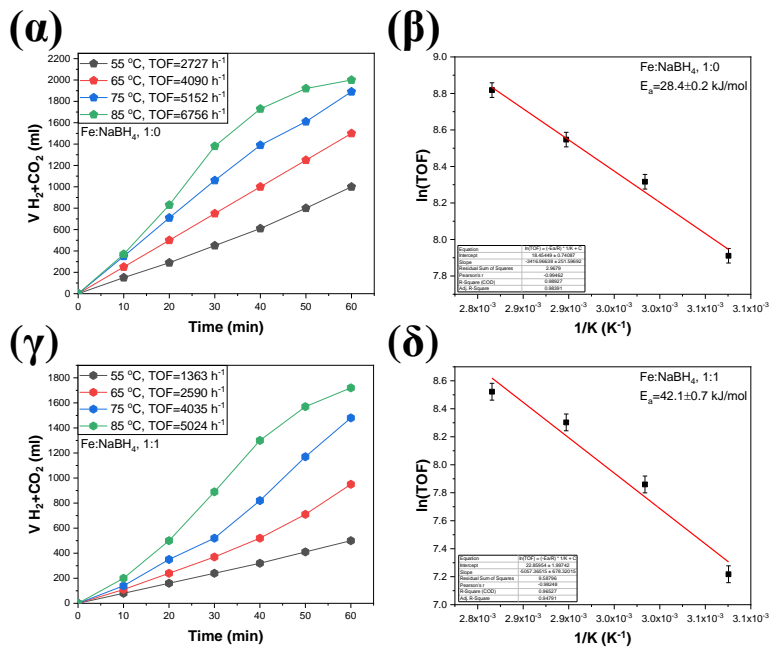
Η ανάλυση αυτή παρέχει μια ποσοτική εικόνα της σχέσης των δύο καταλυτών με τα υδρίδια στο διάλυμα όπου παρουσιάζεται ότι ο καταλύτης του συστήματος Ru/PP3/Lg έχει μεγαλύτερη συνάφεια, σχεδόν διπλάσια, για τα υδρίδια του διαλύματος από τον ομόλογο καταλύτη του συστήματος Fe/PP3/Lg. Η διαπίστωση αυτή ευθυγραμμίζεται με την παρατηρούμενη υψηλή ευαισθησία στην καταλυτική διεργασία του Ru/PP3/Lg στη συγκέντρωση των υδριδίων, όπως φαίνεται στο διάγραμμα TON/TOF, της Εικόνας 87. Αντίθετα, ο καταλύτης του συστήματος Fe/PP3/Lg παρουσιάζει χαμηλή συνάφεια για τα υδρίδια που βρίσκονται στο διάλυμα. Αυτή η διαφορά στη συνάφεια με τα υδρίδια του διαλύματος αντιστοιχεί στην ευαισθησία ή στην ανάγκη του καταλύτη του συστήματος Ru/PP3/Lg να διαθέτει έναν συγκαταλύτη ή κάποιο άλλο πρόσθετο για την προώθηση της τοπικής διαθεσιμότητας υδριδίων σε περίπτωση χαμηλής αφθονίας. Από την άλλη πλευρά, ο καταλύτης του συστήματος Fe/PP3/Lg παρουσιάζει χαμηλή συνάφεια για τα υδρίδια του διαλύματος και έχει μικρή έως καθόλου εξάρτηση από συγκαταλύτες και πρόσθετα.

4.4.9 Θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius

Για την καλύτερη κατανόηση των συστημάτων, προβήκαμε σε θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius, για τα καταλυτικά συστήματα με τις καλύτερες επιδόσεις [Ru:NaBH₄], [1:0], [1:2] και [Fe:NaBH₄], [1:0], [1:1], και τα δεδομένα μας απεικονίζονται στις Εικόνες 91 και 92, αντίστοιχα.



Εικόνα 91: Παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου για το σύστημα Ru/PP3/Lg, (α) αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:0] και (γ) αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:2]. Διαγράμματα Arrhenius για τις αναλογίες (β) [Ru:NaBH₄] [1:0] και (δ) [Ru:NaBH₄] [1:2]. Συνθήκες πειράματος: 5 ml PC, 14 μmol RuCl₃x(H₂O), 28 μmol PP3 και 14 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.



Εικόνα 92: Παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου για το σύστημα Fe/PP3/Lg, (α) αναλογία [Fe:NaBH₄] [1:0] και (γ) αναλογία [Fe:NaBH₄] [1:1]. Διαγράμματα Arrhenius για τις αναλογίες (β) [Fe:NaBH₄] [1:0] και (δ) [Fe:NaBH₄] [1:2]. Συνθήκες πειράματος: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂x6H₂O, 14 μmol PP3 και 7,5 μmol Lg. Θερμοκρασία αντίδρασης 85±2 °C.

Στην περίπτωση των συστημάτων με Ru, η προσθήκη του NaBH₄ μειώνει δραστικά το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, από $E_a = 21,2 \pm 0,3$ kJ/mol απουσία NaBH₄ με αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:0], σε $E_a = 9,8 \pm 0,2$ kJ/mol στην αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:2], όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 91 (β) και (δ), αντίστοιχα. Αυτό δείχνει σαφώς ότι η εισαγωγή των υδριδίων, μέσω του NaBH₄, μειώνει δραστικά το ενεργειακό φράγμα του καθοριστικού βήματος στη καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Όπως συζητήθηκε στη βιβλιογραφία από εμάς [200], [207], [347] και άλλες ερευνητικές ομάδες [348], [349], [350], [351], αλλά και στην πρόσφατη ανασκόπηση από την ερευνητικής μας ομάδα [325], το καθοριστικό στάδιο στον ρυθμό παραγωγής αερίων είναι ο σχηματισμός ενός σταθερού Ru-υδρίδο ενδιάμεσου [352], όπως αποδεικνύεται άμεσα από τα παρόντα δεδομένα της φασματοσκοπίας ¹H NMR. Έτσι, θεωρούμε ότι το NaBH₄ ενισχύει το σχηματισμό αυτού του ενδιάμεσου {Ru-H} και αυτή είναι η θερμοδυναμική βάση της παρατηρούμενης ενίσχυσης της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος.

Συνολικά, τα δεδομένα της συγκεκριμένης μελέτης δείχνουν ότι η εξωτερική προσθήκη υδριδίων, με τη μορφή NaBH₄, σε ένα κατά τα άλλα ανενεργό σύστημα, όπως το Ru/PP3/Lg/FA, μπορεί να ενισχύσει ή και να ενεργοποιήσει την καταλυτική διεργασία, η οποία μπορεί να παραμετροποιηθεί από μια αρνητική τιμή E_h και μια χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη τα παρόντα δεδομένα από την μελέτη Arrhenius και την φασματοσκοπία ¹H NMR, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ενεργοποίηση αυτή από το NaBH₄ οφείλεται στο σχηματισμό αναγωγικού περιβάλλοντος που διευκολύνει το σχηματισμό του καθοριστικού, για το ρυθμό, είδους Ru-H. Αυτό συμφωνεί και με την παρατήρηση της υψηλής ευαισθησίας της καταλυτικής διεργασίας του συστήματος Ru/PP3/Lg στη συγκέντρωση των υδριδίων. Αντίθετα, το καταλυτικό σύστημα Fe/PP3/Lg δεν επωφελείται από τα υδρίδια του διαλύματος, αλλά μάλλον αναστέλλεται η δράση του, και αυτό αποδίδεται σε μια θεμελιώδη αύξηση του φράγματος ενέργειας ενεργοποίησης E_a κατά σχεδόν 180%.

Αυτή η συνάφεια με τα υδρίδια συμπίπτει με την ευαισθησία/ανάγκη του καταλύτη Ru/PP3/Lg για έναν συγκαταλύτη ή πρόσθετο, με σκοπό την προώθηση της διαθεσιμότητας των τοπικών υδριδίων σε περίπτωση χαμηλής αφθονίας. Από την άλλη πλευρά, ο καταλύτης Fe/PP3/Lg φαίνεται να παρουσιάζει χαμηλή ή αρνητική εξάρτηση από τους συγκαταλύτες ή τα πρόσθετα. Βέβαια, οι κβαντομηχανικοί λόγοι αυτής της ιδιαιτερότητας προβλέπεται ότι καθορίζονται από μια λεπτή ισορροπία ηλεκτρονιακών

παραγόντων και παραγόντων ένταξης και θα είχε άμεσο ενδιαφέρον να εκτιμηθεί με θεωρητικούς υπολογισμούς.

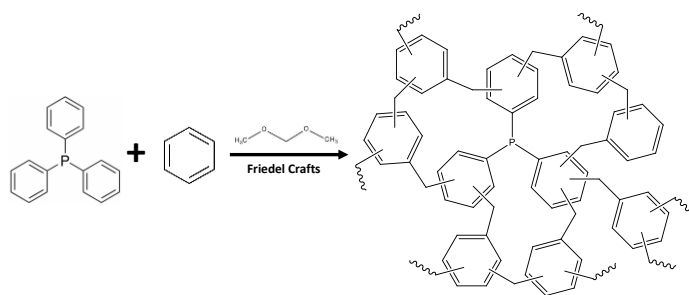
4.5 Συμπεράσματα

Τα υδρίδια στο διάλυμα αποδεικνύονται ως βασικά συστατικά για υψηλή απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος με τους καταλύτες Ru/PP3/Lg και Fe/PP3/Lg. Χρησιμοποιώντας τις τιμές του Eh, ως εργαλείο ανίχνευσης και μελέτης, δείχνουμε ότι τα υδρίδια που παράγονται από το NaBH₄ στο PC, είναι ικανά να ενεργοποιήσουν την καταλυτική διεργασία με καταλύτη το σύστημα Ru/PP3/Lg, ακόμη και χωρίς την παρουσία συγκαταλύτη ή προσθέτου. Στη βέλτιστη αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:2], ο καταλύτης Ru/PP3/Lg πέτυχε τιμές TON=2.629 και TOF=876 h⁻¹ λόγω της μείωσης του φράγματος της ενέργειας ενεργοποίησης από τα 21,2±0,3 kJ/mol (χωρίς την προσθήκη NaBH₄) σε 9,8±0,1 kJ/mol (με την προσθήκη NaBH₄). Στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος Fe/PP3/Lg δεν απαιτείται βοήθεια από υδρίδια του διαλύματος ούτε από συγκαταλύτη ή πρόσθετα, με σκοπό την επίτευξη υψηλής απόδοσης της καταλυτικής διεργασίας. Επιπλέον, τα ελεύθερα υδρίδια του διαλύματος αυξάνουν δραστικά το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, από 28,4±0,2 kJ/mol (χωρίς την προσθήκη NaBH₄) σε 42,1±0,7 kJ/mol (με την προσθήκη NaBH₄). Η παρούσα μεθοδολογία, η οποία βασίζεται στην παρακολούθηση της Eh σε συνδυασμό με την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, μπορεί να προσφέρει ένα νέο και εύκολο στη χρήση, φυσικοχημικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της καταλυτικής διεργασίας, καθώς και για την παραμετροποίηση και την κατανόηση της απόδοσης ανάλογων συστημάτων μοριακής κατάλυσης.

Κεφάλαιο 5: Σύνθεση πολυμερικής φωσφινικής μήτρας και αξιολόγησή της.

5.1 Εισαγωγή

Με σκοπό την αξιοποίηση των ετερογενών καταλυτών στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για επαναχρησιμοποίηση και μεγαλύτερη σταθερότητα, την τελευταία δεκαετία, έγινε εισαγωγή στην βιβλιογραφία, η χρήση πολυμερικών υλικών, με βάση τον φώσφορο. Τα πολυμερή αυτά υλικά αποτελούνται κυρίως από μια φωσφίνη ως την μοναδιαία μονάδα και στη συνέχεια αυτή συνδέεται με ένα γεφυρωτικό μόριο (linker) με δεσμούς στα πλούσια π τροχιακά αρωματικών δακτυλίων. Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να είναι μέρος μορίων όπως το βενζόλιο, τολουόλιο, πυρόλιο, φουράνιο, πυριδίνη κλπ., εντάσσοντας με τον τρόπο αυτό και διαφορετικά άτομα εκτός από τον C και τον P, όπως N και O, διατηρώντας έτσι την αρωματικότητα του πολυμερούς. Η βασική δομή του πολυμερούς παρουσιάζεται στην Εικόνα 96, και αποτελείται από μια φωσφίνη (τριφαινυλοφωσφίνη), βενζόλιο και την διμεθυλοακετάλη φορμαλδεΰδης ως linker μεταξύ της φωσφίνης και των αρωματικών δομών. Για την δημιουργία του πολυμερούς χρησιμοποιείται η αντίδραση Friedel Crafts, με την χρήση άνυδρου $FeCl_3$ ως καταλύτη και ονομάζονται Knitting Aryl Polymers, ή εν συντομία KAPs.



Εικόνα 93: Απεικόνιση της πολυμερικής μήτρας.

Τα υλικά αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλές ομάδες για διάφορους σκοπούς, όπως αυτή των Xu et al., για την καταλυτική διάσπαση της NH_3BH_3 με την χρήση Rh [353], των Li et al., για την απομάκρυνση αρυλογλωριδίων από το νερό με τη χρήση Pd ως μέταλλο για την κατάλυση [354], οι Wang et al., όπου και χρησιμοποίησαν το πολυμερές για την ταχεία απομόνωση αρωματικών ενώσεων από

το νερό, με σχεδόν 100% επιτυχία [355] και οι Zhiping et al., που κατάφεραν την εκλεκτική μετατροπή πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε άλλες, με τη χρήση Pd ως μέταλλο [356].

Μερικά όμως από τα υλικά είναι συντεθειμένα χωρίς την παρουσία της κεντρικής μονάδας, τριφαινυλοφωσφίνη, αλλά περιέχουν μόνο αρωματικές ενώσεις και τον linker, όπως στο παράδειγμα των Li et al., που συνέθεσαν υλικά μόνο με αρωματικές δομές, όπως το βενζόλιο, το διφαινύλιο, 1,3,5,-τριφαινυλοβενζόλιο, τολουόλιο, χλωροβενζόλιο και φαινόλη, με σκοπό την απορρόφηση και αποθήκευση αερίου H₂ [357], οι Jiang et al., με αντικατάσταση του βενζολίου με 1,3,5,-τριφαινυλοβενζόλιο και τολουόλιο, σε συνδυασμό, παρήγαγαν τα πολυμερή υλικά, όπου με τη χρήση Rh ως μέταλλο κατάφεραν την υδροφορμυλίωση ανώτερων ολεφινών με μεγάλη εκλεκτικότητα και αποδοτικότητα [358]. Οι Luo et al., συνέθεσαν ένα πολυμερές με βάση το θειοφαίνιο, πυρόλιο και φουράνιο αντικαθιστώντας το βενζόλιο και τη φωσφίνη, με μεγάλη ικανότητα στην προσρόφηση του CO₂ [359]. Η ομάδα του Hou et. al., ερεύνησαν και συνέθεσαν πολυμερικά υλικά με διαφορετικά αρωματικά μόρια αλλάζοντας τον τρόπο σύνθεσής τους, με σκοπό την μελέτη τους στην απορρόφηση αερίων [360], οι Wu et al., χρησιμοποιώντας δύο πολυμερικές μήτρες, μια με την τριφαινυλοφωσφίνη και την αντικατάσταση του βενζολίου με πυρόλιο και μία με την αντικατάσταση και του βενζολίου και της τριφαινυλοφωσφίνης με πυρόλιο, με σκοπό την προσρόφηση του CO₂ και την αναγωγή του σε καρβοξυλικό οξύ, με τη συνεργιστική δράση σωματιδίων αργύρου [361]. Οι Wang et al., χρησιμοποιώντας το 2,2'-δις(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-βιναφθύλιο αντί για την τριφαινυλοφωσφίνη, το διφαινύλιο και το 1,3,5,-τριφαινυλοβενζόλιο έναντι του βενζολίου και δημιουργώντας δύο καινούρια πολυμερή κατάφεραν την επιτυχή υδρογόνωση του οξικού μεθυλεστέρα σε αποδόσεις άνω των 95% [362]. Τέλος, οι Liu et al., αντικατέστησαν την τριφαινυλοφωσφίνη με βενζόλιο, δημιουργώντας ένα δίκτυο από αρωματικούς δακτυλίου μόνο από βενζόλιο με σκοπό την αποθήκευση θερμικής ενέργειας [363].

Ο σκοπός της επιλογής του συγκεκριμένου πολυμερικού υλικού στα πειράματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου, στοχεύει στην χρήση του στην καταλυτική διεργασία της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος προς αέριο H₂, με την *in situ* δημιουργία του ενεργού καταλύτη με Ru ως μέταλλο και μιας βάσης του Schiff, που φέρει άτομα

N και O στο μόριό της, δημιουργώντας ένα ετερογενές σύστημα με δύο υποκαταστάτες, ικανό για την πραγματοποίηση της καταλυτικής διεργασίας.

5.2 Υλικά και πειραματικές μέθοδοι

5.2.1 Υλικά: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, πιο συγκεκριμένα για την συνθετική πορεία, άνυδρος τριχλωριούχος σίδηρος (anhydrous FeCl_3), άνυδρο βενζόλιο (benzene) καθαρότητας 99,8%, τριφαινυλοφωσφίνη (triphenylphosphine) καθαρότητας 95%, διμεθυλοακετάλη φορμαλδεΐδης (formaldehyde dimethyl acetal) 99% καθαρότητας και 1,2-διχλωροαιθάνιο (1,2-dichloroethane) καθαρότητας 99% αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich. Για την καταλυτική διεργασία, ένυδρο τριχλωριούχο άλας του ρουθηνίου $\text{RuCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ με περιεκτικότητα 40-45% σε Ru και 98% καθαρότητας, ένυδρος τετραφθοροβορίουχος σίδηρος $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καθαρότητας 97%, διάλυμα 97,5% μυρμηκικού οξέος με 2,5% νερό, αγοράστηκαν και αυτά από την Sigma Aldrich. Ο υποκαταστάτης Lg ή αλλιώς η βάση του Schiff, έχει συντεθεί και δημοσιευθεί παλαιότερα από το εργαστήριό μας, και η συνθετική του πορεία αναγράφεται στις Πειραματικές μεθόδους του Κεφαλαίου 5.

5.2.2 Πειραματικές μέθοδοι

5.2.2.1 Συνθετική πορεία: Η συνθετική πορεία του πολυμερούς έλαβε μέρος ως εξής, σε μια σφαιρική των 200 ml, προστέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση, 20 ml 1,2-διχλωρομεθάνιο, 1.56 g (0.02 mol) βενζόλιο, 5.25 g (0.02 mol) τριφαινυλοφωσφίνη και 4.56 g (0.06 mol) διμεθυλοακετάλη φορμαλδεΐδης. Τα παραπάνω αφέθηκαν να διαλυθούν πλήρως στον διαλύτη, ύστερα η θερμοκρασία ανέβηκε στους 45 °C και 9,75g (0,06 mol) άνυδρου FeCl_3 προστέθηκαν στο διάλυμα και αφέθηκαν για 5 ώρες να αντιδράσουν, με σκοπό την δημιουργία του αρχικού πολυμερικού δικτύου. Μετά από 5 ώρες, η θερμοκρασία ανέβηκε στους 60 °C και αφέθηκαν υπό ανάδευση υπό reflux για άλλες 67 ώρες. Ακολούθως, το υλικό μεταφέρθηκε σε συσκευή Soxhlet και πλύθηκε με μεθανόλη για την αφαίρεση του σιδήρου. Η συγκεκριμένη διαδικασία διήρκησε 48 ώρες, με συχνή αλλαγή του διαλύματος της μεθανόλης. Τέλος, το στερεό υλικό ξηράθηκε υπό κενό στους 60 °C για 24 ώρες με τη χρήση του dry pistol ή με τη χρήση λιοφυλλοποιητή στους -56 °C υπό κενό.

5.2.2.2 Διαδικασία καταλυτικής διεργασίας: Σε μια σφαιρική φιάλη των 50 ml, προστέθηκαν 5 ml του διαλύτη (ανθρακικό προπυλένιο) και η θερμοκρασία αφέθηκε να φτάσει στους 85 °C. Στη συνέχεια προστέθηκαν 3mg (14μmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ μαζί με

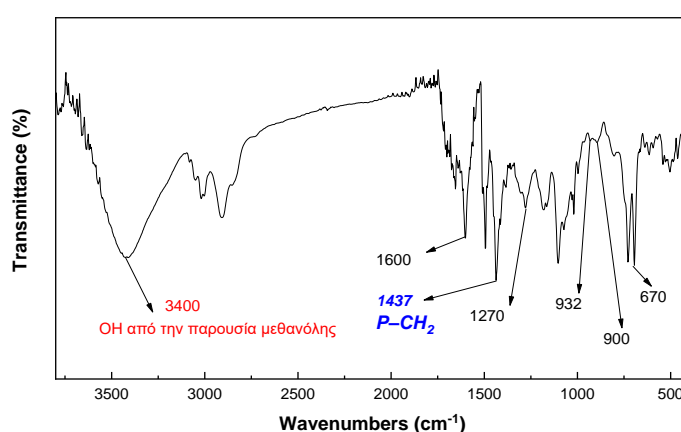
15 mg των KAPs και είτε αντέδρασαν για 24 ώρες (επώαση με το μέταλλο), είτε για 30 λεπτά (μη επώαση με το μέταλλο). Ύστερα, προστέθηκαν στο διάλυμα 7.2 mg (14 μmol) της βάσης του Schiff, Lg, αντέδρασαν για 30 λεπτά και τέλος, 2 ml μυρμηκικού οξέος και ανάλογα με το σύστημα 2.88 ml Et_3N ως πρόσθετο. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε το NaBH_4 ως μέσο για την δημιουργία υδριδίων στο διάλυμα, πρώτα έγινε η διάλυσή του στο νερό δημιουργώντας ένα stock διάλυμα και στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του στον καταλύτη. Αφέθηκε να αντιδράσουν για 10 λεπτά και ύστερα προστέθηκε το μυρμηκικό οξύ και τέλος η Et_3N .

5.3 Χαρακτηρισμός του υλικού

Τα παραπάνω υλικά χαρακτηρίστηκαν με την Φασματοσκοπία FT-IR και Solid state NMR με σκοπό να ελεγχθεί η επιτυχής σύνθεσή τους και με την φασματοσκοπία EPR για έλεγχο της απομάκρυνσης του Fe.

5.3.1 Φασματοσκοπία FT-IR

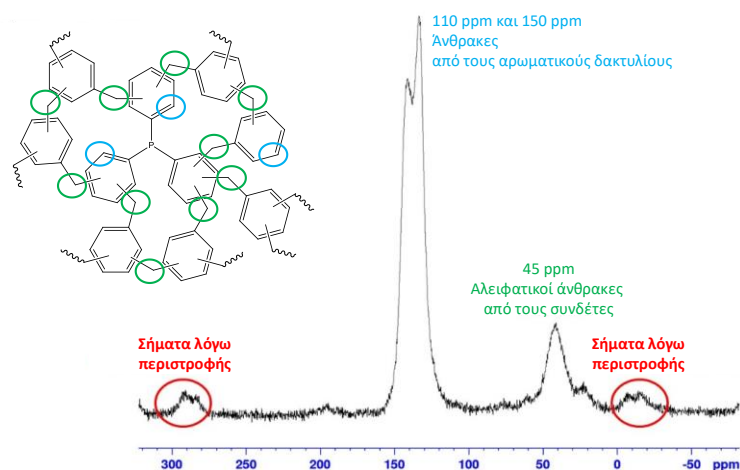
Στην Εικόνα 94 παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR για την σύνθεση του υλικού, που συντέθηκε βάση της προηγούμενης πορείας. Η σύνθεση του πολυμερούς ήταν επιτυχής, εντοπίζοντας τις κορυφές στα $1600\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$, $932\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ και 670 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσεως και κάμψεως του δεσμού $\nu(\text{C-H})$ των αρωματικών δακτυλίων των βενζολίων και την χαρακτηριστική κορυφή στα 1437 cm^{-1} , που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{P-CH}_2)$ (μπλε χρώμα), καθώς είναι η σύνδεση μεταξύ των βενζολίων και της τριφαινυλοφωσφίνης. Επίσης, υπάρχει μεθανόλη και αποδίδεται από τις κορυφές στα 3400 cm^{-1} με τη δόνηση τάσεως της κορυφής $\nu(\text{O-H})$.



Εικόνα 94: Φάσμα FT-IR του πολυμερούς KAPs.

5.3.2 Φασματοσκοπία solid state NMR ^{13}C

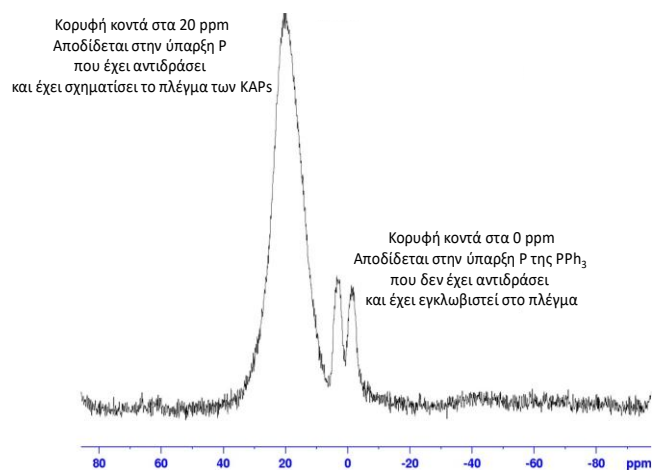
Το πολυμερές επίσης μελετήθηκε και με τη φασματοσκοπία solid state NMR ^{13}C , και το φάσμα του παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 95. Υπάρχουν δύο κορυφές ανάμεσα στα 110 με 150 ppm, όπου αντιστοιχούν στην ύπαρξη των αρωματικών ανθράκων του πολυμερούς (γαλάζιοι κύκλοι στο φάσμα της Εικόνας 95) και μια κορυφή στα 45 ppm, όπου αντιστοιχεί στους αλειφατικούς άνθρακες του linker (πράσινοι κύκλοι στο φάσμα της Εικόνας 95). Οι κορυφές στα -20 ppm και 290 ppm υπάρχουν λόγω της περιστροφής του δείγματος στα 15.000 Hz (κόκκινα γράμματα στην Εικόνα 95).



Εικόνα 95: Φάσμα solid state NMR ^{13}C του πολυμερούς.

5.3.2 Φασματοσκοπία solid state NMR ^{31}P

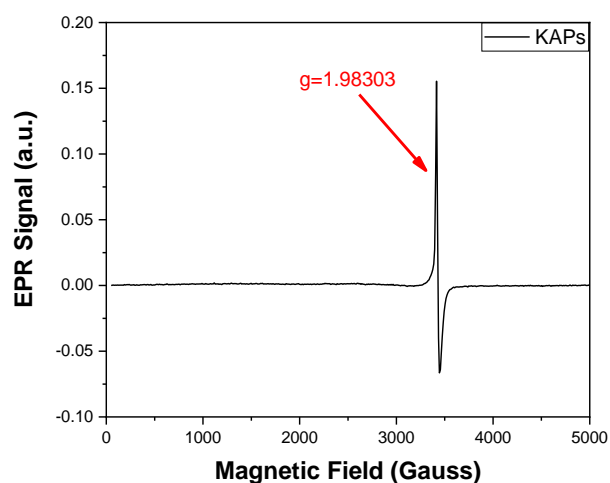
Το πολυμερές μελετήθηκε και με την φασματοσκοπία solid state NMR ^{31}P , και το φάσμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 96. Η κορυφή στα 20 ppm, αντιστοιχεί στην ύπαρξη P που είναι συνδεδεμένος στο πλέγμα. Βέβαια, παρατηρείται και η ύπαρξη άλλης μια κορυφής κοντά στα 0 ppm, που είναι ο P της τριφαινυλοφωσφίνης που δεν έχει αντιδράσει και έχει εγκλωβιστεί στο πλέγμα, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ακολούθως προβλήματα στην κατάλυση.



Εικόνα 96: Φάσμα solid state NMR ^{31}P του πολυμερούς.

5.3.3 Φασματοσκοπία EPR

Η φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση τυχόν υπολειμμάτων Fe, που δεν απομακρύνθηκαν από την κατεργασία Soxhlet. Μετά από 48 ώρες καθαρισμού πάρθηκε το φάσμα του στερεού του πολυμερούς σε θερμοκρασία 77 Kelvin. Το σήμα στα 3430 Gauss ή $g=1.9830$ οφείλεται σε e^- αρωματικών μονάδων άνθρακα των συντιθέμενων πολυμερικών υλικών [364], [365]. Ο σίδηρος Fe^{3+} , δίνει σήμα κοντά στα 1550 Gauss, κάτι που δεν εντοπίζεται στο EPR φάσμα της Εικόνας 97. Επομένως, η απομάκρυνση του Fe από το πλέγμα του πολυμερούς ήταν πλήρης καθώς δεν ανιχνεύονται ιόντα Fe^{3+} .

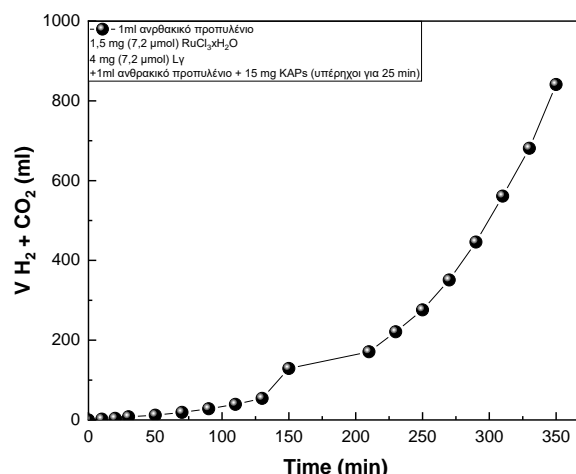


Εικόνα 97: Φάσμα EPR του πολυμερούς KAPs.

5.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος

Το πολυμερές υλικό χρησιμοποιήθηκε στην κατάλυση της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος με την χρήση Ru, ως μέταλλο και με τη χρήση συγκαταλύτη ή προσθέτου και μη. Επίσης, για την βελτιστοποίηση των συνθηκών, έγινε μισής ώρας και 24ωρη επώασή του με το μέταλλο.

5.4.1 Καταλυτική διεργασία χωρίς την προσθήκη πρόσθετου ή συγκαταλύτη: Το πολυμερές που συντέθηκε χρησιμοποιήθηκε στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, με την προσθήκη μετάλλων, αρχικά χωρίς την προσθήκη πρόσθετων ή συγκαταλυτών. Το διάγραμμα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου παρουσιάζεται στην Εικόνα 98. Το πολυμερές προστέθηκε στο διάλυμα της κατάλυσης ύστερα από 30 λεπτά στους υπέρηχους (sonication) για το ξεπακετάρισμα που μπορεί να υπέστη κατά την διάρκεια της ξήρανσης.

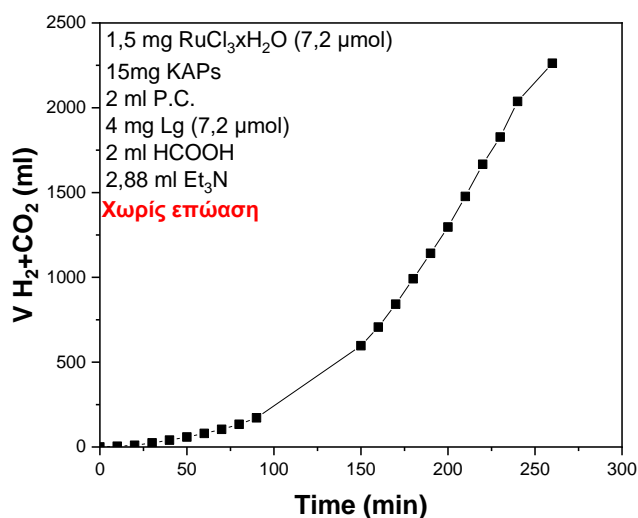


Εικόνα 98: Διάγραμμα παραγωγής αερίων H₂ και CO₂ έναντι του χρόνου για το πολυμερές χωρίς την προσθήκη πρόσθετου ή συγκαταλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: 2 ml PC (1ml για την αντίδραση του Ru με τα KAPs), 7,2 μmol RuCl₃xH₂O, 15 mg KAPs (30 λεπτά αντίδραση), 7,2 mg Lg (10 λεπτά αντίδραση) και 2 ml μυρμηκικού οξέος. Θερμοκρασία αντίδρασης 85 °C.

Από το διάγραμμα παραγωγής αερίων συναρτήσει του χρόνου της Εικόνας 98, παρατηρείται ότι το πολυμερές είναι ικανό να λειτουργήσει στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με Ru σαν μέταλλο, χωρίς τη χρήση πρόσθετου ή συγκαταλύτη, παράγοντας 841 ml συνολικού όγκου παραγόμενων αερίων, δίνοντας TON=2.293 και TOF=382 h⁻¹, λειτουργώντας για 6 συνεχής ώρες.

5.4.2 Καταλυτική διεργασία με την προσθήκη πρόσθετου: Εφόσον το πολυμερές λειτουργεί στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος χωρίς την προσθήκη πρόσθετου, ελέγχθηκε η απόδοσή του με την χρήση πρόσθετου. Οι διεργασίες που ελέγχθηκαν ήταν με επώαση του μετάλλου με το πολυμερές και ύστερα προσθήκη των υπόλοιπων αντιδραστηρίων και χωρίς επώαση του μετάλλου με το πολυμερές και σχεδόν άμεση προσθήκη των υπόλοιπων αντιδραστηρίων. Το πολυμερές κατεργάστηκε με υπερήχους για την αποφυγή του πακεταρίσματος και ελευθέρωσης των πιθανών θέσεων δέσμευσης του μετάλλου.

5.4.2.1 Χωρίς επώαση του μετάλλου με το πολυμερές: Αρχικά παρακολουθήθηκε η συμπεριφορά του πολυμερούς χωρίς την επώαση του μετάλλου με την μήτρα του πολυμερούς, παρά μόνο έλαβε χώρα αντίδραση 30 λεπτών του μετάλλου με το πολυμερές, επιπλέον 30 λεπτά με τον Lg, εισαγωγή του μυρμηκικού και τέλος η εισαγωγή του πρόσθετου. Το διάγραμμα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου του συστήματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 99.

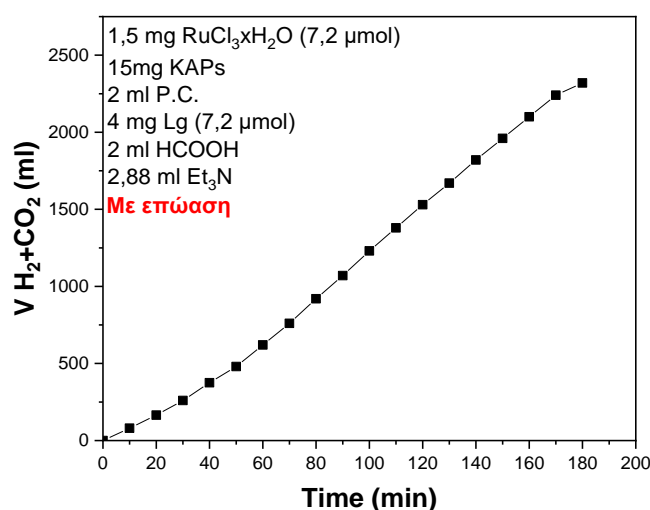


Εικόνα 99: Διάγραμμα παραγωγής αερίων του πολυμερούς με Ru, χωρίς επώαση και με πρόσθετο. Συνθήκες αντίδρασης: 2 ml PC, 7,2 μmol RuCl₃xH₂O, 15 mg KAPs (30 λεπτά αντίδραση), 7,2 mg Lg (30 λεπτά αντίδραση), 2 ml μυρμηκικού οξέος και 2,88 ml Et₃N. Θερμοκρασία αντίδρασης 85 °C.

Το σύστημα ήταν ικανό να παράξει 2.262 ml συνολικών παραγόμενων αερίων H₂ και CO₂, σε 4,3 ώρες χρόνου αντίδρασης. Οι τιμές των TON=6.166 και TOF=1.434 h⁻¹. Παρατηρείται ότι η απόδοση του συστήματος αυξήθηκε κατά πολύ με την χρήση

πρόσθετο (Et_3N), παράγοντας περισσότερο όγκο αερίων και σε λιγότερο χρόνο από το σύστημα χωρίς πρόσθετο.

5.4.2.2 Με επώαση του μετάλλου στο πολυμερές: Στη συνέχεια το σύστημα δοκιμάστηκε με επώαση του μετάλλου με την μήτρα του πολυμερούς για 24 ώρες στη θερμοκρασία της καταλυτικής διεργασίας ($85\text{ }^\circ\text{C}$) και ύστερα προστέθηκε ο Lg, το μυρμηκικό και το πρόσθετο. Στην Εικόνα 100, παρουσιάζεται το διάγραμμα παραγωγής αερίων έναντι του χρόνου αντίδρασης.



Εικόνα 100: Διάγραμμα παραγωγής αερίων του πολυμερούς με Ru, με επώαση και με πρόσθετο. Συνθήκες αντίδρασης: 2 ml PC, 7,2 μmol $\text{RuCl}_3\text{xH}_2\text{O}$, 15 mg KAPs (24 ώρες αντίδραση), 7,2 mg Lg (30 λεπτά αντίδραση), 2 ml μυρμηκικού οξέος και 2,88 ml Et_3N . Θερμοκρασία αντίδρασης $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Παρατηρείται ότι το σύστημα ύστερα από την επώαση του μετάλλου με τη μήτρα του πολυμερούς παράγει σχεδόν την ίδια ποσότητα αερίων αλλά σε λιγότερο χρόνο, περίπου 1 ώρα λιγότερο, από αυτό χωρίς την διαδικασία της επώασης. Πιο αναλυτικά παρήγαγε 2.420 ml συνολικού όγκου αερίων σε 3 ώρες αντίδρασης, δίνοντας $\text{TON}=6.597$ και $\text{TOF}=2.199\text{ h}^{-1}$, έχοντας ουσιαστικά διπλάσιες τιμές TOF.

5.4.3 Σύγκριση των καταλυτικών συστημάτων

Η σύγκριση των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική αφυδρογόνωση μελετάται στην συγκεκριμένη ενότητα. Στον Πίνακα 14, συγκρίνονται ο αριθμός των παραγόμενων αερίων H_2 και CO_2 , των τιμών TON και TOF, καθώς και ο συνολικός χρόνος αντίδρασης.

Πίνακας 14: Σύγκριση των τριών συστημάτων που μελετήθηκαν παραπάνω, με βάση τον συνολικό όγκο παραγόμενων αερίων H_2 και CO_2 , τον χρόνο αντίδρασης, τις τιμές των TON και TOF.

Σύστημα	Συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων H_2 και CO_2 (ml)	Χρόνος αντίδρασης (ώρες)	TON	TOF (h^{-1})
Χωρίς πρόσθετο	841	6	2.293	382
Χωρίς επώαση του μετάλλου και πρόσθετο	2.262	4,3	6.166	1.434
Με επώαση του μετάλλου και πρόσθετο	2.420	3	6.597	2.199

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 14, τα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος παράγοντας αέρια, ακόμη και χωρίς την παρουσία πρόσθετου. Η απόδοση όμως του συστήματος μπορεί να μεγαλώσει με την χρήση πρόσθετου, και να φτάσει σε πολύ καλές τιμές TOF, με την επώαση του μετάλλου με την μήτρα του πολυμερούς για 24 ώρες πριν τον σχηματισμό του ενεργού καταλύτη.

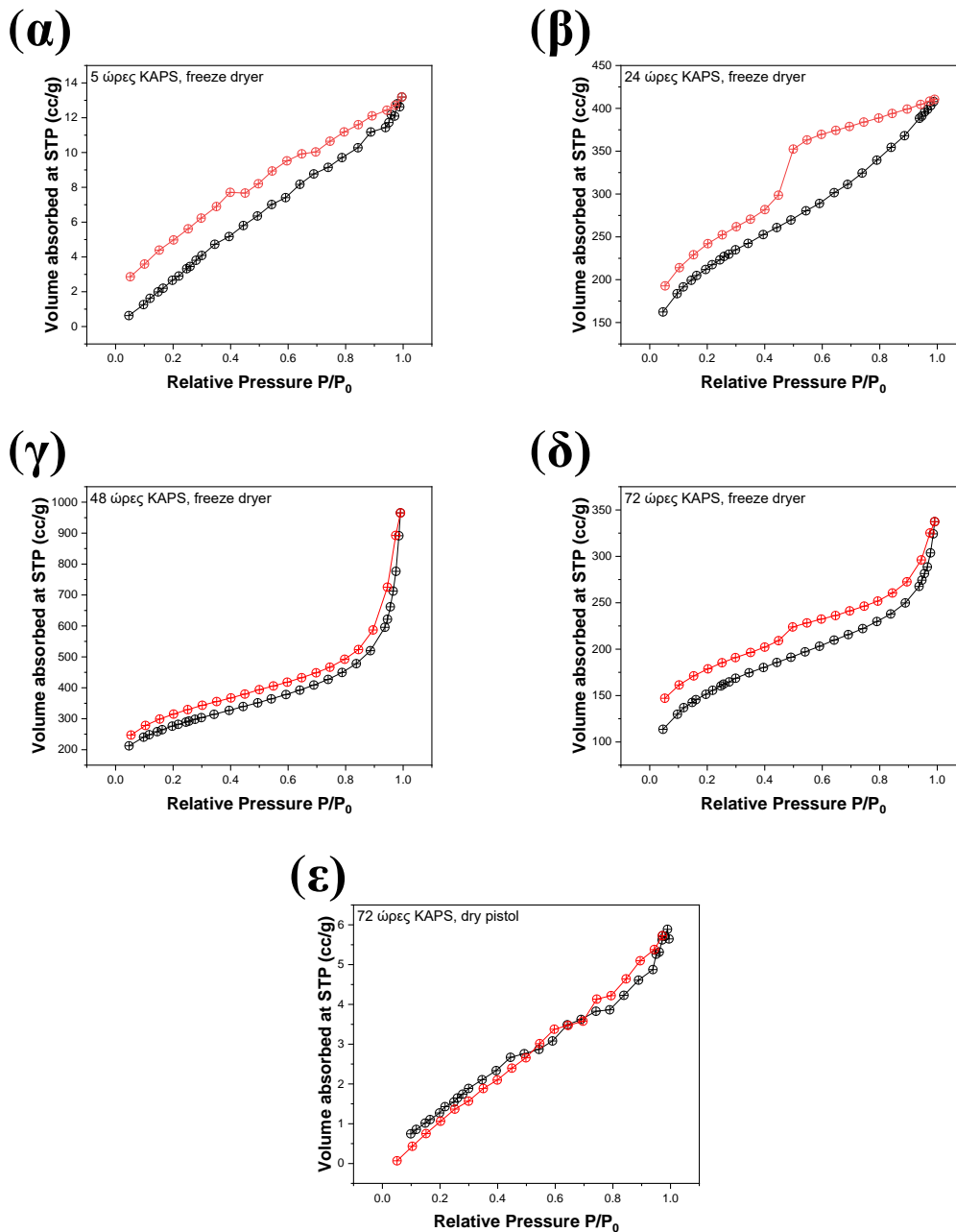
5.5 Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών

Με σκοπό την βελτιστοποίηση των συνθηκών στην κατάλυση, έγινε η μελέτη των υλικών με την τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου, που μελετήθηκε το μέγεθος των πόρων και η ειδική επιφάνειά τους. Πιστεύεται ότι η αύξηση των μεγεθών αυτών θα ενισχύσει την απόδοση των υλικών στην κατάλυση, παρέχοντας πιθανόν περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την δέσμευση του μετάλλου.

5.5.1 Ποροσιμετρία αζώτου (BET)

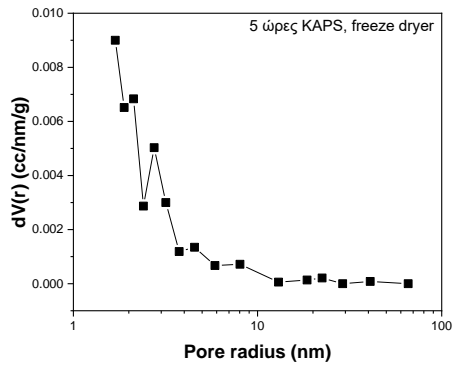
Η πρώτη μέτρηση αφορά το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήδη στην κατάλυση παραπάνω και βρέθηκε ότι έχει $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων $0,0074 \text{ cc/g}$ (Εικόνες 101 και 102 (ε)). Το υλικό αυτό είχε στεγνώσει με το dry pistol. Οι τιμές αυτές είναι πάρα πολύ μικρές για ένα πολυμερές, επομένως πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων πολυμερών με διαφορετικό τρόπο ξήρανσης με την χρήση της λιοφιλοποίησης. Θα μελετηθούν 4 υλικά με διαφορετικούς χρόνους εξέλιξης της αντίδρασης, 5 ώρες, 24 ώρες, 48 ώρες και 72 ώρες. Στις παρακάτω Εικόνες 101 και 102 (α) έως (δ) παρουσιάζονται τα διαγράμματα BET για τα υλικά αυτά. Επίσης, όλα τα νεοσυντιθέμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν και με την φασματοσκοπία EPR, και κανένα

από αυτά δεν είχε ιόντα Fe^{3+} στην μήτρα τους, με τα φάσματα να είναι όμοια με αυτό της Εικόνας 97.

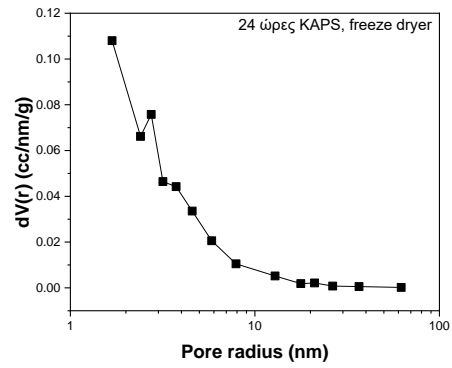


Εικόνα 101: Διαγράμματα BET για την εύρεση της ειδικής επιφάνειας SSA (m^2/g) για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

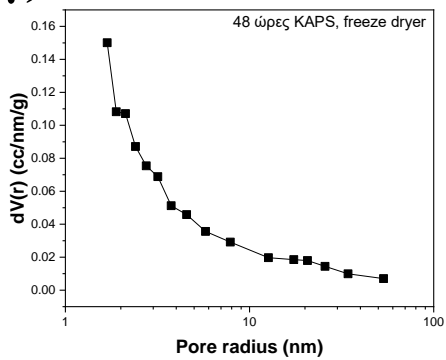
(α)



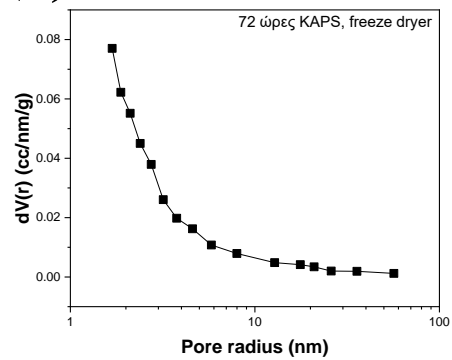
(β)



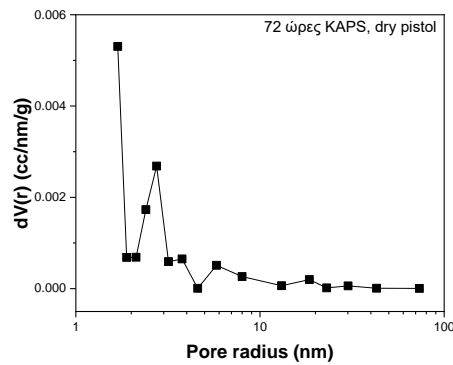
(γ)



(δ)



(ε)



Εικόνα 102: Διαγράμματα BET για την εύρεση του μεγέθους των πόρων (cc/g) για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

Πίνακας 15: Σύγκριση των υλικών που συντέθηκαν με διαφορετικές ώρες σύνθεσης και τρόπο ξήρανσης.

Υλικό	Τεχνική ξήρανσης	Ειδική επιφάνεια SSA (m ² /g)	Μέγεθος πόρων (cc/g)
5 ώρες	Freeze dryer	24	0,017
24 ώρες	Freeze dryer	728	0,33
48 ώρες	Freeze dryer	941	1,018
72 ώρες	Freeze dryer	524	0,27
72 ώρες	Dry pistol	8,6	0,0074

Στον Πίνακα 15, αναφέρονται συνοπτικά οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και το μέγεθος των πόρων των υλικών (αναφέρεται η τιμή με την μεγαλύτερη κατανομή των πόρων). Παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια την έχει το υλικό με τις 48 ώρες αντίδρασης με 941 m²/g, στη συνέχεια αυτό με τις 24 ώρες αντίδρασης με 728 m²/g, αυτό με τις 72 ώρες αντίδρασης με 524 m²/g και τέλος αυτό με τις 5 ώρες αντίδρασης με 24 m²/g. Την ίδια τάση ακολουθεί και το μέσο μέγεθος των πόρων. Εδώ να σημειωθεί ότι το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην αφυδρογόνωση προηγουμένως του μυρμηκικού οξέος, είναι αυτό που συντέθηκε σε 72 ώρες, ξηράθηκε σε dry pistol, δίνοντας μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας (8.6 m²/g) και μέγεθος πόρων (0.0074 cc/g) από το αντίστοιχο υλικό που ξηράθηκε με το freeze dryer.

5.5.2 Αξιολόγηση των υλικών που ξηράθηκαν με το freeze dryer στην καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος

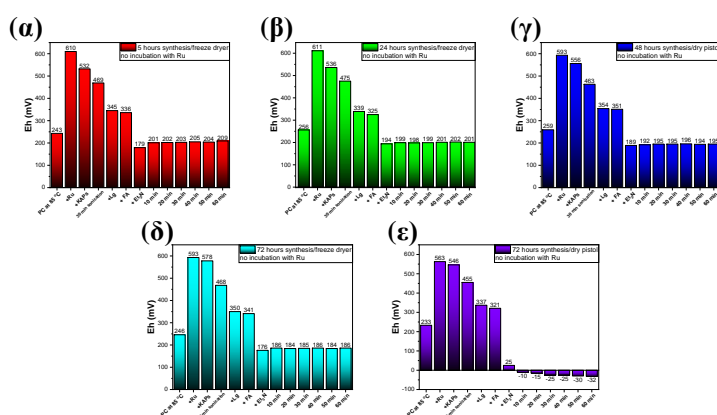
Τα παραπάνω υλικά που συντέθηκαν και ξηράθηκαν με το freeze dryer, δοκιμάστηκαν στην καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος με μέταλλο το Ru και πρόσθετο την Et₃N. Δοκιμάστηκαν με επώαση του μετάλλου στη πολυμερική μήτρα για 24 ώρες αλλά και χωρίς επώαση. Να σημειωθεί ότι πριν την εισαγωγή του μετάλλου το πολυμερές κατεργάστηκε με υπερήχους για τουλάχιστον 30 λεπτά.

Δυστυχώς, κανένα υλικό από τα παραπάνω και με καμία μέθοδο ξήρανσης ή sonication δεν είχε απόδοση στην καταλυτική διεργασία, βγάζοντας περίπου 100-200 ml συνολικών αερίων H₂ και CO₂ για πάνω από 24 ώρες αντίδρασης. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι υπάρχουν εγκλωβισμένα μόρια τριφαινυλοφωσφίνης που δεν έχουν αντιδράσει στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας, εμποδίζοντας την δέσμευση και επομένως την ένταξη του μετάλλου στην μήτρα. Αυτό υποδεικνύεται από το φάσμα

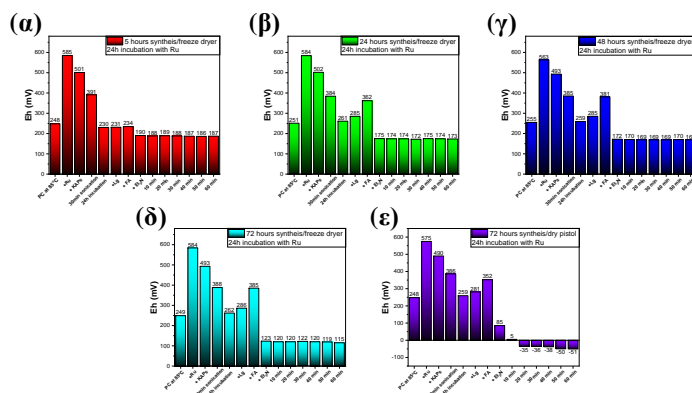
solid state NMR των Εικόνων 95 και 96, ότι υπάρχουν μόρια PPh_3 που δεν έχουν ενταχθεί στο δίκτυο του πολυμερούς.

5.5.3 Μελέτη του E_h κατά την διάρκεια της κατάλυσης

Για την κατανόηση της κατάλυσης που τις περισσότερες φορές είναι ανενεργή, έγινε μελέτη του E_h του διαλύματος. Χρησιμοποιήθηκαν τα παραπάνω πέντε υλικά, 5 ώρες σύνθεσης/freeze dryer, 24 ώρες σύνθεσης/freeze dryer, 48 ώρες σύνθεσης/freeze dryer, 72 ώρες σύνθεσης/freeze dryer και 72 ώρες σύνθεσης/dry pistol με χρήση Et_3N ως πρόσθετο και με επώαση του Ru για 24 ώρες στη μήτρα του πολυμερούς αλλά και χωρίς επώασή του.



Εικόνα 103: Διαγράμματα μελέτης E_h κατά την διάρκεια της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, χωρίς επώαση με το Ru, για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

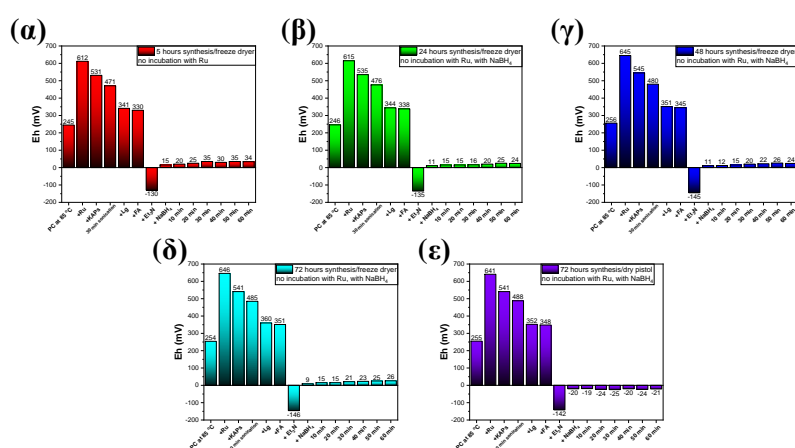


Εικόνα 104: Διαγράμματα μελέτης E_h κατά την διάρκεια της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, με 24ωρη επώαση με το Ru, για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

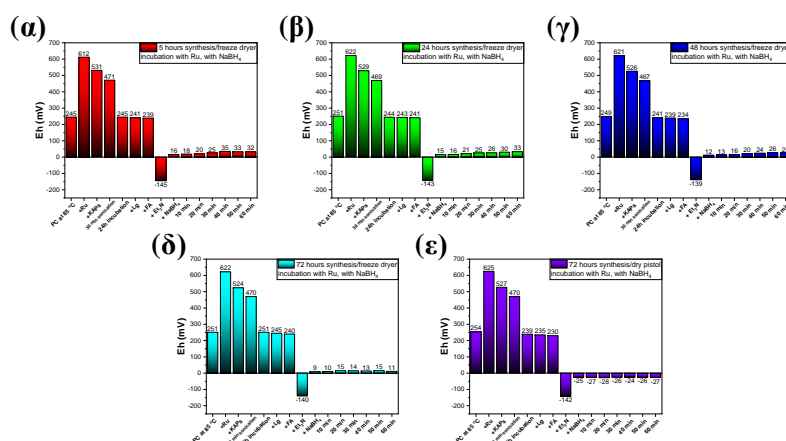
Από τα διαγράμματα Eh των Εικόνων 103 και 104, παρατηρείται ότι η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος από τα υλικά με διαφορετικές ώρες σύνθεσης και τρόπο ξήρανσης, δεν πραγματοποιείται γιατί η τιμή του Eh είναι σε θετικές τιμές. Εφόσον το υλικό με την ξήρανση στο dry pistol μπορεί και λειτουργεί στην καταλυτική διεργασία με χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής, και οι τιμές του Eh είναι οριακά αρνητικές, συμπεραίνουμε ότι το συγκεκριμένο είδος κατάλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί εφόσον το Eh είναι αρνητικό όπως καταδείχθηκε στο προηγούμενο *Κεφάλαιο 4*.

5.5.4 Προσθήκη πηγής υδριδίων στον ενεργό καταλύτη

Κατά τη μελέτη της τιμής του Eh, παρατηρήθηκε ότι αυτή δεν πέφτει σε αρνητικές τιμές, εκτός από την περίπτωση του υλικού που ξηράθηκε στο dry pistol, όπου καταγράφονται οριακά αρνητικές τιμές, και λειτουργεί με μικρή απόδοση. Ως αποτέλεσμα, προσπαθήσαμε να μειώσουμε το Eh κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας μέσω εξωτερικής παρέμβασης. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκε το NaBH₄, όπου είναι πλούσιο σε υδρίδια (H⁻) να προστεθεί στην καταλυτική αντίδραση. Η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανάλογη του μετάλλου, με αναλογία μέταλλο:NaBH₄, 1:2. Ακολουθώς στις Εικόνες 105 και 109, παρουσιάζονται τα διαγράμματα μελέτης Eh για όλα τα υλικά που ξηράθηκαν στο freeze dryer και στο dry pistol, χωρίς (Εικόνα 105) και με επώαση του πολυμερούς με το μέταλλο (Εικόνα 106).



Εικόνα 105: Διαγράμματα μελέτης Eh κατά την διάρκεια της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος με τη προσθήκη NaBH₄, χωρίς επώαση με το Ru, για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

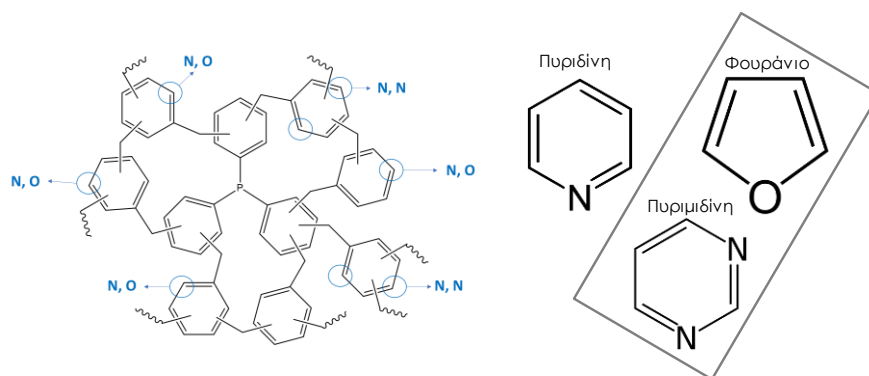


Εικόνα 106: Διαγράμματα μελέτης Eh κατά την διάρκεια της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος με τη προσθήκη NaBH_4 , με επώαση με το Ru, για τα υλικά με (α) 5 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (β) 24 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (γ) 48 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer, (δ) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο freeze dryer και (ε) 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol.

Παρόλο που έγινε προσθήκη του αναγωγικού και η τιμή του Eh μειώθηκε και έφτασε σε αρνητικές τιμές, στην περίπτωση της επώασης και μη με το μέταλλο, δεν ήταν δυνατό κανένα από το σύστημα να αποδώσει στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Ακόμη και το υλικό που διατήρησε την τιμή του Eh αρνητικά, παρήγαγε ελάχιστες ποσότητες αερίων σε διάστημα 24 ωρών αντίδρασης (περίπου 500 ml).

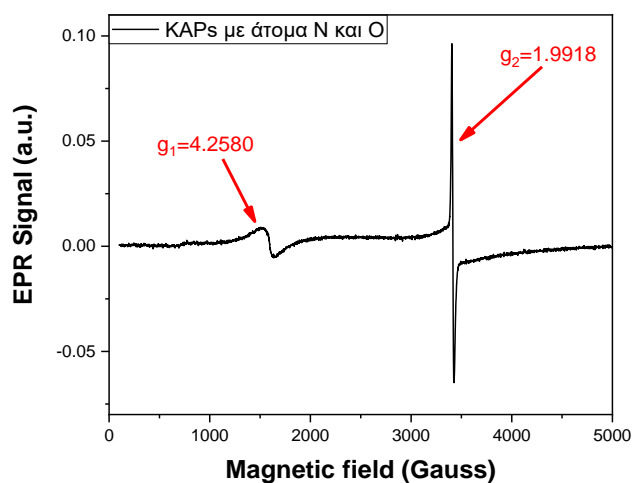
5.5.5 Τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας

Πέρα από την προσπάθεια σύνθεσης πολυμερικών υλικών με διαφορετικό μέγεθος ειδικής επιφάνειας και πόρων, πραγματοποιήθηκε και η τροποποίησή της με αλλαγή του βενζολίου και αντικατάστασή του με άλλες διαφορετικές αρωματικές ενώσεις που φέρουν άτομα N και O στο μόριό τους, όπως είναι η πυριδίνη, η πυριμιδίνη και το φουράνιο. Σκοπός ήταν η δημιουργία μιας πολυμερικής μήτρας που φέρει όλα τα διαθέσιμα άτομα δότες και δέκτες ηλεκτρονίων που αναφέραμε στο *Κεφάλαιο 1* της εισαγωγής. Πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις με κάθε ένα ξεχωριστά από τα παραπάνω μόρια αλλά και συνδυασμός αυτών, όπως σύνθεση πολυμερούς με φουράνιο και πυριμιδίνη.



Εικόνα 107: Απεικόνιση σύνθεσης υλικών με αντικατάσταση του βενζολίου από άλλα αρωματικά μόρια.

Παρόλα αυτά, ύστερα από τη μελέτη των συντιθέμενων τροποποιημένων υλικών χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία EPR, όλα περιείχαν ισχυρά δεσμευμένα ιόντα Fe^{3+} (λόγω της προσθήκης άνυδρου $FeCl_3$, απαραίτητη για την Friedel-Crafts αντίδραση) στη μήτρα τους, όπως αποδεικνύεται από την ύπαρξη σήματος στα 1.598 Gauss ή $g_1=4.2580$ [366], [367] (Εικόνα 108), μαζί με την ύπαρξη του σήματος στα 3415 Gauss ή $g_2=1.9918$, που αντιστοιχεί σε e^- αρωματικών μονάδων [364], [365]. Αυτό οφείλεται στην παρουσία ατόμων N και O, τα οποία δεσμεύουν ισχυρά τον σίδηρο και δυσχεραίνουν την απομάκρυνσή του. Παρά την προσπάθεια απομάκρυνσης των ιόντων Fe^{3+} , με πολύωρες πλύσεις Soxhlet ή προσθήκη ισχυρών οξέων όπως HCl και H_2SO_4 , δεν επιτεύχθηκε η απομάκρυνσή τους.



Εικόνα 108: EPR φάσμα των τροποποιημένων συντιθέμενων υλικών KAPs.

Τέλος, χρησιμοποιήσαμε αυτά τα υλικά με άμεση προσθήκη τους στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, καθώς περιείχαν Fe στην μήτρα τους, παρόλα αυτά δεν ήταν επιτυχής καμία από τις προσπάθειες και τα υλικά δεν κατάφεραν να λειτουργήσουν καταλυτικά.

5.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μιας πολυμερικής μήτρας που περιείχε αρωματικούς δακτυλίους και άτομα φωσφόρου, με σκοπό τη χρήση τους στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για την παραγωγή αερίου H₂. Η σύνθεση αυτών των υλικών ήταν μερικώς επιτυχής, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μόρια φωσφίνης που δεν είχαν αντιδράσει και δεν είχαν ενσωματωθεί στο δίκτυο του πολυμερούς. Ωστόσο, το συγκεκριμένο υλικό (με 72 ώρες σύνθεσης και ξήρανση στο dry pistol) είχε τη δυνατότητα να διασπάσει το μυρμηκικό οξύ σε συνδυασμό με Ru και προσθέτου (Et₃N).

Δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι χρήσης του υλικού στην καταλυτική διεργασία: ένας περιλάμβανε την 24ωρη επώαση του πολυμερούς με το μέταλλο, ενώ ο άλλος όχι. Η επώασή του στο πολυμερές οδήγησε σε αυξημένη απόδοση της καταλυτικής διεργασίας, με το TOF να αυξάνεται από 1.434 h⁻¹ σε 2.199 h⁻¹. Επιπλέον, διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες του συστήματος, καταλήγοντας στη σύνθεση 4 επιπλέον υλικών με διαφορετικούς χρόνους σύνθεσης και χρησιμοποιώντας το freeze dryer αντί για το dry pistol, που χρησιμοποιούνταν προηγουμένως. Κατά τη μελέτη της τιμής του E_h παρατηρήθηκε ότι δεν φτάνει αρνητικές τιμές, γεγονός που το καθιστά ανενεργό στην καταλυτική διεργασία. Γι' αυτό, προσπαθήσαμε να μειώσουμε το E_h με εξωτερική παρέμβαση και με την εισαγωγή αναγωγικού μέσου στο διάλυμα της κατάλυσης. Αν και εισαγάγαμε το NaBH₄ στο σύστημα, τα υλικά δεν ήταν ικανά να προκαλέσουν την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Παρόλο τις προσπάθειες σύνθεσης τροποποιημένων υλικών με άτομα N και O στην μήτρα τους, δεν ήταν και εδώ δυνατή η καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Κεφάλαιο 6: Ανάπτυξη μητρών φωσφόρου-αζώτου (PNP)

6.1 Εισαγωγή

Προς μια οικονομία H₂ με in-situ καταλυτική παραγωγή αυτού από LOHCs για τη λειτουργία κυψελών καυσίμου, το κόστος της παραγωγής του θα αποτελέσει βασικό παράγοντα σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια της διεργασίας. Μια πρόσφατη ανάλυση του κόστους, που πραγματοποιήθηκε από την ομάδα μας, με βάση τέσσερα συστατικά του καταλυτικού συστήματος, δηλαδή μέταλλο, υποκαταστάτη, πρόσθετο, διαλύτης, έδειξε ότι ο υποκαταστάτης έχει σημαντική συμβολή στο τελικό κόστος [183]. Σε αυτό το μέτωπο, η ανάπτυξη αποτελεσματικών ετερογενών μοριακών καταλυτών με ικανότητα ανακύκλωσης που περιέχουν υποκαταστάτες χαμηλού κόστους θα μπορούσε να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση.

Σε αυτό το κεφάλαιο, χρησιμοποιούμε δύο PNP υποκαταστάτες, την (δισ[(2-δι-iso-προπυλοφωσφίνο)αιθυλο]αμίνη) (*i*^{Pro}PNP) και τη (δισ[2-(δι-tert-βουτυλοφωσφονο)αιθυλο]αμίνη) (*t*^{Bu}PNP), οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, και παρουσιάζουμε την ανάπτυξη υβριδικών υλικών, των SiO₂@*i*^{Pro}PNP και SiO₂@*t*^{Bu}PNP, μέσω της ομοιοπολικής ακινητοποίησης αυτών στην επιφάνεια του σωματιδίων SiO₂. Στόχος ήταν να σχηματιστούν, σε συνδυασμό με μεταλλικά κέντρα, πρόδρομες ενώσεις εύχρηστων και αποτελεσματικών καταλυτών, [M/SiO₂@*i*^{Pro}PNP] και [M/SiO₂@*t*^{Bu}PNP] για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, αποφεύγοντας απαιτητικούς και δαπανηρούς χημικούς μετασχηματισμούς προς τα αντίστοιχα ομόλογα υδριδίων ή/και καρβονυλίων. Η αξιολόγησή τους έγινε παρουσία συν-καταλυτικών ποσοτήτων πολυδοντικής φωσφίνης PP3 με βάση την πρόσφατη δημοσίευσή μας σχετικά με την ευεργετική επίδραση ενός συστήματος διπλού υποκαταστάτη στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Η εκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους έγινε με την παρακολούθηση του δυναμικού διαλύματος E_h του καταλυτικού διαλύματος, όπως έχουμε δείξει στο προηγούμενο κεφάλαιο 4, αποδεικνύοντας ότι το E_h είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την παραμετροποίηση και την πρόβλεψη της απόδοσης μοριακών συστημάτων στην κατάλυση της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος.

6.2 Υλικά και πειραματικές μέθοδοι

6.2.1 Υλικά: (97,5/2,5H₂O[v/v]), RuCl₃x(H₂O) (περιεκτικότητα σε ρουθίνιο 40,0-49,0%), Fe(BF₄)₂x6H₂O και τρις[2-(διαφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη PP3 (P(CH₂CH₂Ph)₃), 98% καθαρότητας και αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich, και αποθηκεύτηκαν υπό ατμόσφαιρα αργού. Το ανθρακικό προπυλένιο (PC), η δις[(2-δι-iso-προπυλοφωσφίνο)αιθυλο]αμίνη (*i*^{Pro}PNP) σε 10 κ.β. (%) THF και η δις[2-(δι-τερτ-βουτυλοφωσφίνο)αιθυλο]αμίνη (*t*^{Bu}PNP) σε 10 κ.β. (%) εξάνιο, αγοράστηκαν από την Strem.

6.2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού: Τα φάσματα υπερέθρου FT-IR καταγράφηκαν με το σύστημα FT-IR Nicolet IS5 εξοπλισμένο με πακέτο λογισμικού OMNIC από τα 450 cm⁻¹ έως τα 4000 cm⁻¹, με ανάλυση 2 cm⁻¹. Τα φάσματα NMR στερεάς κατάστασης για ¹³C, ³¹P και ²⁹Si καταγράφηκαν σε μαγνήτη 400 MHz με χρήση διασταυρούμενης πόλωσης (CP-MAS) σε ρυθμό περιστροφής 14.000 Hz με αποσύζευξη πρωτονίων (proton decoupling). Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: χρόνος λήψης 0,053 δευτερόλεπτα, καθυστέρηση λήψης φάσματος 0,5 δευτερόλεπτα, χρόνος επαφής των πυρήνων 2 δευτερόλεπτα και 10.000 σαρώσεις. Η διόρθωση των κορυφών πραγματοποιήθηκε με χρήση πρότυπης ένωσης αναφοράς και προσαρμογής του πεδίου (αδαμαντάνιο). Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA-DTA) πραγματοποιήθηκε με χρήση αναλυτή SETARAM TGA 92 με ρυθμό θερμότητας 10 °C/min από 25 °C έως 800 °C και ρυθμό ροής αερίου 20 ml/min. Οι μετρήσεις Eh πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτροχημικού ηλεκτροδίου ORP σε συνδυασμό με δακτύλιο Pt έναντι του Standard Hydrogen Electrode (SHE) [262] της Metrohm και οι μετρήσεις έγιναν in-situ κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διαδικασίας. Τα πειράματα εξασθενημένης ολικής ανάκλασης-FTIR (ATR-FTIR) καταγράφηκαν in situ στάζοντας μικρές ποσότητες πάνω σε KBr, στην περιοχή 400-2000 cm⁻¹ στο φασματομετρο Agilent που περιλάμβανε εξάρτημα εξασθενημένης ολικής ανάκλασης φτιαγμένο από ZnSe. Τα φάσματα UV-Vis καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Hitachi (μοντέλο U2900) που λειτουργεί στην περιοχή λ=250-800 nm. Τα υγρά δείγματα μετρήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία 3 ml με οπτική διαδρομή 1 cm.

6.2.3 Διαδικασία μετρήσεων δυναμικού διαλύματος, Eh: Η αντίδραση διεξήχθη σε γυάλινο σωλήνα με ευρύ λαιμό υπό ανάδευση. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες που υιοθετήθηκαν ήταν παρόμοιες με εκείνες των πειραμάτων της κατάλυσης. Η τιμή του Eh καταγραφόταν συνεχώς, μετά από κάθε

προσθήκη αντιδραστηρίου. Ποσότητες αντιδραστηρίων για τα συστήματα Ru: 5 ml PC με 2 ml μυρμηκικού οξέος, 7,5 μmol $[\text{RuCl}_3\text{x}(\text{H}_2\text{O})]$, διαφορετικές ποσότητες PNP και $\text{PNPs}@/\text{SiO}_2$ και τέλος 7,5 μmol PP3. Ποσότητες αντιδραστηρίων για το σύστημα Fe: 5 ml PC με 2 ml μυρμηκικό οξύ, 7,5 μmol $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\text{x}6\text{H}_2\text{O}]$, διαφορετικές ποσότητες PNP και $\text{PNP}@/\text{SiO}_2$ και τέλος 7,5 μmol PP3.

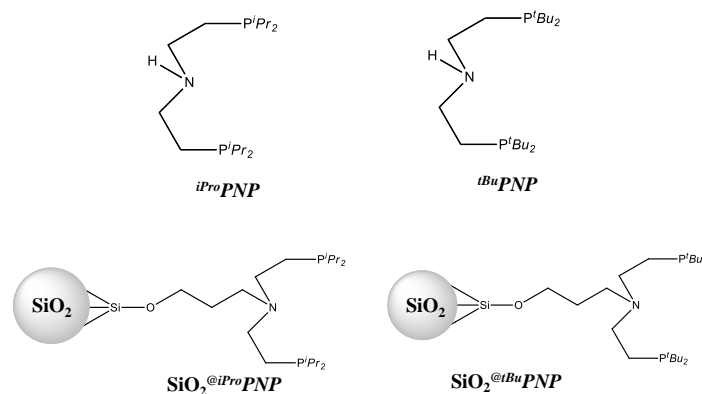
6.2.4 Καταλυτική διαδικασία: Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοστατικό αντιδραστήρα διπλού τοιχώματος με εισαγωγή αερίου αργού για τα πρώτα 10 λεπτά και συνεχή ανάδευση στους 85 °C (± 2 °C). Σε ένα τυπικό καταλυτικό πείραμα, 7,5 μmol $[\text{RuCl}_3\text{x}(\text{H}_2\text{O})]$ ή 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\text{x}6\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικού οξέος και ακολούθησε η προσθήκη του PNP υποκαταστάτη διαφόρων αναλογιών. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για 10 λεπτά και στη συνέχεια εισήχθησαν στο μείγμα 7,5 μmol $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$. Χωρίς τη χρήση της PP3 η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος δεν πραγματοποιείται, πράγμα που σημαίνει ότι η παρουσία της PP3 είναι απαραίτητη. Σε όλα τα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε η μοριακή αναλογία $[\text{μέταλλο}:\text{PP3}]=[\text{1}:\text{1}]$. Για τα καταλυτικά πειράματα συνεχούς λειτουργίας, η προσθήκη μυρμηκικού οξέος ήταν 1 ml όταν τα παραγόμενα αέρια έφταναν περίπου τα 1,2 Lt (1 ml μυρμηκικού οξέος παράγει περίπου 1,2 Lt αερίων).

6.2.5 Πειράματα ανακύκλωσης: Για την ανάκτηση των καταλυτικών υλικών, το μίγμα της αντίδρασης τέθηκε σε φυγόκεντρο στις 6.000 στροφές ανά λεπτό για 10 λεπτά, τα υλικά διαχωρίστηκαν από το διάλυμα, πλύθηκαν τρεις φορές με μεθανόλη και στη συνέχεια ξηράθηκαν στο dry pistol στους 80 °C υπό κενό. Στις σειρές πειραμάτων ανακύκλωσης υιοθετήθηκε η ίδια διαδικασία με την τυπική καταλυτική διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω, ωστόσο, αντί για νέες ποσότητες μετάλλων και υλικών, προστέθηκε το ανακτημένο επαναχρησιμοποιημένο στερεό [200], [207], [262]. Το NaBH_4 προστέθηκε, όπου αναφέρεται, μετά τη δημιουργία του καταλυτικού συστήματος $[\text{μέταλλο}/\text{PNP}/\text{PP3}]$ ή $[\text{μέταλλο}/\text{PNP}@/\text{SiO}_2/\text{PP3}]$ ως υδατικό διάλυμα. Στην περίπτωση της προσθήκης NaBH_4 , για να διασφαλιστεί ότι τα απελευθερωμένα αέρια προέρχονταν από την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, ο όγκος των αερίων μετρήθηκε 10 λεπτά αργότερα από την προσθήκη αυτή. Οι τιμές TON και TOF υπολογίστηκαν όπως αναφέρθηκε με τις εξισώσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2 της διατριβής.

6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των ακινητοποιημένων $\text{SiO}_2@^{iPro}PNP$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}PNP$

6.3.1 Σύνθεση των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{iPro}PNP$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}PNP$

Σε μια σφαιρική φιάλη των 50 ml, προστέθηκαν 10 ml μεθανόλης, 1,2 mmol από τους PNP και 1,1 mmol 3-(χλωροπροπυλ)-τριμεθοξυσιλάνιο, και αφέθηκαν να αντιδράσουν για 48 ώρες. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στο διάλυμα 250 mg ξηραμένων σωματιδίων SiO_2 και το μείγμα αφέθηκε να αντιδράσει για 24 ώρες. Το υβριδικό υλικό που ελήφθη πλύθηκε τρεις φορές με μεθανόλη και ξηράθηκε υπό κενό στους 80 °C για 24 ώρες. Σχηματική απεικόνιση των PNP υποκαταστατών παρουσιάζεται στην Εικόνα 109.

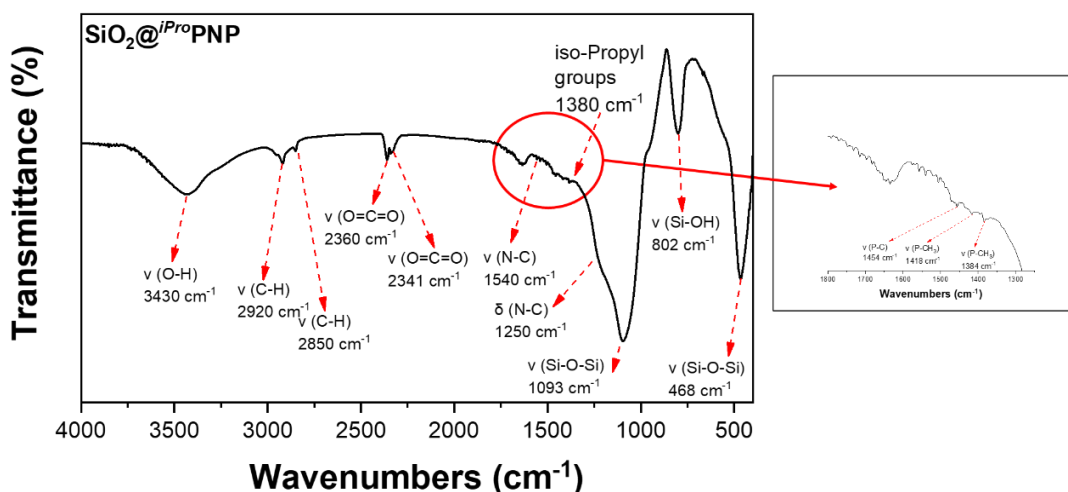


Εικόνα 109: Απεικόνιση της μοριακής δομής των $iProPNP$, $tBuPNP$ και των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{iPro}PNP$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}PNP$.

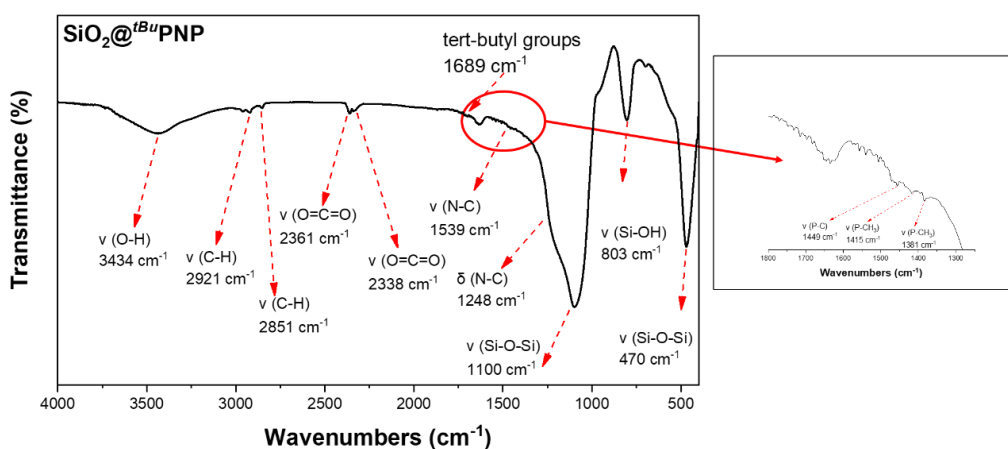
6.3.2 Χαρακτηρισμός FT-IR των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{iPro}PNP$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}PNP$

Το φάσμα για το υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@^{iPro}PNP$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 110. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1093 cm^{-1} και 468 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών Si-O-Si, ενώ αυτές στα 3430 cm^{-1} και 802 cm^{-1} στην δόνηση τάσης των επιφανειακών δεσμών Si-OH των σωματιδίων SiO_2 . Οι αντίστοιχες κορυφές του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@^{tBu}PNP$ (βλ. Εικόνα 111) εμφανίζονται στα 1100 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 3434 cm^{-1} και 803 cm^{-1} , αντίστοιχα [246], [291]. Οι κορυφές στα 2360 cm^{-1} , 2341 cm^{-1} (Εικόνα 110) και 2361 cm^{-1} , 2338 cm^{-1} (Εικόνα 111) προέρχονται από το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η επιτυχής ακινητοποίηση των PNP υποκαταστατών στην επιφάνεια της SiO_2 αποδεικνύεται από την εμφάνιση των κορυφών που προέρχονται από δονήσεις τάσης των οργανικών ομάδων που προέρχονται από τους PNP

υποκαταστάτες, δηλαδή, στα 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} (για το υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$) και 2921 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} (για το υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$) που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών C-H, στα 1540 cm^{-1} ($\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$) και 1539 cm^{-1} ($\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$) που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών N-C, στα 1454 cm^{-1} (για $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$) και 1449 cm^{-1} (για $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$) που οφείλονται στην δόνηση κάμψης των δεσμών P-C, στα 1230 cm^{-1} ($\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$) και 1248 cm^{-1} ($\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$) στην δόνηση κάμψης των δεσμών N-C και, τέλος, στα 1418 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} (για $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$) και 1415 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} (για $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$) που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών P-CH₃ [246], [291].



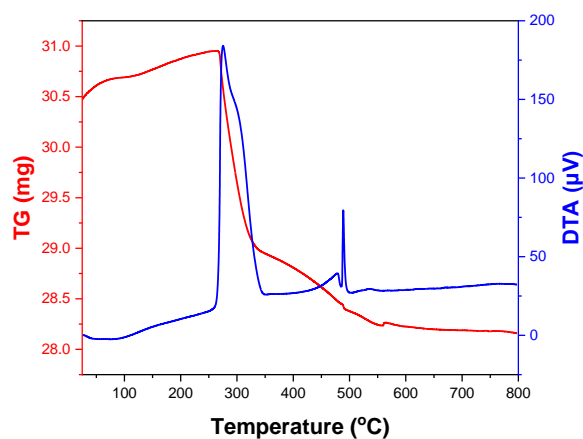
Εικόνα 110: FT-IR φάσμα του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$.



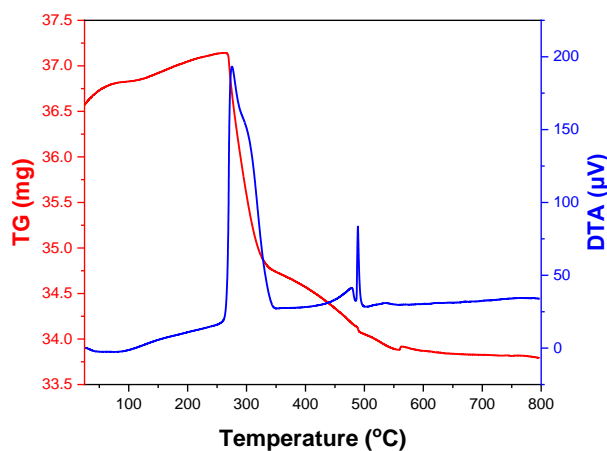
Εικόνα 111: FT-IR φάσμα του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$.

6.3.3 Θερμοβαρυντική ανάλυση TGA-DTA των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$ και $\text{SiO}_2@i\text{BuPNP}$

Το ποσοστό ακινητοποίησης των PNP στην επιφάνεια των σωματιδίων SiO_2 υπολογίζεται από τη θερμοβαρυντική ανάλυση, που παρουσιάζονται στις Εικόνες 112 και 113 για τα υβριδικά υλικά $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$ και $\text{SiO}_2@i\text{BuPNP}$, αντίστοιχα. Από τους 250 °C έως τους 500 °C παρατηρείται πλήρης καύση του οργανικού φορτίου των PNP υποκαταστατών και του οργανοσιλανίου, ακολουθούμενη από δύο εξώθερμες στους 300 και 500 °C. Το υπολογισμένο (%) φορτίο με βάση την απώλεια μάζας βρέθηκε να είναι 9,5% (17 mmol $i\text{ProPNP}$ /gr υλικού) για το $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$ και 9,7% (22 mmol $i\text{BuPNP}$ /gr υλικού) για το $\text{SiO}_2@i\text{BuPNP}$.



Εικόνα 112: Φάσμα TG-DTA του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$.



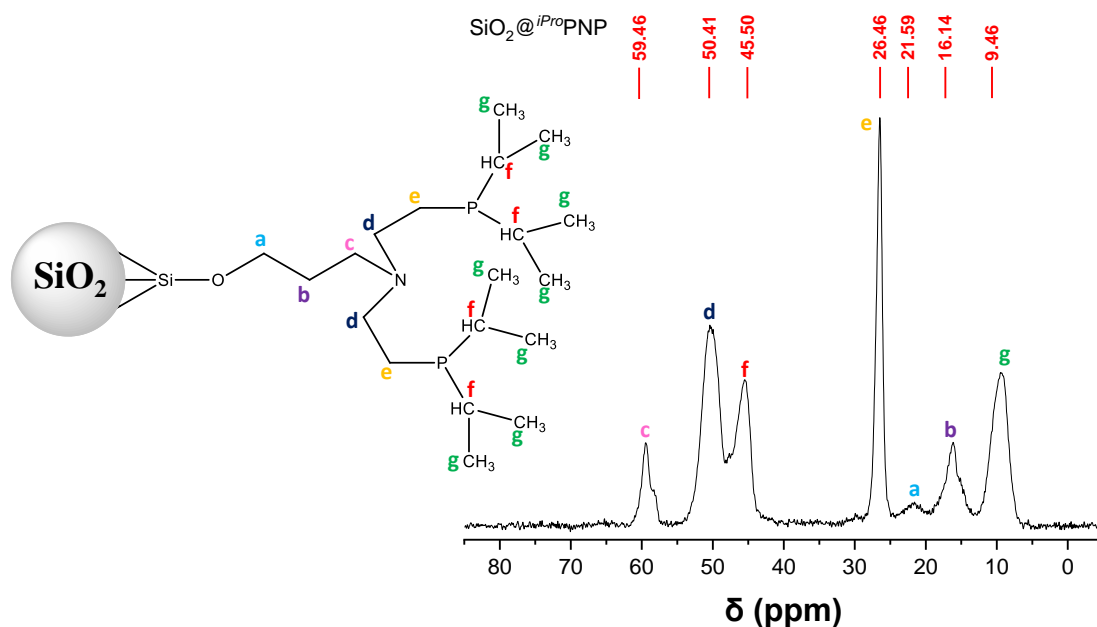
Εικόνα 113: Φάσμα TG-DTA του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{BuPNP}$.

6.3.4 Φασματοσκοπική ανάλυση NMR στερεάς κατάστασης

Παράλληλα με τη φασματοσκοπία FT-IR, διεξήχθη μελέτη SSNMR με φάσματα ^{13}C , ^{31}P και ^{29}Si για να διασφαλιστεί περαιτέρω η επιτυχής ακινητοποίηση των υποκαταστατών PNP στην επιφάνεια των σωματιδίων SiO_2 .

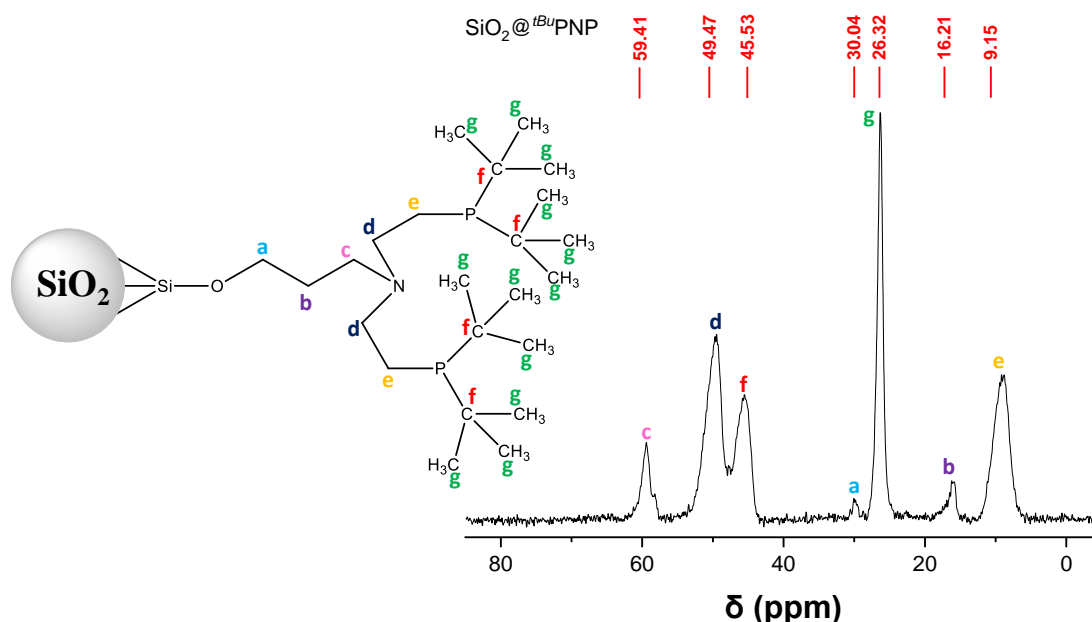
6.3.4.1 Φάσματα SSNMR ^{13}C

Το φάσμα ^{13}C του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 114 όπου, για λόγους ευκολίας, η δομή του ακινητοποιημένου PNP υποκαταστάτη παρουσιάζεται στην αριστερή πλευρά. Η κορυφή στα 9,46 ppm αντιστοιχεί στα άτομα άνθρακα του μεθυλίου (g) των iso-πρότυλο ομάδων, ενώ οι κορυφές στα 16,14 ppm και 21,59 ppm αποδίδονται στα άτομα C του μεθυλενίου (b) και (a) αντίστοιχα της προπυλικής ομάδας του σιλανίου. Η οξεία κορυφή στα 26,46 ppm αντιστοιχεί στους άνθρακες (e) που συνδέονται απευθείας με τα άτομα P, ενώ εκείνη στα 45,50 ppm στους άνθρακες (f) των iso-πρότυλο ομάδων που συνδέονται επίσης απευθείας με τα άτομα του P. Τέλος, οι κορυφές που παρατηρούνται στα 50,41 και 59,46 ppm αποδίδονται στους άνθρακες (d) και (c) αντίστοιχα, οι οποίοι συνδέονται και οι δύο με το άτομο N του $i\text{ProPNP}$ υποκαταστάτη [246], [278].



Εικόνα 114: Φάσμα ^{13}C SSNMR του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$.

Στη συνέχεια, το φάσμα ^{13}C του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ και η μοριακή δομή του ακινητοποιημένου $^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ δίνονται στην Εικόνα 115. Η κορυφή στα 9,15 ppm αντιστοιχεί στα άτομα άνθρακα (e) που συνδέονται απευθείας με τα άτομα P, ενώ οι κορυφές στα 16,21 ppm και 30,04 ppm αποδίδονται στα άτομα C (b) και (a) αντίστοιχα της προπυλομάδας του υποκαταστάτη. Η οξεία κορυφή στα 26,32 ppm αντιστοιχεί στους μεθυλικούς άνθρακες (g) των tert-βουτυλομάδων, ενώ οι άνθρακες (f) των tert-βουτυλομάδων που συνδέονται με άτομα P εμφανίζονται στα 45,53 ppm. Τέλος, οι κορυφές που παρατηρούνται στα 49,47 και 59,41 ppm αποδίδονται στους άνθρακες (δ) και (γ) αντίστοιχα, οι οποίοι συνδέονται με το άτομο N του $^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ υποκαταστάτη [246], [278].

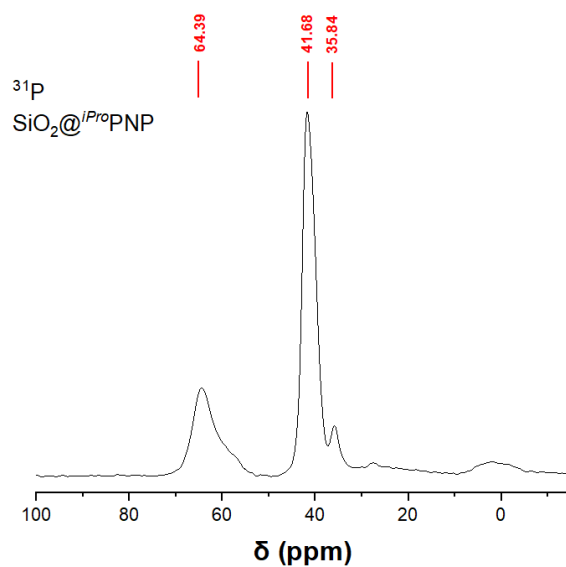


Εικόνα 115: Φάσμα ^{13}C SSNMR του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$.

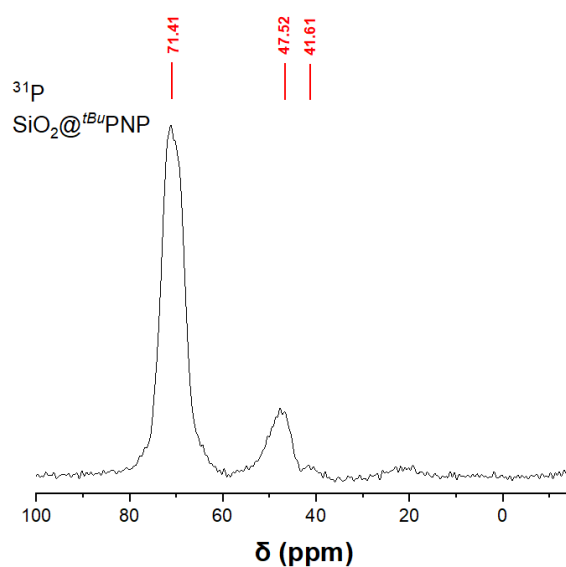
6.3.4.2 Φασματοσκοπία SSNMR ^{31}P

Τα φάσματα SSNMR ^{31}P του $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και του $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ παρουσιάζονται στις Εικόνες 116 και 117, αντίστοιχα. Η έντονη και απότομη κορυφή στα 41,68 ppm για το $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ (Εικόνα 116) και στα 71,41 ppm για το $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ (Εικόνα 117) αποδίδεται στα δύο χημικά ισοδύναμα άτομα φωσφόρου των PNP υποκαταστατών. Οι ευρείες και χαμηλής έως μέτριας έντασης κορυφές που εμφανίστηκαν στα 35,84 ppm και 64,39 ppm στο φάσμα του $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και στα 47,52 ppm και 41,61 ppm στο φάσμα του $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ αποδίδονται σε χημικά μη

ισοδύναμα άτομα φωσφόρου των PNP υποκαταστατών. Οι παρατηρούμενες χημικές αυτές μετατοπίσεις θα μπορούσαν να είναι αποτέλεσμα διαφορετικών αλληλεπιδράσεων των δύο ατόμων φωσφόρου λόγω χωρικών περιορισμών που προέρχονται από την ακινητοποίηση των PNP υποκαταστατών στην επιφάνεια της SiO_2 [246], [278].



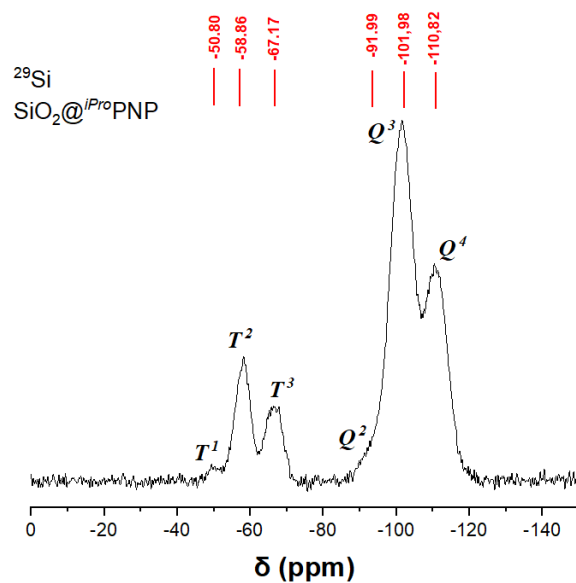
Εικόνα 116: Φάσμα ^{31}P SSNMR του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{PrPNP}$



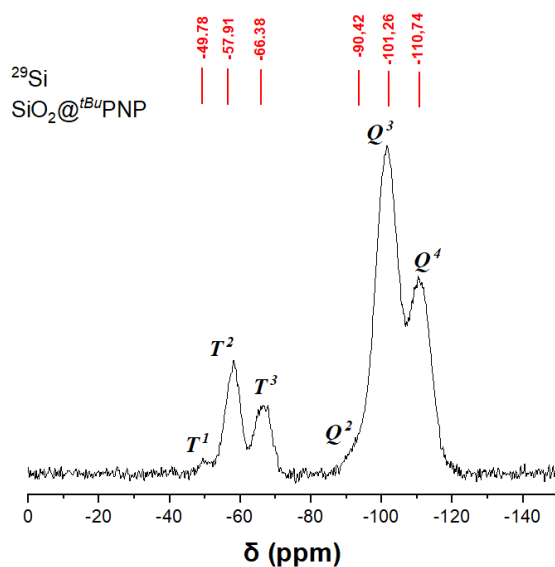
Εικόνα 117: Φάσμα ^{31}P SSNMR του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}$.

6.3.4.3 Φασματοσκοπία SSNMR ^{29}Si

Τα φάσματα SSNMR ^{29}Si των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$ παρουσιάζονται στις Εικόνες 118 και 119, αντίστοιχα. Και τα δύο φάσματα παρουσιάζουν δύο κορυφές με κέντρο τα -100 ppm και -60 ppm, οι οποίες αντιστοιχούν σε άτομα Si τύπου Q^n και T^n . Στο φάσμα ^{29}Si του $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$, η έντονη κορυφή στα -102,0 ppm αποδίδεται σε άτομα Q^3 , η δεύτερη υψηλότερη κορυφή στα -110,8 ppm σε είδη Q^4 και ο ώμος που εμφανίστηκε στα -92,0 ppm αντιστοιχεί σε άτομα Q^2 Si, όπου αυτά τα άτομα Si τύπου σιλοξάνης προέρχονται από το πυριτικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται για την ακινητοποίηση. Οι αντίστοιχες κορυφές του $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$ εμφανίζονται στα -101,3 ppm, -110,7 ppm και -90,4 ppm, αντίστοιχα [368], [369]. Το είδος T^n προήλθε από τα άτομα Si του οργανικού σιλανίου και υποδεικνύει το βαθμό συμπολυμερισμού με την επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου, για παράδειγμα το T^3 φέρει 3 δεσμούς σιλοξάνης και αντιπροσωπεύει ένα είδος που έχει υποστεί πλήρη συμπολυμερισμό. Στο φάσμα ^{29}Si του $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$, η κορυφή T^2 στα -58,9 ppm είναι η υψηλότερη από τις κορυφές του συνόλου T^n , με την T^3 στα -67,2 ppm να είναι η δεύτερη υψηλότερη, ο ώμος στα -50,8 ppm αποδίδεται στο είδος T^1 . Το σύνολο των κορυφών T^n για το $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$ παρουσιάζει παρόμοιο προφίλ και οι αντίστοιχες κορυφές εμφανίζονται στα -57,9 ppm, -66,4 ppm και -49,8 ppm, αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά εξασφαλίζουν περαιτέρω ότι η διαδικασία ακινητοποίησης ήταν επιτυχής με αποτέλεσμα την ισχυρή σύνδεση των PNP υποκαταστατών στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου μέσω του σχηματισμού 2 ή 3 δεσμών σιλοξάνης στην επιφάνεια των σωματιδίων SiO_2 [368], [369].



Εικόνα 118: Φάσμα ²⁹Si SSNMR του υβριδικού υλικού SiO₂@^{iPro}PNP.



Εικόνα 119: Φάσμα ²⁹Si SSNMR του υβριδικού υλικού SiO₂@^{tBu}PNP.

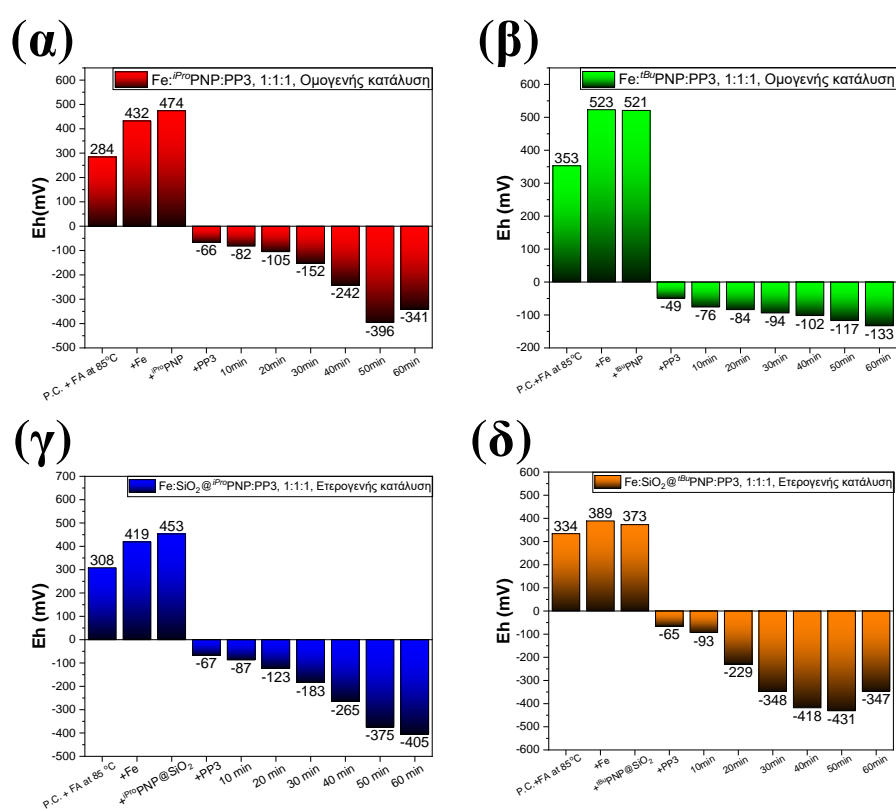
6.4 Πειραματικά αποτελέσματα.

6.4.1 Συστήματα με Fe ως μέταλλο

6.4.1.1 Καταλυτική αξιολόγηση

Πριν την αξιολόγηση της καταλυτικής αποτελεσματικότητας των ομογενών συστημάτων [Fe/^{iPro}PNP/PP3], [Fe/^{tBu}PNP/PP3] και των ετερογενών συστημάτων [SiO₂@^{iPro}PNP/Fe/PP3], [SiO₂@^{tBu}PNP/Fe/PP3], με αναλογία [PNP/Fe^{II}/PP3] ίση με

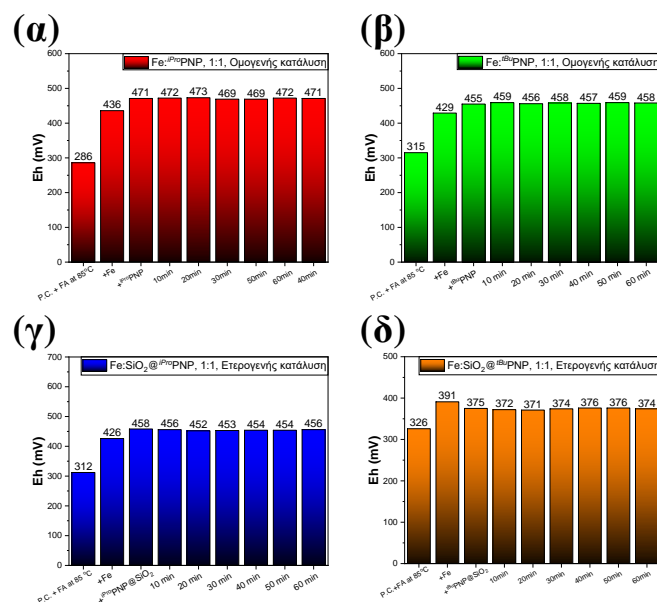
[1:1:1], έγινε η παρακολούθηση του δυναμικού διαλύματος Eh της καταλυτικής αντίδρασης. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 120. Σε όλες τις περιπτώσεις, όταν έχουν προστεθεί όλα τα αντιδραστήρια, το καταγεγραμμένο Eh φθάνει σε τιμή χαμηλότερη από -50 mV, υποδεικνύοντας το σχηματισμό περιβάλλοντος κατάλληλου για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, και στη συνέχεια παρατηρήθηκε παραγωγή αερίων.



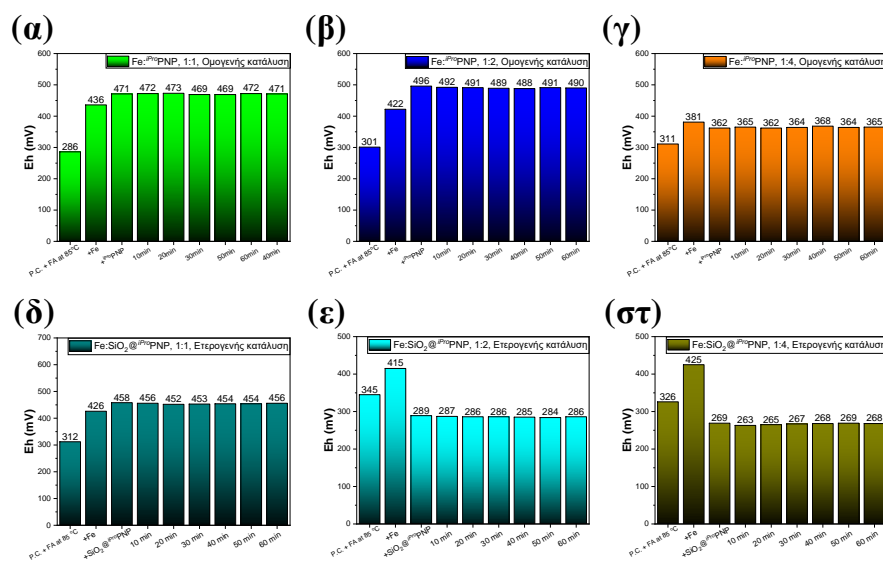
Εικόνα 120: Τιμές Eh για τα συστήματα [Fe:PNP:PP3] με αναλογία ίση με [1:1:1], όπου PNP (α) ^{iPro}PNP (κόκκινο), (β) ^{tBu}PNP (πράσινο), (γ) SiO₂@^{iPro}PNP (μπλε) και (δ) SiO₂@^{tBu}PNP (πορτοκαλί). Συνθήκες αντίδρασης: 5 ml PC, 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. Προσθήκη 7,5 μmol Fe(BF₄)₂·6H₂O και στη συνέχεια προσθήκη 7,5 μmol (α) ^{iPro}PNP, (β) SiO₂@^{iPro}PNP (40 mg) (γ) ^{tBu}PNP, (δ) SiO₂@^{tBu}PNP (53 mg) και 7,5 μmol PP3.

Ωστόσο, το Eh της καταλυτικής αντίδρασης με βάση τα συστήματα [Fe:^{iPro}PNP], [Fe:^{tBu}PNP], [SiO₂@^{iPro}PNP/Fe] και [SiO₂@^{tBu}PNP /Fe], με αναλογία [Fe/PNP] ίση με 1:1 και χωρίς PP3, παραμένει πάντα σε θετικές τιμές, όπως φαίνεται στα δεδομένα της Εικόνας 121. Αλλάζοντας την αναλογία [Fe/PNP] από 1:1 σε 1:4, στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση, με σκοπό την μείωση της τιμής του Eh και χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες ποσότητες PNP υποκαταστατών ως πρόσθετα, το

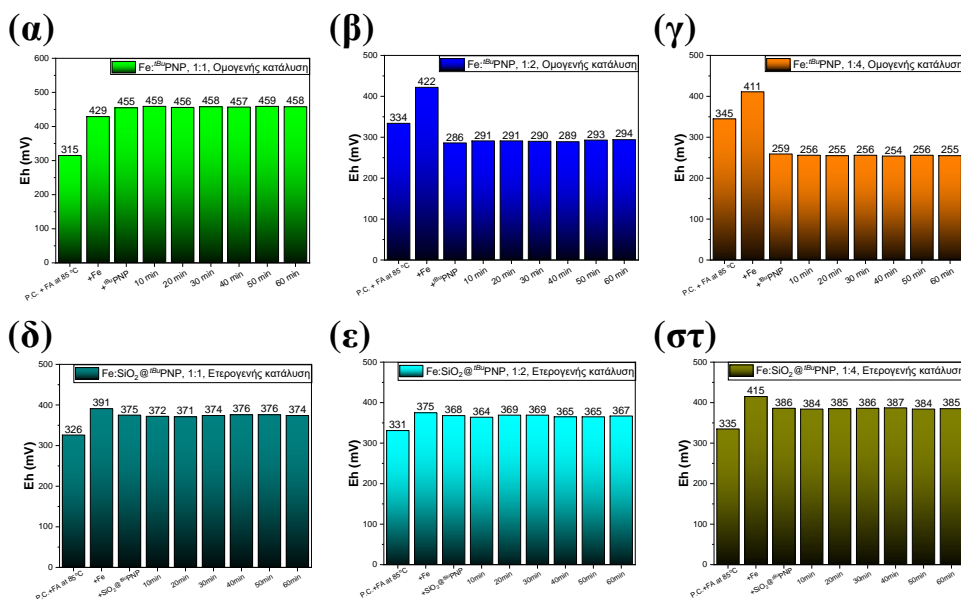
καταγεγραμμένο προφίλ του Eh δεν διαφοροποιήθηκε, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 122 και 123 για τα συστήματα $[Fe/i^{Pro}PNP]$ ή $SiO_2@i^{Pro}PNP$ και $[Fe/i^{Bu}PNP]$ ή $SiO_2@i^{Bu}PNP$, αντίστοιχα.



Εικόνα 121: Τιμές Eh για τα συστήματα $[Fe:PNP]$ με αναλογία ίση με $[1:1]$, όπου PNP (α) $i^{Pro}PNP$ (κόκκινο), (β) $i^{Bu}PNP$ (πράσινο), (γ) $SiO_2@i^{Pro}PNP$ (μπλε) και (δ) $SiO_2@i^{Bu}PNP$ (πορτοκαλί). Συνθήκες αντίδρασης: 5 ml PC, 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. Προσθήκη 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ και στη συνέχεια προσθήκη 7,5 μmol (α) $i^{Pro}PNP$, (β) $SiO_2@i^{Pro}PNP$ (40 mg) (γ) $i^{Bu}PNP$ και (δ) $SiO_2@i^{Bu}PNP$ (53 mg).

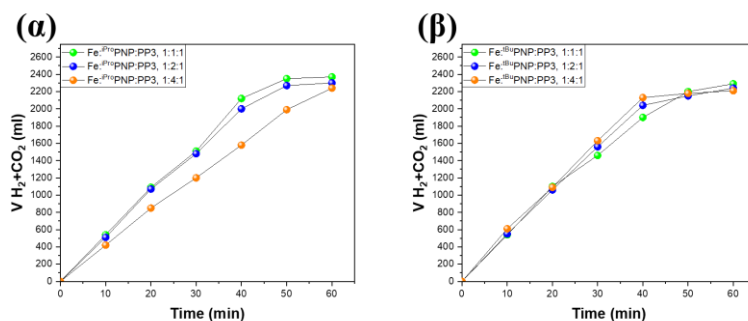


Εικόνα 122: Τιμές Eh για το σύστημα $[Fe:i^{Pro}PNP]$ από (α)-(γ), όπου (α) $[1:1]$, (β) $[1:2]$ και (γ) $[1:4]$. Για το σύστημα $[Fe:SiO_2@i^{Pro}PNP]$ από (δ)-(στ), όπου (δ) $[1:1]$, (ε) $[1:2]$ και (στ) $[1:4]$. Συνθήκες αντίδρασης: 5 ml PC, 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. Προσθήκη 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ και στη συνέχεια προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων (α)-(γ) $i^{Pro}PNP$ και (δ)-(στ) $SiO_2@i^{Pro}PNP$.

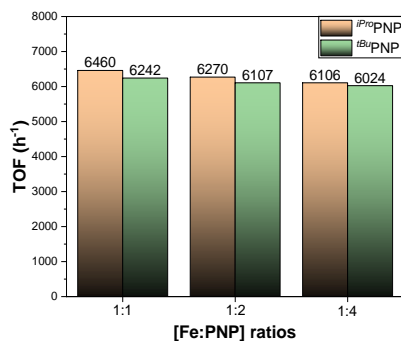


Εικόνα 123: Τιμές Eh για το σύστημα $[Fe:PNP]$ από (α)-(γ), όπου (α) [1:1], (β) [1:2] και (γ) [1:4]. Για το σύστημα $[Fe:SiO_2@PNP]$ από (δ)-(στ), όπου (δ) [1:1], (ε) [1:2] και (στ) [1:4]. Συνθήκες αντίδρασης: 5 ml PC, 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. Προσθήκη 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ και στη συνέχεια προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων (α)-(γ) $iBuPNP$ και (δ)-(στ) $SiO_2@iBuPNP$.

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τη χαρτογράφηση του Eh, διεξήχθησαν τα τυπικά πειράματα αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος σε ανθρακικό προπυλένιο (PC) στους 85 °C με 2 ml FA (48 mmol), για τα ομογενή συστήματα με τους $iProPNP$ και $iBuPNP$ σε διαφορετικές αναλογίες $[Fe:PNP]$ [1:1], [1:2] και [1:4] με την χρήση της PP3, όπου παρουσιάζονται στην Εικόνα 124. Επίσης, οι τιμές TOF παρουσιάζονται στην Εικόνα 125 (οι τιμές TON είναι ίδιες με αυτές των TOF καθώς ο χρόνος της αντίδρασης είναι 1 ώρα).

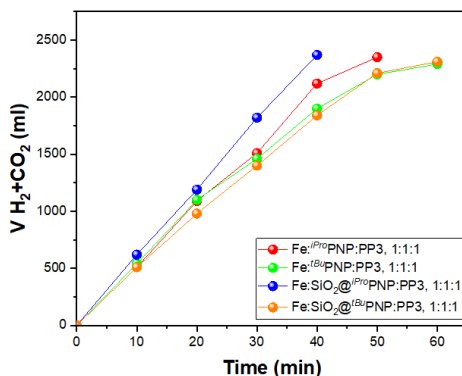


Εικόνα 124: Αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, από τα συστήματα $[Fe/PP3]$, όπου (α) $iProPNP$ και (β) $iBuPNP$ σε αναλογίες [1:1] (πράσινη σφαίρα), [1:2] (μπλε σφαίρα) και [1:4] (πορτοκαλί σφαίρα), αντίστοιχα. Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C, 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ αντέδρασαν με διαφορετικές ποσότητες (α) $iProPNP$ και (β) $iBuPNP$. Η αντίδραση ξεκίνησε μετά την προσθήκη 7,5 μmol PP3.



Εικόνα 125: Τιμές TOF της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, από τα συστήματα [Fe/PP3], όπου πράσινες μπάρες αντιστοιχούν στον *i*ProPNP και οι πορτοκαλί μπάρες αντιστοιχούν στον *t*BuPNP σε αναλογίες [1:1], [1:2] και [1:4], αντίστοιχα. Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂·6H₂O αντέδρασαν με διαφορετικές ποσότητες *i*ProPNP και *t*BuPNP. Η αντίδραση ξεκίνησε μετά την προσθήκη 7,5 μmol PP3.

Παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η ποσότητα του PNP υποκαταστάτη, μειώνεται η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης, με την καλύτερη να είναι η [1:1] και στους δύο, με τιμές TOF 6.460 h⁻¹ και 6.242 h⁻¹ για τον *i*ProPNP και *t*BuPNP, αντίστοιχα. Έτσι, τα πειράματα της καταλυτικής αφυδρογόνωσης διατηρούν την αναλογία [Fe:PNP] [1:1] και για την ομογενή και για την ετερογενή κατάλυση, καθώς η επιπλέον ποσότητα του υποκαταστάτη PNP ως πρόσθετο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης. Συνεχίζοντας, το μυρμηκικό οξύ, καταλυμένο από τα συστήματα Fe/*i*ProPNP/PP3, Fe/SiO₂@*i*ProPNP/PP3, Fe/*t*BuPNP/PP3 ή Fe/SiO₂@*t*BuPNP/PP3 με την αναλογία [Fe:PNP] 1:1, παρουσιάζεται στην Εικόνα 126.

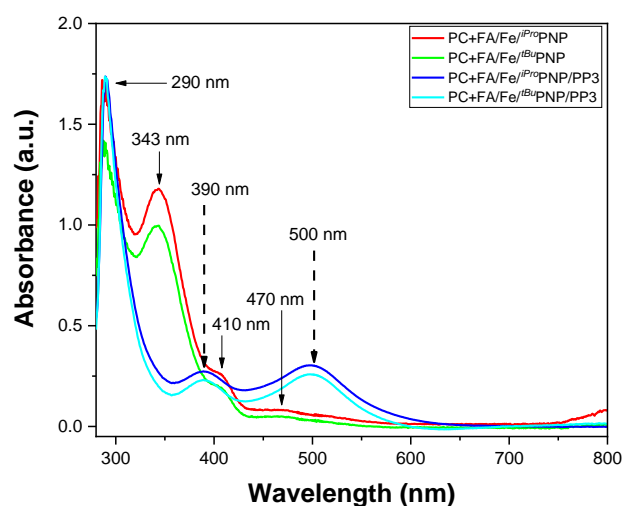


Εικόνα 126: Αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος συναρτήσει του χρόνου, από τα συστήματα [Fe/PP3]=[1:1:1], όπου (α) *i*ProPNP (κόκκινη γραμμή), (β) *t*BuPNP (πράσινη γραμμή), (γ) SiO₂@*i*ProPNP (μπλε γραμμή) και (δ) SiO₂@*t*BuPNP (πορτοκαλί γραμμή). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C, 7,5 μmol Fe(BF₄)₂·6H₂O αντέδρασαν με 7,5 μmol (α) *i*ProPNP, (β) SiO₂@*i*ProPNP (40 mg) (γ) *t*BuPNP ή (δ) SiO₂@*t*BuPNP (53 mg). Η αντίδραση ξεκίνησε μετά την προσθήκη 7,5 μmol PP3.

Αναλυτικότερα, το ομογενές καταλυτικό σύστημα $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ παρήγαγε περισσότερα από 2.300 ml αερίων σε 50 λεπτά με 6.406 TON και TOF 7.718 h^{-1} . Το σύστημα $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ παρήγαγε 2.260 ml αερίων σε 60 λεπτά με 6.242 TON και TOF. Για σύγκριση, το πρώτο ομογενές σύστημα διπλού υποκαταστάτη $[\text{Fe}/\text{Lg}/\text{PP3}]$ που αναφέρθηκε από εμάς, όπου το Lg μια βάση Schiff και έδρασε σαν τον δεύτερο υποκαταστάτη, πέτυχε τιμή TOF 5.208 h^{-1} , σημαντικά χαμηλότερη από αυτές που παρουσιάζονται στα συστήματα που αναφέρονται εδώ [200]. Είναι ενδιαφέρον ότι το ετερογενές $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ σύστημα είναι ακόμη πιο γρήγορο από το αντίστοιχο ομογενές δίνοντας 6.460 TON μέσα σε 40 λεπτά και επιτυγχάνοντας τιμή TOF 9.787 h^{-1} , που είναι αρκετά υψηλότερη. Τέλος, το δεύτερο ετερογενές σύστημα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ έδωσε 6.297 TON και TOF μέσα σε μία ώρα, τιμή που είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίστοιχη του ομογενούς $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ καταλυτικού συστήματος.

6.4.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη καταλυτικών συστημάτων

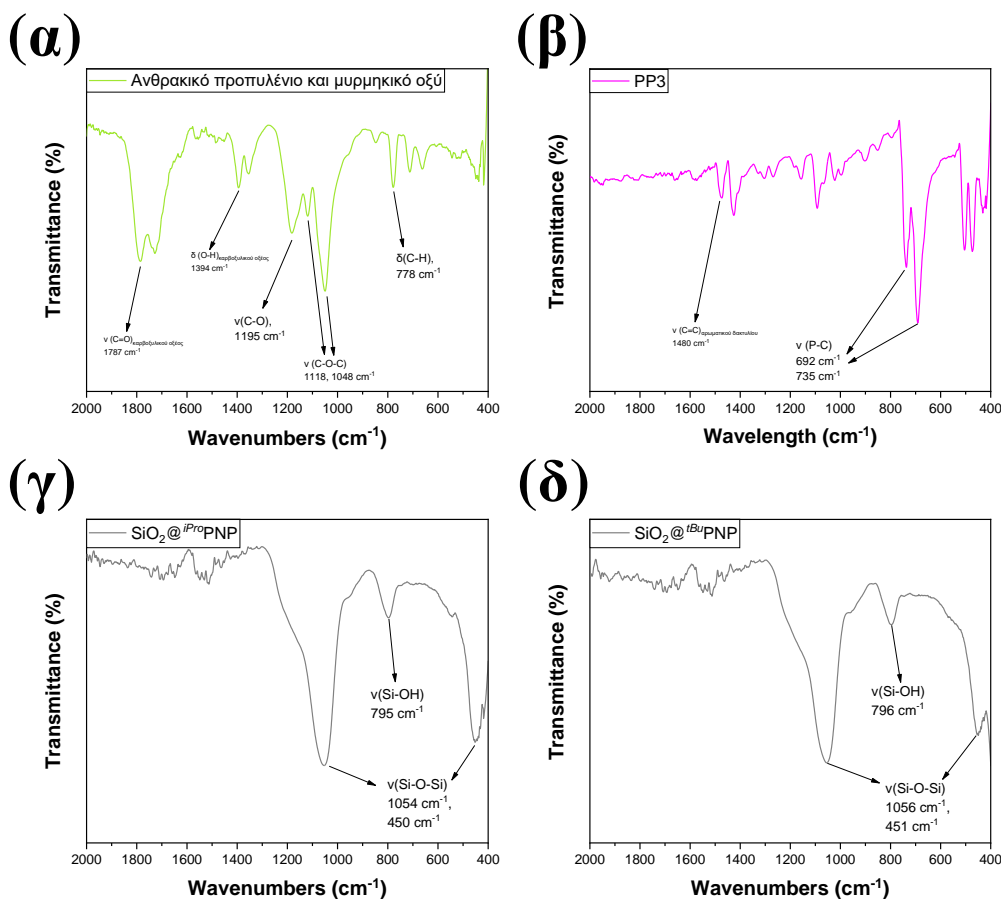
Για να επιβεβαιωθεί ο σχηματισμός των ενεργών καταλυτών από τα συστήματα $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$, καταγράφηκαν τα φάσματα UV-Vis των $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$, χωρίς την προσθήκη της PP3, και τα αντίστοιχα φάσματα μετά την προσθήκη της PP3, όπως φαίνεται στην Εικόνα 127.



Εικόνα 127: UV-Vis φάσματα των $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$ (κόκκινη γραμμή) και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$ (πράσινη γραμμή) σε ανθρακικό προπυλένιο και μυρμηκικό οξύ. Τα αντίστοιχα UV-Vis φάσματα των $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$ μετά την προσθήκη PP3 απεικονίζονται με τη μπλε και την κυανή γραμμή, αντίστοιχα.

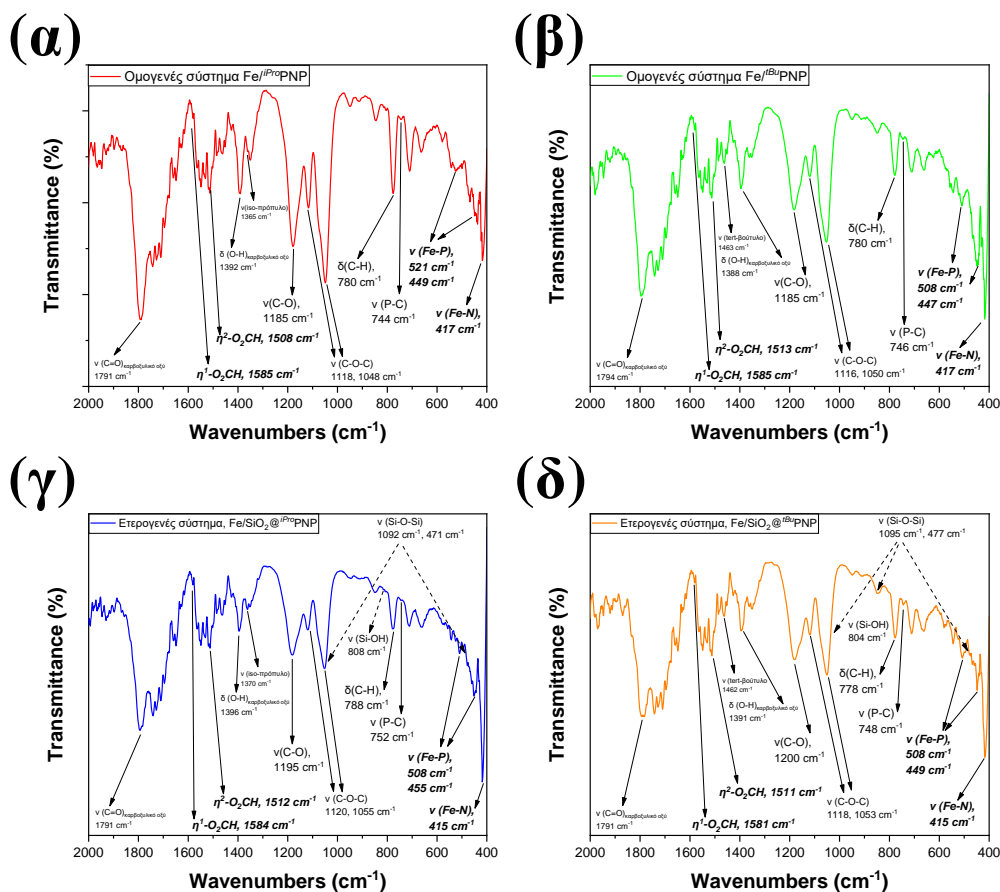
Τα UV-Vis φάσματα των $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$ παρουσιάζουν ανάλογο προφίλ όπου οι έντονες κορυφές που παρατηρούνται στα 290 nm και 343 nm, καθώς και οι χαμηλής έντασης κορυφές στα 410 nm και 470 nm, αποδίδονται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{2+} και στις μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) λόγω της αλληλεπίδρασης του Fe^{2+} με τους PNP υποκαταστάτες ($d \rightarrow \pi^*_{\text{PNP}}$) [200], [251], [370], [371]. Και στα δύο συστήματα μετά την προσθήκη της PP3, παρατηρείται η δημιουργία μιας κορυφής στα 500 nm η οποία αποδίδεται στη μετάβαση MLCT που προέρχεται από την αλληλεπίδραση του Fe^{2+} με την PP3 ($d \rightarrow \pi^*_{\text{PP3}}$) [200], [251], [370], [371]. Αυτό δείχνει σαφώς το σχηματισμό των συστημάτων $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ κατά την κατάλυση. Η μεσαίας έντασης κορυφή στα 390 nm, η οποία εμφανίστηκε μετά την προσθήκη της PP3 και στα δύο συστήματα, υποδηλώνει τη δημιουργία των ενεργών ειδών Fe-H που εμπλέκονται άμεσα σε αυτού του είδους την κατάλυση και υποστηρίζει περαιτέρω την δραστηριότητα των συστημάτων [200], [251], [370], [371].

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η *in-situ* ATR μετρήσεις, στις καταλυτικές συνθήκες, για τα ομογενή συστήματα $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ καθώς και για τα ετερογενή συστήματα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}/\text{PP3}]$. Καταγράφηκαν επίσης τα αντίστοιχα φάσματα για τα συστήματα $[\text{Fe}^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$, $[\text{Fe}^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$, $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}]$, χωρίς PP3. Για τη μελέτη αυτή, τα καταλυτικά συστατικά αναμείχθηκαν με KBr και στη συνέχεια μετρήθηκαν στο φασματοόμετρο ATR. Ως κοντρόλ πειράματα, πάρθηκαν και τα φάσματα ATR του ανθρακικού προπυλενίου μαζί με το μυρμηκικό οξύ, της PP3 και των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{i\text{Pro}}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{t\text{Bu}}\text{PNP}$ (Εικόνα 128).



Εικόνα 128: ATR φάσματα των (α) ανθρακικού προπυλενίου και μυρμηκικού οξέος, (β) της PP3, (γ) του υλικού $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$ και (δ) του υλικού $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$.

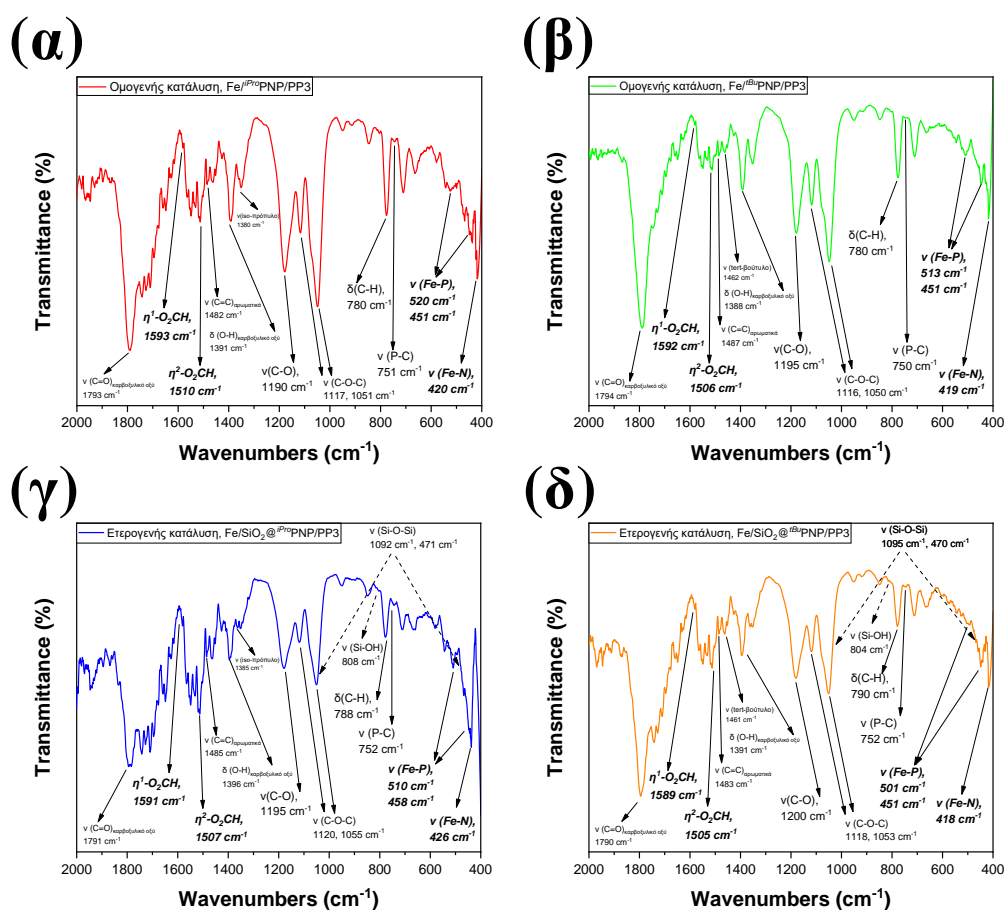
Από το φάσμα του ανθρακικού προπυλενίου και του μυρμηκικού οξέος της Εικόνας 128 (α), οι κορυφές στα 1787 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} και 1195 cm^{-1} αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης του C=O δεσμού, στην δόνηση κάμψης του O-H δεσμού και στην δόνηση τάσης του C-O δεσμού, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι κορυφές στα 1115 cm^{-1} και 1048 cm^{-1} αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης ασύμμετρου C-O-C δεσμού του ανθρακικού προπυλενίου. Στην Εικόνα 128 (β), οι κορυφές στα 1480 cm^{-1} , 735 cm^{-1} και 692 cm^{-1} αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης του C=C δεσμού των αρωματικών δακτυλίων, στην δόνηση κάμψης του P-C δεσμού, αντίστοιχα, της PP3 [262], [371]. Στα φάσματα ATR των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$ και $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$ που παρουσιάζονται και αυτά με την σειρά τους στην Εικόνα 128 (γ) και (δ), αντίστοιχα, κυριαρχούν οι κορυφές στα 1054 cm^{-1} και 450 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης του Si-O-Si δεσμού, ενώ η κορυφή στα 795 cm^{-1} αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του Si-OH δεσμού.



Εικόνα 129: In-situ ATR φάσματα για τα συστήματα με Fe (α) ⁱProPNP, (β) ^tBuPNP, (γ) SiO₂@ⁱProPNP και (δ) SiO₂@^tBuPNP, χωρίς την προσθήκη της PP3.

Στην Εικόνα 129 παρουσιάζονται τα ATR φάσματα των συστημάτων [Fe/ⁱProPNP] (Εικόνα 129 (α)), [Fe/^tBuPNP] (Εικόνα 129 (β)), [Fe/SiO₂@ⁱProPNP] (Εικόνα 129 (γ)) και [Fe/SiO₂@^tBuPNP] (Εικόνα 129 (δ)), σε ανθρακικό προπυλένιο και μυρμηκικό οξύ. Σε αυτά τα τέσσερα φάσματα, οι δύο κορυφές που εμφανίστηκαν περίπου στα 510 cm⁻¹ και 450 cm⁻¹ και η μία στα 417 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των Fe-P και Fe-N δεσμών αντίστοιχα, οπότε μπορούμε να επιβεβαιώσουμε το σχηματισμό των συμπλόκων Fe-PNP, σε όλες τις περιπτώσεις. Η κορυφή στα 1380 cm⁻¹ στην Εικόνα 129 (α) και (γ) αποδίδεται στις iso-προπυλομάδες του ⁱProPNP υποκαταστάτη [372] και εκείνη στα 1462 cm⁻¹ στην Εικόνα 129 (β) και (δ) στις tert-βουτυλομάδες του ^tBuPNP υποκαταστάτη [373]. Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si από τη μήτρα των σωματιδίων SiO₂ που παρουσιάζονται στην Εικόνα 128 (γ) και (δ) συμπίπτουν με τις ισχυρές κορυφές από την δόνηση τάσης του C-O-C δεσμού που προκύπτουν από το ανθρακικό προπυλένιο,

όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 129 (γ) και (δ). Επιπλέον, δύο άλλες κορυφές που εντοπίζονται στα 1585 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} και στα 1508 cm^{-1} , 1513 cm^{-1} σε όλα τα φάσματα αποδίδονται σε δονήσεις τάσεις του μυρμηκικού ανιόντος (HCOO^-), οι οποίες είναι ενδεικτικές και για τον τύπο δέσμησης του ανιόντος HCOO^- , δηλαδή $\eta^1\text{-O}_2\text{CH}$ και $\eta^2\text{-O}_2\text{CH}$, αντίστοιχα [262], [371]. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι το σύμπλοκο $[\text{Fe}/\text{PNP}/\text{FA}]$ έχει σχηματιστεί σε όλες τις περιπτώσεις, ωστόσο, όπως επιβεβαιώνουν τα άμεσα καταλυτικά δεδομένα, η καταλυτική διεργασία δεν προχωρεί. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αποτυχία δημιουργίας του κατάλληλου ανηγμένου περιβάλλοντος για την κατάλυση, γεγονός που προκύπτει από τις θετικές τιμές Eh που μετρήθηκαν εδώ, όπως αναφέραμε παραπάνω.



Εικόνα 130: In-situ ATR φάσματα για τα συστήματα Fe που χρησιμοποιούν (α) $i\text{Pr}$ PNP, (β) $i\text{Bu}$ PNP, (γ) $\text{SiO}_2@^{i\text{Pr}}\text{PNP}$ και (δ) $\text{SiO}_2@^{i\text{Bu}}\text{PNP}$, με προσθήκη της PP3.

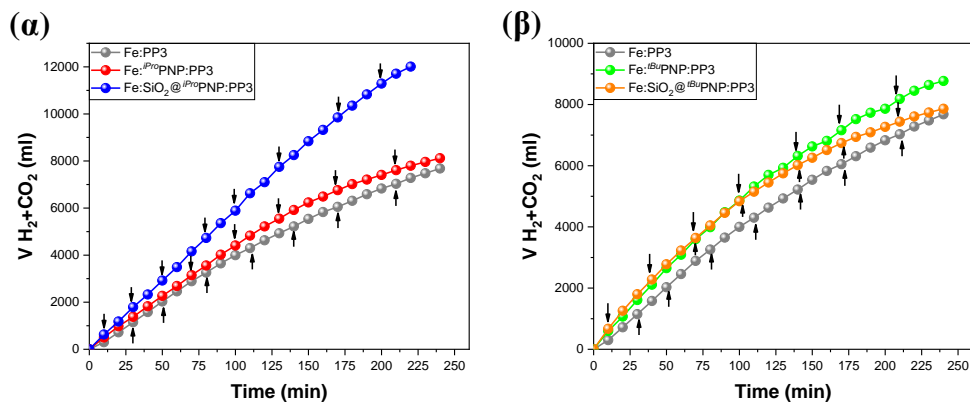
Εν συνεχεία, στην Εικόνα 130 παρουσιάζονται τα ATR φάσματα των πλήρων καταλυτικών συστημάτων $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (α)), $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (β)), $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (γ)) και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (δ)), σε ανθρακικό προπυλένιο και μυρμηκικό οξύ. Συγκρίνοντας αυτό το σύνολο φασμάτων ATR με εκείνα της Εικόνας 129, η διαφορά προέρχεται από την προσθήκη PP3, η οποία έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή μετατόπιση των κορυφών του δεσμού ν(Fe-P) λόγω της ένταξης του PP3 στο κέντρο του Fe. Αναλυτικότερα, οι κορυφές αυτές από 521 cm^{-1} και 449 cm^{-1} για το $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}]$ σύστημα (Εικόνα 130 (α)) και από 508 cm^{-1} και 456 cm^{-1} για το $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}]$ σύστημα (Εικόνα 130 (β)) εντοπίζονται στα 520 cm^{-1} και 451 cm^{-1} στο φάσμα του $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (α)) και στα 510 cm^{-1} και 458 cm^{-1} στο φάσμα του $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (β)). Ανάλογη μετατόπιση καταγράφηκε και στα ετερογενή συστήματα, που οι κορυφές που αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης του Fe-P δεσμού από 508 cm^{-1} και 455 cm^{-1} στο φάσμα του $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}]$ (Εικόνα 130 (γ)) και από 508 cm^{-1} και 449 cm^{-1} σε αυτό του $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}]$ (Εικόνα 130 (δ)) εμφανίζονται στα 510 cm^{-1} και 458 cm^{-1} στο φάσμα του $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (γ)) και στα 501 cm^{-1} και 451 cm^{-1} σε αυτό του $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (δ)).

Η σύνδεση της PP3 με τον Fe επηρεάζει επίσης τον δεσμό Fe-N, οδηγώντας πιθανώς σε λιγότερο ισχυρή ένταξη αυτής, και γενικά, με τα μόρια των PNP υποκαταστατών. Έτσι, η δόνηση τάσης του Fe-N δεσμού που εντοπίζεται στα 417 cm^{-1} στα φάσματα του $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}]$ (Εικόνα 129 (α)) και του $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}]$ (Εικόνα 129 (β)) μετατοπίστηκε στα 420 cm^{-1} και 419 cm^{-1} στα φάσματα του $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (α)) και του $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (β)), αντίστοιχα. Κατά ανάλογο τρόπο, η εν λόγω κορυφή από τα 415 cm^{-1} που απεικονίζεται στα φάσματα των $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}]$ (Εικόνα 129 (γ)) και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}]$ (Εικόνα 129 (δ)) είναι μετατοπισμένη στα 426 cm^{-1} και 418 cm^{-1} στα φάσματα των $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (γ)) και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 130 (δ)) συστημάτων, αντίστοιχα. Αυτά τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρέχουν περαιτέρω ενδείξεις ότι το σύνολο των ομογενών συστημάτων $[\text{Fe}/\text{PNP}/\text{PP3}]$ και ετερογενών συστημάτων $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@\text{PNP}/\text{PP3}]$ αποτελούν τους ενεργούς και λειτουργικούς καταλύτες στην κατάλυση της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος [262], [371]. Επιπλέον, στα φάσματα της Εικόνας 130 (α) και (γ), η κορυφή στα 1380 cm^{-1} αποδίδεται στις iso-προπυλομάδες του $i\text{ProPNP}$ υποκαταστάτη [372], ενώ εκείνες στα 1462 cm^{-1} στα

φάσματα της Εικόνας 130 (β) και (δ), στις ομάδες tert-βουτυλομάδων του *tBu*PNP υποκαταστάτη [373]. Επίσης, η κορυφή κοντά στα 1485 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του C=C δεσμού των αρωματικών δομών που περιλαμβάνονται στη δομή της PP3. Όπως και στα φάσματα της Εικόνας 129, οι κορυφές που αναφέρονται στις δονήσεις τάσεων του Si-O-Si δεσμού, επικαλύπτονται από την ισχυρή κορυφή που αναφέρεται στην δόνηση τάσης του C-O-C δεσμού από την παρουσία του ανθρακικού προπυλενίου (Εικόνα 130 (γ) και (δ)). Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1589 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} και στα 1505 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} σε όλα τα φάσματα αποδίδονται σε δονήσεις τάσεων του μυρμηκικού ανιόντος που υποδηλώνουν μονοδοντική ή/και χηλική ένταξη, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως [262], [371].

6.4.1.3 Συνεχής τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος

Για την περαιτέρω αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν καταλυτικά πειράματα υπό συνεχή τροφοδοσία αυτού. Η κατάλυση εξελίσσεται υπό τις ίδιες συνθήκες και υιοθετώντας το πρωτόκολλο που αναφέρθηκε παραπάνω, δηλαδή με τη χρήση 2 ml μυρμηκικού οξέος στην αρχή της αντίδρασης, ωστόσο, όταν απελευθερώθηκαν 1.200 ml αερίων, όγκος που κατά προσέγγιση εκτιμάται ότι έχει παραχθεί από την αποσύνθεση 1 ml FA, προστίθεται άλλο 1 ml μυρμηκικού οξέος. Υπό αυτή τη ρύθμιση, η κατάλυση εξελίσσεται για 4 ώρες και καταναλώνει 8-10 ml μυρμηκικού οξέος. Η παραγωγή αερίου από την καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος συναρτήσει του χρόνου από τα συστήματα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ δίνεται στην Εικόνα 133. Για λόγους σύγκρισης, η απόδοση του $[\text{Fe}/\text{PP3}]$ χωρίς κανέναν από τους δύο PNP υποκαταστάτες, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες δίνεται επίσης στην Εικόνα 131. Στον Πίνακα 16, παρουσιάζονται τα συνολικά εισαγόμενα ml του μυρμηκικού οξέος, ο όγκος των παραγόμενων αερίων, οι τιμές TON, TOF και ο ρυθμός παραγωγής αερίων για όλα τα παραπάνω συστήματα.



Εικόνα 131: Συνεχής τροφοδοσία μωρμηκικού οξέος των συστημάτων (α) $[Fe/iProPNP/PP3]$ (κόκκινη γραμμή), $[Fe/SiO_2@iProPNP/PP3]$ (μπλε γραμμή), $[Fe/PP3]$ χωρίς PNP (γκρίζα γραμμή), (β) $[Fe/tBuPNP/PP3]$ (πράσινη γραμμή), $[Fe/SiO_2@tBuPNP]$ (πορτοκαλί γραμμή), $[Fe/PP3]$ χωρίς PNP (γκρίζα γραμμή). Τα βέλη υποδεικνύουν την προσθήκη νέας ποσότητας FA (1 ml). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml FA στους 85 °C. 7,5 μmol $Fe(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ αντιδρούν με 7,5 μmol $iProPNP$, $SiO_2@iProPNP$ (40 mg), $tBuPNP$ και $SiO_2@tBuPNP$ (53 mg). Η αντίδραση αρχίζει μετά την προσθήκη 7,5 μmol PP3.

Πίνακας 16: Συνολικός όγκος μωρμηκικού οξέος που εισάχθηκε στα συστήματα, συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων, TON και TOF και ρυθμός παραγωγής αερίων στη συνεχή καταλυτική αφυδρογόνωση μωρμηκικού οξέος για όλα τα δοκιμασθέντα συστήματα.

Συστήματα	Συνολική ποσότητα μωρμηκικού οξέος που προστέθηκε (ml)	Συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON	TOF (h^{-1})	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)
Fe/PP3	9	7.680	20.936	5.234	40
Fe/ $iPro$ PNP/PP3	9	8.120	22.135	5.533	45
Fe/ tBu PNP/PP3	10	8770	23.907	5.976	53
Fe/ $SiO_2@iPro$ PNP/PP3					
1 st χρήση	11	12.010	35.079	9.643	65
2 nd χρήση	8	6.620	23.822	6.438	36
3 rd χρήση	4	3.260	15.550	4.190	17
Συνολικά	23	21.890	74.451		
Fe/ $SiO_2@tBu$ PNP/PP3	9	7.860	21.427	5.356	44

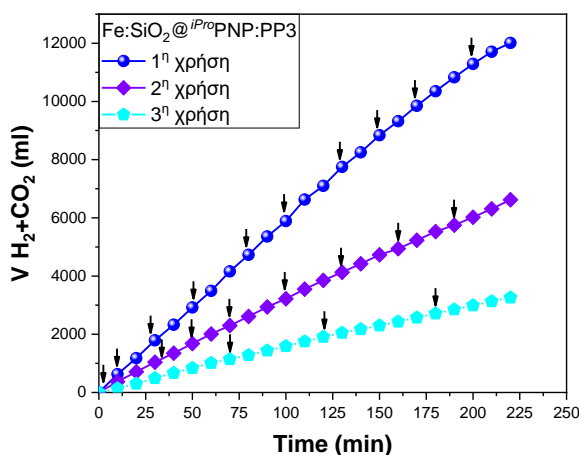
Σε συνεχή λειτουργία με συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος, τα ομογενή συστήματα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (α), κόκκινη γραμμή) και $[\text{Fe}/i\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (β), πράσινη γραμμή) κατέλυσαν 9 και 10 ml μυρμηκικού οξέος (βλ. Πίνακα 16) και παρήγαγαν 8.120 και 8.770 ml αερίων με ρυθμό 45 και 53 ml/min, αντίστοιχα. Όσον αφορά τις τιμές των TON, πέτυχαν 22.135 και 23.907 με τιμές TOF 5.533 h^{-1} και 5.976 h^{-1} , αντίστοιχα (Πίνακας 16). Τόσο το σύστημα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ όσο και το σύστημα $[\text{Fe}/i\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ παρουσίασαν καλύτερη απόδοση από το ομογενές σύστημα αναφοράς $[\text{Fe}/\text{PP3}]$ χωρίς PNP, το οποίο παρείχε 7.680 ml αερίων από 9 ml προστιθέμενου μυρμηκικού οξέος με ρυθμό 40 ml/min δίνοντας TON 20.936 και TOF 5.234 h^{-1} , αντίστοιχα. Η αυξημένη αντιδραστικότητα των συστημάτων σε σχέση με το σύστημα $[\text{Fe}/\text{PP3}]$, το οποίο δεν περιλαμβάνει κανέναν PNP ως δεύτερο υποκαταστάτη, οφείλεται στο ευεργετικό φαινόμενο του "double ligand", το οποίο έχουμε εισάγει στη βιβλιογραφία [200] και το φαινόμενο αυτό προέρχεται από το δεύτερο σ-δότη υποκαταστάτη, που εμπλουτίζει περαιτέρω ηλεκτρονιακά το μεταλλικό κέντρο και ενισχύει την καταλυτική του συμπεριφορά.

Το ετερογενές σύστημα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (β), πορτοκαλί γραμμή) παρουσίασε ελαφρώς καλύτερη καταλυτική απόδοση από το αντίστοιχο ομογενές $[\text{Fe}/i\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (β), πράσινη γραμμή) κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ωρών της κατάλυσης, ωστόσο παρουσίασε μια μικρή υστέρηση παρέχοντας τελικά 7.860 ml αερίων με μέσο ρυθμό παραγωγής αερίων 44 ml/min, TON 21.427 και τιμή TOF 5.356 h^{-1} . Αντίθετα, υπό συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος, το ετερογενές σύστημα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (α), μπλε γραμμή) είχε αρκετά καλύτερη απόδοση από το ομογενές ανάλογο σύστημα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ (Εικόνα 131 (α), κόκκινη γραμμή) ήταν μακράν το καλύτερο καταλυτικό σύστημα που μελετήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο. Παρείχε 12.010 ml αερίων μέσα σε 220 λεπτά αντίδρασης με ρυθμό 65 ml/min από την καταλυτική αποσύνθεση 11 ml μυρμηκικού, δίνοντας τιμές TON 35.079 και TOF 9.643 h^{-1} .

6.4.1.4 Ανακύκλωση των καταλυτικών υλικών

Η αυξημένη αντιδραστικότητα του $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ υπό συνεχή καταλυτική λειτουργία και η ετερογενής φύση του υλικού $\{\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}\}$ μας ώθησαν να ανακτήσουμε το στερεό υλικό από το καταλυτικό μείγμα προκειμένου να το επαναχρησιμοποιηθεί σε μια δεύτερη καταλυτική διεργασία με συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος. Το στερεό ανακτήθηκε από το μίγμα της αντίδρασης με

φυγοκέντρωση, πλύθηκε με μεθανόλη και ξηράθηκε στο dry pistol για 24 ώρες υπό κενό. Στα πειράματα ανακύκλωσης υιοθετήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο με τη διεργασία συνεχούς λειτουργίας, ωστόσο αντί για νέες ποσότητες πρόδρομου Fe και $\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$ ή $\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}$ χρησιμοποιήθηκαν τα ανακτηθέντα στερεά. Τα ανακτηθέντα υλικά $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}]$ δοκιμάστηκαν σε μια δεύτερη καταλυτική διεργασία υπό συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος. Το σύστημα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{tBu}\text{PNP}]$ δεν μπόρεσε να αποδώσει μετά την πρώτη χρήση, ωστόσο, το σύστημα $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}]$ λειτούργησε εκ νέου για δεύτερη φορά, μετά την προσθήκη νέας δόσης PP3, και παρείχε 6.620 ml αερίων από τη διάσπαση 8 ml μυρμηκικού οξέος με μέσο ρυθμό παραγωγής αερίων 36ml/min (Εικόνα 132, μωβ γραμμή), δίνοντας τιμές TON 23.822 και TOF 6.438 h^{-1} , αντίστοιχα (Πίνακας 16).



Εικόνα 132: Συνεχής τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος και ανακύκλωση του συστήματος $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}/\text{PP3}]$ (1^η χρήση μπλε γραμμή, 2^η χρήση μωβ γραμμή, 3^η χρήση κυανή γραμμή). Τα βέλη υποδεικνύουν την προσθήκη νέας ποσότητας μυρμηκικού οξέος (1 ml). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml FA στους 85°C . $7,5 \mu\text{mol Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αντιδρούν με $7,5 \mu\text{mol SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}$ (40 mg) (μόνο για την 1^η χρήση), για τη 2^η και την 3^η χρήση χρησιμοποιήθηκαν τα ανακτημένα υλικά $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}]$. Η αντίδραση ξεκινά μετά την προσθήκη $7,5 \mu\text{mol PP3}$.

Το υλικό $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{iPro}\text{PNP}]$ ανακτήθηκε για δεύτερη φορά, πλύθηκε, ξηράθηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε στην καταλυτική διεργασία υπό συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος για 3^η φορά. Η απόδοσή του, όσον αφορά την παραγωγή αερίου σε συνάρτηση με το χρόνο, δίνεται στην Εικόνα 132, κυανή γραμμή, και παρόλο που εξακολουθούσε να είναι ενεργός, η παρατηρούμενη δραστηριότητα ήταν αρκετά

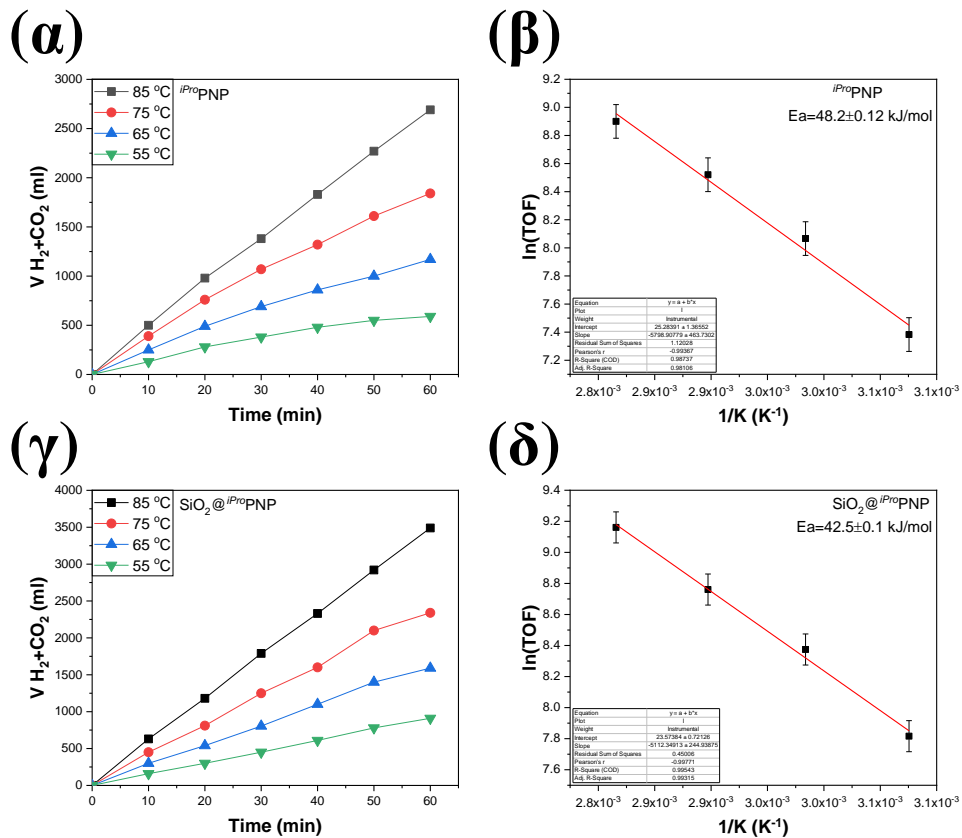
μειωμένη (για λεπτομέρειες, βλ. Πίνακα 16). Μετά την 3^η χρήση, δεν ήταν πλέον σε θέση να καταλύσει νέες ποσότητες μυρμηκικού οξέος.

Με βάση τα παραπάνω πειράματα, αναδείχθηκε η ικανότητα του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}$ να σχηματίζει σταθερές και ανθεκτικές ενώσεις $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}]$, οι οποίες είναι σε θέση να λειτουργούν στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος υπό συνεχή τροφοδοσία αυτού, να ανακτώνται και να επαναλειτουργούν σε νέες καταλυτικές διεργασίες. Σε αυτό το πλαίσιο, το υλικό $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}]$ με την PP3, λειτούργησε 3 φορές παράγοντας συνολικά 21.890 ml αερίων μέσω της διάσπασης 23 ml μυρμηκικού οξέος και επιτυγχάνοντας TON 74.451.

6.4.1.5 Θερμοδυναμική ανάλυση Arrhenius

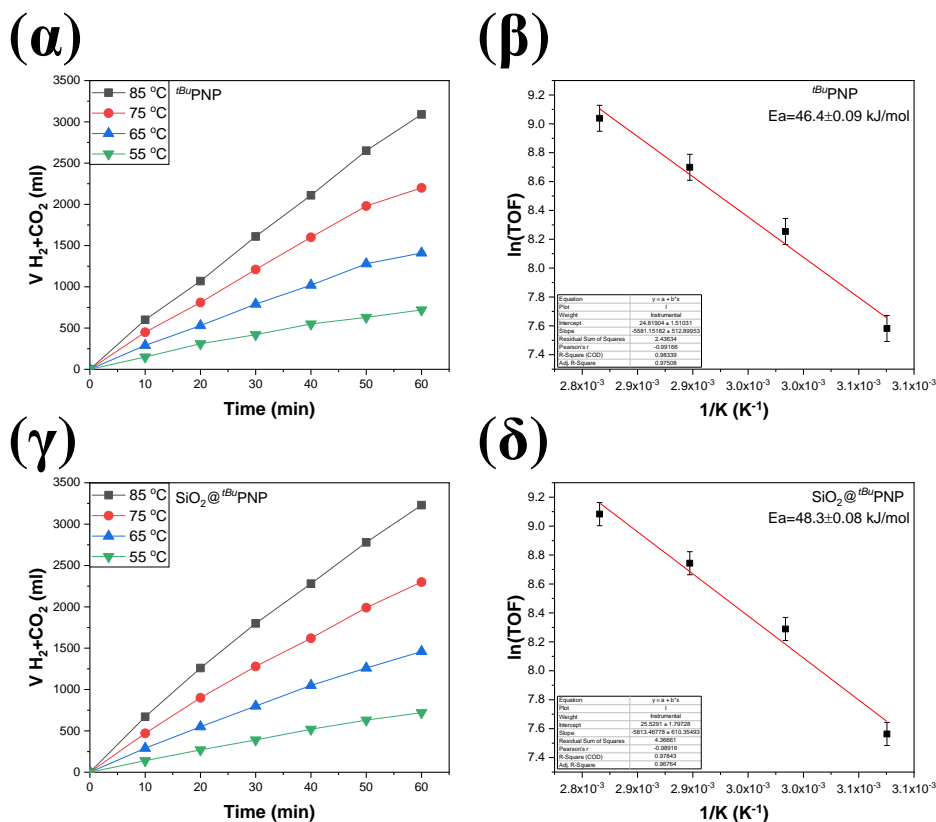
Μετρήθηκε η παραγωγή αερίου συναρτήσει του χρόνου για την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος από τα συστήματα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$, $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@t\text{BuPNP}/\text{PP3}]$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 85°C, 75°C, 65°C και 55°C, και παρατίθεται στις Εικόνες 136 και 137. Οι αντίστοιχες τιμές TOF εφαρμόστηκαν στην εξίσωση Arrhenius (λεπτομέρειες για την διαδικασία εύρεσης της ενέργειας ενεργοποίησης παρατίθενται στο Κεφάλαιο 2) για να σχηματιστούν τα διαγράμματα Arrhenius.

Στην Εικόνα 133 (α) και (γ) παρουσιάζεται η παραγωγή αερίου σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τα συστήματα $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$, ενώ τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius δίνονται στην Εικόνα 133 (β) και (δ), αντίστοιχα. Με βάση τις γραμμικές προσαρμογές Arrhenius, η ενέργεια ενεργοποίησης για το $[\text{Fe}/i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ και το $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@i\text{ProPNP}/\text{PP3}]$ υπολογίστηκε ότι είναι $E_a=48,2\pm 0,1$ kJ/mol και $E_a=42,5\pm 0,1$ kJ/mol, αντίστοιχα, γεγονός που ερμηνεύσει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του τελευταίου συστήματος.



Εικόνα 133: Παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες καταλυόμενη από (α) $[Fe/iProPNP/PP3]$ και (γ) $[Fe/SiO_2@iProPNP/PP3]$. Το διάγραμμα Arrhenius για το $[Fe/iProPNP/PP3]$ δίνεται στο (β) και για το $[Fe/SiO_2@iProPNP/PP3]$ στο (δ). Οι γραμμές είναι προσαρμοσμένες στα δεδομένα με παράμετρο την εξίσωση Arrhenius.

Η παραγωγή αερίου σε σχέση με το χρόνο από την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος σε διαφορετικές θερμοκρασίες καταλυόμενη από τα συστήματα $[Fe/iBuPNP/PP3]$ και $[Fe/SiO_2@iBuPNP/PP3]$ δίνεται στην Εικόνα 134 (α) και (γ), αντίστοιχα. Τα διαγράμματα της Εικόνας 134 (β) και (δ) παρουσιάζουν τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις Arrhenius, όπου οι ευθείες προσαρμόζονται στα δεδομένα που έχουν παραμετροποιηθεί στην εξίσωση Arrhenius. Αυτή η ανάλυση μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε ότι είναι $E_a = 46,4 \pm 0,09$ kJ/mol για $[Fe/iBuPNP/PP3]$ και $E_a = 48,3 \pm 0,08$ kJ/mol για $[Fe/SiO_2@iBuPNP/PP3]$, υποδεικνύοντας μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων.



Εικόνα 134: Παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες καταλυόμενη από (α) $[Fe/tBuPNP/PP3]$ και (γ) $[Fe/SiO_2@tBuPNP/PP3]$. Το διάγραμμα Arrhenius για το $[Fe/tBuPNP/PP3]$ δίνεται στο (β) και για το $[Fe/SiO_2@tBuPNP/PP3]$ στο (δ). Οι γραμμές είναι προσαρμοσμένες στα δεδομένα με παράμετρο την εξίσωση Arrhenius.

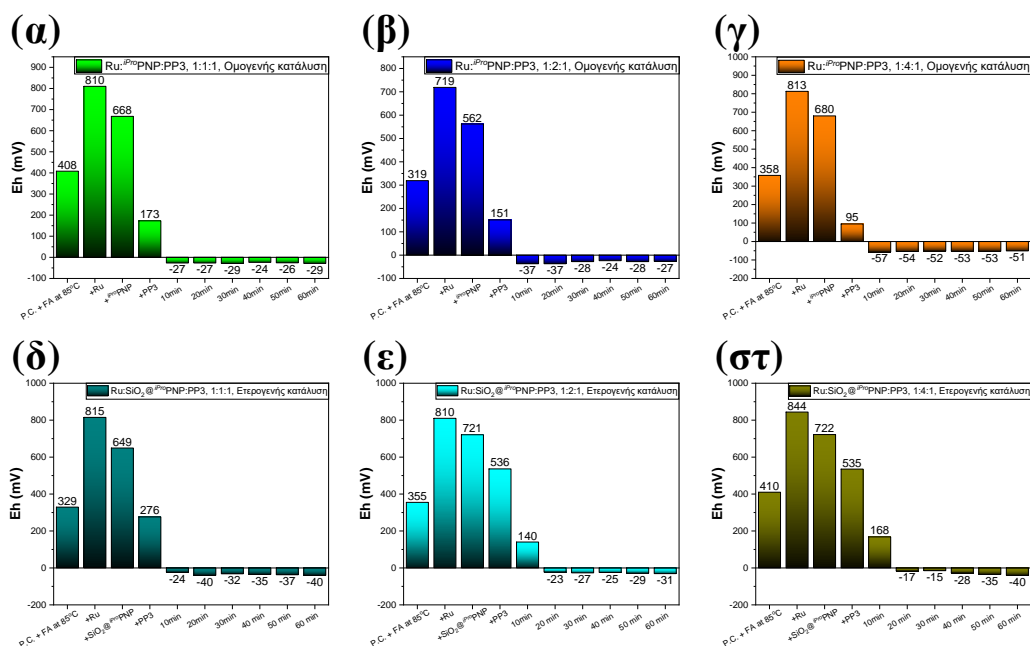
Η οριακή διαφορά στο E_a μεταξύ των δύο οδηγεί σε σχεδόν πανομοιότυπα αποτελέσματα στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Ωστόσο, ευνοούνται ελαφρώς τα ετερογενή συστήματα, με αποτέλεσμα την παραγωγή ελαφρώς μεγαλύτερου όγκου αερίου κατά τη συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος (βλ. Εικόνα 131).

6.4.2 Συστήματα με Ru ως μέταλλο

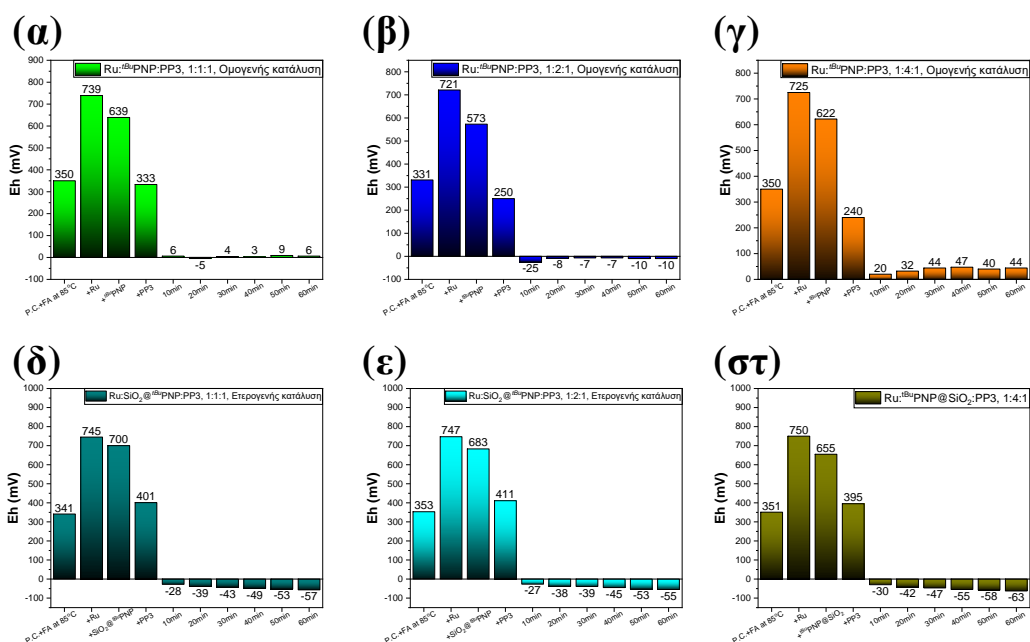
6.4.2.1 Μελέτη του δυναμικού διαλύματος Eh και αξιολόγηση της καταλυτικής διάσπασης του μυρμηκικού οξέος

Η ίδια ανάλυση του δυναμικού διαλύματος Eh, στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση διερευνήθηκε με το Ru ως μέταλλο αντί για το Fe. Οι μετρήσεις Eh παρουσιάζονται στην Εικόνα 135 (*iPro*PNP) και στην Εικόνα 136 (*tBu*PNP) για τα ομοιογενή ((α)-(γ)) και τα ετερογενή ((δ)-(στ)) συστήματα. Είναι προφανές ότι οι τιμές Eh για όλα τα συστήματα, χρησιμοποιώντας και τους δύο υποκαταστάτες PNP, τόσο

στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση, είναι σχεδόν οριακά αρνητικές. Αυτό δείχνει ότι η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος μπορεί να συμβεί, αν και με πολύ χαμηλό ρυθμό παραγωγής αερίου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και τρεις διαφορετικές αναλογίες [Ru:PNP] [1:1], [1:2] και [1:4], με σκοπό την χρήση της περίσσειας ποσότητας PNP ως πρόσθετο και πιθανή ρύθμιση του Eh σε πιο ευνοϊκές τιμές.



Εικόνα 135: Τιμές Eh για διαφορετικές αναλογίες [Ru:ⁱPro PNP], (α) 1:1 (πράσινο), (β) 1:2 (μπλε) και (γ) 1:4 (πορτοκαλί). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. 7,5 μmol RuCl₃xH₂O αντέδρασαν με διαφορετικές αναλογίες ⁱPro PNP (ομογενής κατάλυση), στη συνέχεια προστέθηκαν 7,5 μmol PP3 και ξεκίνησε η αντίδραση. Τιμές Eh για διαφορετικές αναλογίες [Fe:SiO₂@ⁱPro PNP], (δ) 1:1 (σκούρο πράσινο), (ε) 1:2 (κίτρινο) και (στ) 1:4 (σκούρο κίτρινο). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. 7,5 μmol RuCl₃xH₂O αντέδρασαν με διαφορετικές αναλογίες SiO₂@ⁱPro PNP, στη συνέχεια προστέθηκαν 7,5 μmol PP3 και ξεκίνησε η αντίδραση (ετερογενής κατάλυση) με την προσθήκη PP3.



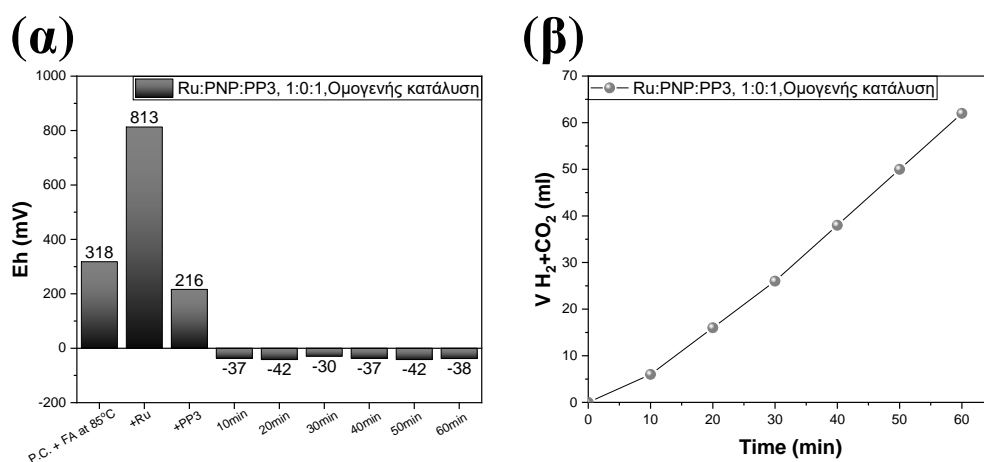
Εικόνα 136: Τιμές Eh για διαφορετικές αναλογίες [Ru:^{iBu}PNP], (α) 1:1 (πράσινο), (β) 1:2 (μπλε) και (γ) 1:4 (πορτοκαλί). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. 7,5 μmol RuCl₃xH₂O αντέδρασαν με διαφορετικές αναλογίες ^{iBu}PNP (ομογενής κατάλυση), στη συνέχεια προστέθηκαν 7,5 μmol PP3 και ξεκίνησε η αντίδραση. Τιμές Eh για διαφορετικές αναλογίες [Fe:SiO₂@^{iBu}PNP], (δ) 1:1 (σκούρο πράσινο), (ε) 1:2 (κυανό) και (στ) 1:4 (σκούρο κίτρινο). Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. 7,5 μmol RuCl₃xH₂O αντέδρασαν με διαφορετικές αναλογίες SiO₂@^{iBu}PNP, στη συνέχεια προστέθηκαν 7,5 μmol PP3 και ξεκίνησε η αντίδραση (ετερογενής κατάλυση) με την προσθήκη PP3.

Πίνακας 17: Ποσότητα μυρμηκικού οξέος που εισήχθη, συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων, TON και TOF από όλες τις αναλογίες στη συνεχή καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για συστήματα Ru/^{iPro}PNP/PP3.

[Ru: ^{iPro} PNP] αναλογίες	Ποσότητα μυρμηκικού οξέος (ml)	Συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON	TOF (h ⁻¹)
1:0	2	62	169	169
1:1	2	30	81	81
1:2	2	22	60	60
1:4	2	32	87	87

Τα καταλυτικά αποτελέσματα ομογενούς κατάλυσης, ο υποκαταστάτης ^{iPro}PNP, όταν συνδυάζεται με Ru και PP3, παρουσιάζει σταθερή απόδοση σε όλες τις αναλογίες ([1:1], [1:2] και [1:4]) με πολύ χαμηλό ρυθμό παραγωγής αερίων. Ωστόσο,

η απόδοσή του χειροτερεύει σημαντικά όταν το σύμπλοκο Ru/PP3 αντιδρά με τον i^{Pro} PNP, με αποτέλεσμα σχεδόν το ήμισυ της απόδοσης για την αναλογία [1:0] (χωρίς PNP). (Οι μετρήσεις Eh και τα καταλυτικά αποτελέσματα για την αναλογία [1:0] παρουσιάζονται στην Εικόνα 137). Πρόσθετες λεπτομέρειες σχετικά με τα καταλυτικά αποτελέσματα μπορούν να βρεθούν στον Πίνακα 17. Όσον αφορά τον υποκαταστάτη t^{Bu} PNP, η ομογενής κατάλυση δεν είναι αναποτελεσματική σε καμία αναλογία, αποδίδοντας μέγιστο όγκο αερίου περίπου 8 ml σε 60 λεπτά λειτουργίας.



Εικόνα 137: (α) Τιμές Eh του λόγου [Ru: PNP] [1:0]. (β) Αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος για την αναλογία [Ru:PNP] [1:0]. Καταλυτικές συνθήκες: 5 ml PC και 2 ml μυρμηκικό οξύ στους 85 °C. 7,5 μ mol $RuCl_3 \cdot xH_2O$ αντέδρασαν με 7,5 μ mol PP3 και η αντίδραση ξεκίνησε.

Στην ετερογενή κατάλυση, η χρήση του υλικού $SiO_2@i^{Pro}$ PNP είχε ως αποτέλεσμα τη μη παραγωγή αερίου και η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος δεν συμβαίνει καθόλου. Αντίθετα, το υλικό $SiO_2@t^{Bu}$ PNP μπορεί να καταλύσει τη μετατροπή του μυρμηκικού οξέος σε υδρογόνο, αν και με πολύ αργό ρυθμό, παράγοντας συνολικό όγκο αερίου 30-50 ml σε 60 λεπτά λειτουργίας όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 18. Ενώ η απόδοση παραμένει σχετικά χαμηλή, είναι ανώτερη από εκείνη του $SiO_2@i^{Pro}$ PNP, το οποίο δεν παρουσιάζει καμία δραστηριότητα στην ετερογενή κατάλυση, αλλά υπολείπεται του συστήματος χωρίς την προσθήκη $SiO_2@t^{Bu}$ PNP. Λόγω της χαμηλής κατανάλωσης μυρμηκικού οξέος κατά τη διάρκεια της κατάλυσης, μετρήσαμε τις αντιδράσεις μόνο μέχρι το 60^ο λεπτό χωρίς να προσθέσουμε επιπλέον μυρμηκικό οξύ για όλες τις αναλογίες τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

Πίνακας 18: Ποσότητα μυρμηκικού οξέος που εισήχθη, συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων, TON και TOF από όλες τις αναλογίες στη συνεχή καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για συστήματα Ru/SiO₂@^{tBu}PNP/PP3.

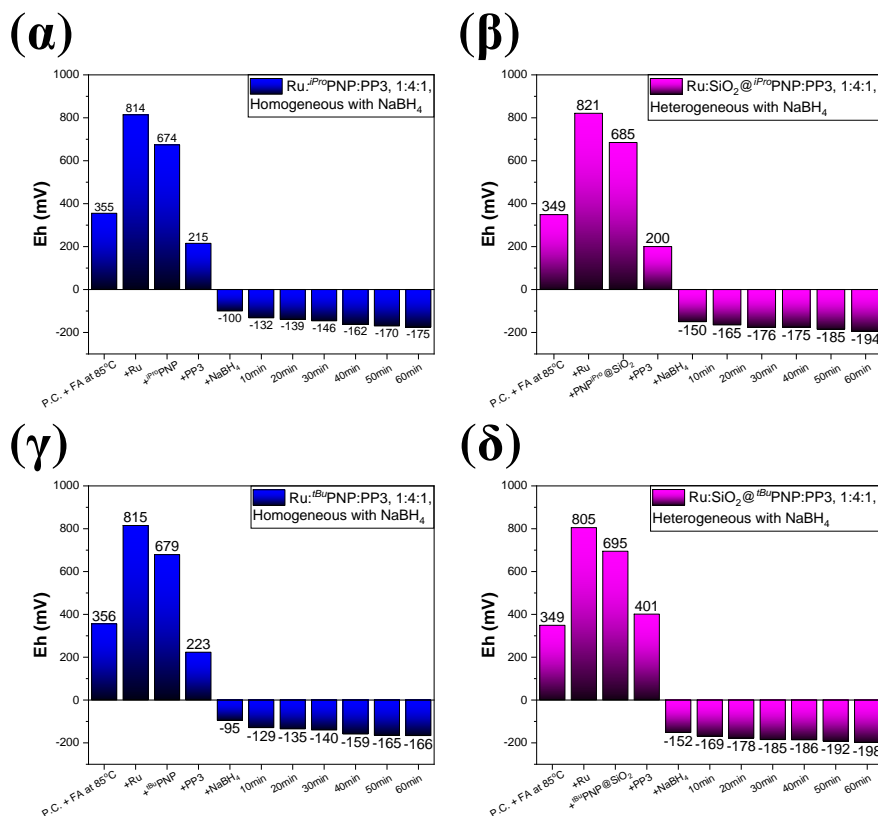
[Ru:SiO ₂ @ ^{tBu} PNP] αναλογίες	Ποσότητα μυρμηκικού οξέος (ml)	Συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON	TOF (h ⁻¹)
1:0	2	62	169	169
1:1	2	32	87	87
1:2	2	22	60	60
1:4	2	40	109	109

6.4.2.2 Προσθήκη αναγωγικού μέσου στην καταλυτική διεργασία

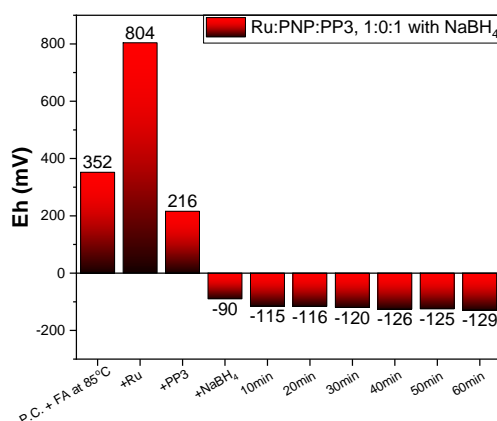
Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα μεταλλικά σύμπλοκα ή καταλύτες σε αυτή την διατριβή παρασκευάζονται *in-situ* μέσω της αντίδρασης πρώτων υλών χωρίς περαιτέρω τροποποιήσεις, όπως η δημιουργία υδριδίων ή η προσθήκη καρβονυλο-υποκαταστατών. Αυτές οι τροποποιήσεις, όταν υπάρχουν στα σύμπλοκα μετάλλων, βοηθούν στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος [183], [325], [352]. Ως εκ τούτου, στοχεύσαμε να διατηρήσουμε το *in-situ* χαρακτηριστικό των συστημάτων και να δημιουργήσουμε υδρίδια μετάλλων (Ru-H) προσθέτοντας εξωτερικά υδρίδια στο καταλυτικό σύστημα. Αυτό το πετύχαμε εισάγοντας υδατικό διάλυμα NaBH₄ στα συστήματα, με αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών Eh και την ενίσχυση των καταλυτικών διαδικασιών, τόσο των ομογενών όσο και ετερογενών, και για τους δύο PNP υποκαταστάτες.

Στην Εικόνα 138, παρουσιάζονται οι μετρήσεις Eh συστημάτων που περιέχουν PNP υποκαταστάτες τόσο σε ομογενή όσο και σε ετερογενή κατάλυση, χρησιμοποιώντας την αναλογία [Ru/PNP/PP3], [Ru/SiO₂@PNP/PP3]=[1:4], με σκοπό την αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη και την πιθανή χρήση του ως πρόσθετο. Αυτή η αναλογία επιλέχθηκε για να διερευνηθεί εάν η αυξημένη παρουσία PNP υποκαταστάτη συμβάλλει σε μείωση των τιμών του Eh. Παρατηρείται ότι η χρήση του NaBH₄ μετά τη δημιουργία του ενεργού καταλύτη [Ru/PNP/PP3] ή [Ru/SiO₂@PNP/PP3] μειώνει σημαντικά τις τιμές Eh, φτάνοντας περίπου τα -200 mV. Αντίθετα, σε συστήματα χωρίς NaBH₄, οι τιμές Eh διαμορφώνονται περίπου στα -50 mV (^{iPro}PNP), -20 mV (^{tBu}PNP), -40 mV (SiO₂@^{iPro}PNP) και -60 mV (SiO₂@^{tBu}PNP), όπως φαίνεται στις παραπάνω Εικόνες 135 και 136. Επίσης, στην Εικόνα 139

παρουσιάζονται οι μετρήσεις Eh για το σύστημα [Ru/PP3] με NaBH₄ και χωρίς τον PNP υποκαταστάτη.

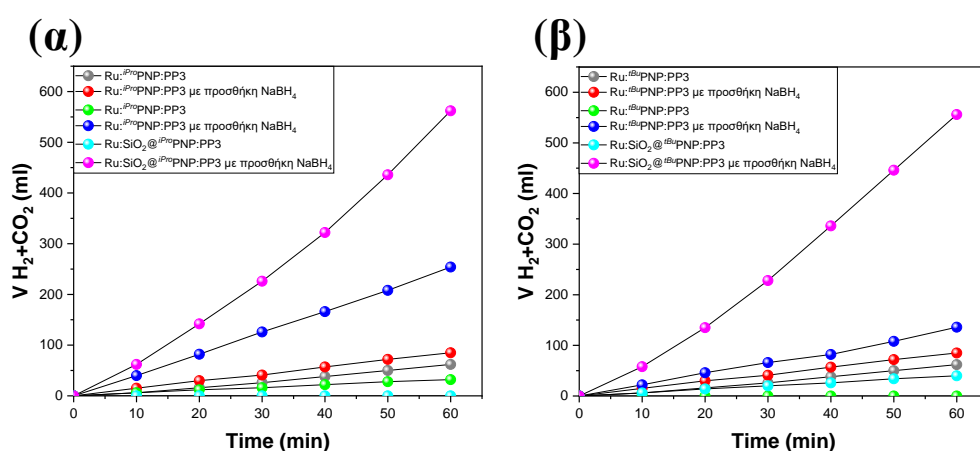


Εικόνα 138: Τιμές Eh για τα συστήματα που περιέχουν NaBH₄ μετά τη δημιουργία των ενεργών καταλυτών [Ru/PNP/PP3] και [Ru/SiO₂@PNP/PP3]. (α) με ^{iPro}PNP σε ομογενή, (β) με SiO₂@iProPNP σε ετερογενή, (γ) με ^{iBu}PNP σε ομογενή και (δ) με SiO₂@^{iBu}PNP σε ετερογενή.



Εικόνα 139: Τιμές Eh με την προσθήκη NaBH₄ μετά τη δημιουργία του ενεργού καταλύτη [Ru/PP3] και χωρίς την παρουσία PNP υποκαταστάτη.

Η Εικόνα 140 παρουσιάζει την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με και χωρίς την προσθήκη NaBH_4 για την αναλογία $[\text{Ru}:\text{PNP}/\text{SiO}_2@\text{PNP}]$ [1:4] ((α) i^{Pro} PNP και $\text{SiO}_2@i^{\text{Pro}}$ PNP, (β) t^{Bu} PNP και $\text{SiO}_2@t^{\text{Bu}}$ PNP). Είναι προφανές ότι η προσθήκη NaBH_4 επιταχύνει τον ρυθμό παραγωγής αερίων σε όλα τα συστήματα, και αυτή η επιτάχυνση γίνεται ακόμη πιο έντονη όταν τα $\text{SiO}_2@i^{\text{Pro}}$ PNP και $\text{SiO}_2@t^{\text{Bu}}$ PNP εισάγονται στα καταλυτικά συστήματα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο ρυθμός παραγωγής αερίου διπλασιάζεται ή και υπερβαίνει 10 φορές τον ρυθμό που παρατηρείται σε συστήματα χωρίς NaBH_4 .



Εικόνα 140: Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για την αναλογία $[\text{Ru}:\text{PNP}]=[1:4]$ με προσθήκη NaBH_4 μετά την προσθήκη PP3. (α) i^{Pro} PNP και $\text{SiO}_2@i^{\text{Pro}}$ PNP υποκαταστάτες και (β) t^{Bu} PNP και $\text{SiO}_2@t^{\text{Bu}}$ PNP υποκαταστάτες. Η γκρι σφαίρα αντιστοιχεί στο σύστημα χωρίς προσθήκη PNP, κόκκινη σφαίρα χωρίς προσθήκη PNP και προσθήκη NaBH_4 , πράσινη σφαίρα με προσθήκη PNP σε ομογενή κατάλυση, μπλε σφαίρα με προσθήκη PNP και NaBH_4 σε ομογενή κατάλυση, κυανή σφαίρα με προσθήκη $\text{SiO}_2@\text{PNP}$ σε ετερογενή κατάλυση και ροζ σφαίρα με τις προσθήκες $\text{SiO}_2@\text{PNP}$ και NaBH_4 σε ετερογενή κατάλυση.

Όταν το NaBH_4 εισάγεται σε ομογενή και ετερογενή συστήματα κατάλυσης με i^{Pro} PNP και t^{Bu} PNP, οι τιμές των παραγόμενων αερίων, TON και TOF είναι σχεδόν τρεις φορές υψηλότερες σε σύγκριση με συστήματα χωρίς την εισαγωγή PNP και παρουσία NaBH_4 . Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως το $[\text{Ru}/i^{\text{Pro}}$ PNP/PP3], οι τιμές είναι δέκα φορές υψηλότερες με το NaBH_4 από ό,τι χωρίς αυτό. Για περιπτώσεις όπως οι $[\text{Ru}/\text{SiO}_2@i^{\text{Pro}}$ PNP/PP3] και $[\text{Ru}/t^{\text{Bu}}$ PNP/PP3], που αρχικά έδειξαν μηδενική παραγωγή αερίου, μετά την προσθήκη NaBH_4 πέτυχαν τιμές TON 1.532 και 1.516, αντίστοιχα. Λεπτομερείς πληροφορίες για τα συστήματα Ru με NaBH_4 , εισαγόμενη ποσότητα μυρμηκικού οξέος, συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων, TONs και TOFs

παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. Αυτό δείχνει ότι τα συστήματα Ru, τα οποία συχνά απαιτούν συγκαταλύτες ή πρόσθετα για την αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος, μπορούν να παράξουν αέρια όταν προστεθεί NaBH₄, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο Ru-H που η δημιουργία του είναι ζωτικής σημασίας για αυτόν τον τύπο κατάλυσης [207], [237], [291], [352].

Πίνακας 19: Συνολική ποσότητα μυρμηκικού οξέος, συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων, TON και TOF από όλες τις αναλογίες στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για συστήματα [Ru/PNP/PP3] με και χωρίς προσθήκη NaBH₄.

Συστήματα	Ποσότητα μυρμηκικού οξέος (ml)	Συνολικός όγκος παραγόμενων αερίων (ml)	TON	TOF (h ⁻¹)
Ru:PNP:PP3 1:0:1	2	62	169	169
Ru:PNP:PP3 1:0:1 με NaBH₄	2	85	231	231
Ru:ⁱPrNP:PP3 1:4:1	2	32	87	87
Ru:ⁱPrNP:PP3 1:4:1 με NaBH₄	2	254	692	692
Ru:SiO₂@ⁱPrNP:PP3 1:4:1	2	0	0	0
Ru:SiO₂@ⁱPrNP:PP3 1:4:1 με NaBH₄	2	562	1532	1532
Ru:^tBuNP:PP3 1:4:1	2	0	0	0
Ru:^tBuNP:PP3 1:4:1 με NaBH₄	2	136	371	371
Ru:SiO₂@^tBuNP:PP3 1:4:1	2	40	109	109
Ru:SiO₂@^tBuNP:PP3 1:4:1 με NaBH₄	2	556	1516	1516

6.5 Σύγκριση των καλύτερων καταλυτικών συστημάτων με τους $i^{Pro}PNP$ και $t^{Bu}PNP$ υποκαταστάτες στην αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος

Σε αυτό το κεφάλαιο, συζητείται η χρήση των $i^{Pro}PNP$ και $t^{Bu}PNP$ υποκαταστατών στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με μοριακούς καταλύτες τα τελευταία χρόνια. Για τον $i^{Pro}PNP$ υποκαταστάτη, έχουν χρησιμοποιηθεί συνολικά πέντε καταλυτικά συστήματα υπό διάφορες συνθήκες. Λεπτομέρειες για αυτά τα συστήματα μπορούν να βρεθούν στον Πίνακα 19. Τα συστήματα που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία, ειδικά τα συστήματα που βασίζονται σε Fe ως μέταλλο στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση, παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερη απόδοση κατά τη σύγκριση των τιμών TOF, και χωρίς την χρήση πρόσθετων ή συγκαταλυτών, συνυπολογίζοντας ότι ο σχηματισμός των ενεργών συμπλόκων δημιουργείται *in-situ* χωρίς περαιτέρω κατεργασία.

Το μόνο σύστημα που ξεπερνά σε απόδοση τα αποτελέσματά μας παρουσιάζεται στον Πίνακα 20, καταχώρηση 1, από τους Bielinski et al. [281]. Κατάφεραν να δημιουργήσουν εξωτερικά ένα σύμπλοκο $Fe^{i^{Pro}PNP}$ (όχι *in situ*) και, με τη χρήση ενός οξέος Lewis ως πρόσθετου, συγκεκριμένα του $LiBF_4$, πέτυχαν συνεχή λειτουργία για 9,5 ώρες, δίνοντας $TON=983.642$ και $TOF=196.728 h^{-1}$. Η συγκεκριμένη εργασία έδειξε ότι η χρήση ενός οξέος κατά Lewis ως πρόσθετου μπορεί να βελτιώσει την απόδοση του συστήματος περισσότερο από 200% σε σύγκριση με τη χρήση οποιασδήποτε άλλης οργανικής βάσης στη θέση του [281]. Όλα τα άλλα συστήματα που χρησιμοποίησαν τον $i^{Pro}PNP$ στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος δεν έχουν καλύτερη απόδοση από αυτό που παρουσιάζεται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, και δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι ο $i^{Pro}PNP$ χρησιμοποιείται στην ετερογενή κατάλυση και ανακυκλώνεται από όσο γνωρίζουμε. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι ο $i^{Pro}PNP$ υποκαταστάτης λειτουργεί σε ομογενή κατάλυση με Ru, αν και η απόδοσή του είναι αρκετά χαμηλή, μπορεί ωστόσο να βελτιωθεί με τη χρήση του $NaBH_4$ ενισχύοντας τη δημιουργία του Ru-H ενδιάμεσου.

Πίνακας 20: Καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποίησαν τον *i*^{Pro}PNP και *i*^{Bu}PNP στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Καταλυτικά συστήματα/καταλύτες	Συνθήκες Θερμοκρασία (°C), Διαλύτης	Πρόσθετο	TON	TOF (h ⁻¹) Ωρες	Παραπομπές
Fe με <i>i</i> ^{Pro} PNP Ομογενής κατάλυση	80, 1,4-διοξάνη	LiBF ₄	983.642	196.728 9.5	[281]
(PNHP)Mn(CO) ₂ <i>i</i> ^{Pro} PNP υποκαταστάτης	80, 1,4-διοξάνη	LiBF ₄	190	13.5 14	[246]
Fe με <i>i</i> ^{Pro} PNP Ομογενής κατάλυση	80, 1,4-διοξάνη	NEt ₃	2.600	650 4	[374]
Ru(H)(Cl)(CO)(HN(CH ₂ CH ₂ P(iPr) ₂) ₂), (<i>i</i> ^{Pro} PNP) Ομογενής κατάλυση	92, Τριγλύμη και νερό	KOH	5263	5263 1	[237]
Σύμπλοκο Ru με τον <i>i</i> ^{Pro} PNP Ομογενής κατάλυση	80, Οξεϊκό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο	-	1000	333 3	[238]
Σύμπλοκο Ir με with [2,6-(ECH ₂)C ₆ H ₃] ⁻ , όπου E=iso-προπιλομάδες Ομογενής κατάλυση	80, tert-βουτανόλη	NEt ₃	2.000	120.000 0.017	[214]
[Fe(<i>i</i> ^{Bu} PNP)(H) ₂ (CO)] με 2,6-δισ(δι-tert-βουτυλοφωσφινομεθυλο)πυριδίνη Ομογενής κατάλυση	80, 1,4-διοξάνη	NEt ₃	100.000	416 240	[240]
(PNP)Ru(H)Cl(CO) Ομογενής κατάλυση	80, Διμεθυλομεθαναμίδιο	NHex ₃	326.500	257.000 1,28	[216]
Fe: <i>i</i> ^{Pro} PNP:PP3 Ομογενής κατάλυση <i>in-situ</i>	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	22.135	5.533 4	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου

Fe: ^t BuPNP:PP3 Ομογενής κατάλυση <i>in-situ</i>	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	23.907	5.976 4	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Ru: ⁱ ProPNP:PP3 Ομογενής κατάλυση <i>in-situ</i> με NaBH ₄	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	692	692 1	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Ru: ^t BuPNP:PP3 Ομογενής κατάλυση <i>in-situ</i> με NaBH ₄	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	371	371 1	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Fe:SiO ₂ @ ⁱ ProPNP:PP3, Ετερογενής κατάλυση <i>in-situ</i>	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	74.451	- 12	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Fe:SiO ₂ @ ^t BuPNP:PP3, Ετερογενής κατάλυση <i>in-situ</i>	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	21.427	5.356 4	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Ru:SiO ₂ @ ⁱ ProPNP:PP3, Ετερογενής κατάλυση <i>in-situ</i> με NaBH ₄	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	1.532	1.532 1	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου
Ru:SiO ₂ @ ⁱ ProPNP:PP3, Ετερογενής κατάλυση <i>in-situ</i> με NaBH ₄	85, Ανθρακικό προπυλένιο	-	1.516	1.516 1	Δεδομένα αυτού του κεφαλαίου

Για τον ^tBuPNP υποκαταστάτη δεν υπάρχει αναφορά για τη χρήση του στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Είναι η πρώτη φορά που αυτός ο υποκαταστάτης χρησιμοποιείται στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με την *in-situ* δημιουργία του δραστικού συμπλόκου και με την PP3 ως δεύτερου υποκαταστάτη. Μπόρεσε να επιτύχει πολύ υψηλές τιμές TON και TOF χρησιμοποιώντας Fe ως μέταλλο, τόσο στην ομογενή (Fe:^tBuPNP 1:4, TON=23.907, TOF=5.976 h⁻¹) όσο και στην ετερογενή (Fe:SiO₂@^tBuPNP 1:1, TON=21.427, TOF=5.356 h⁻¹) κατάλυση. Λειτουργεί ακόμη και με το Ru ως μέταλλο, αν και με χαμηλή απόδοση. Το μόνο μειονέκτημα αυτού του ^tBuPNP υποκαταστάτη, όταν το συγκρίνουμε με τον ⁱProPNP, είναι η περιορισμένη χρήση σε ετερογενή κατάλυση, σε αντίθεση με το SiO₂@ⁱProPNP, που εμφανίζει τρεις χρήσεις.

6.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, διερευνούμε τη χρήση δύο PNP υποκαταστατών, *iPro*PNP και *tBu*PNP, στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με Fe και Ru ως μέταλλα. Έχουμε επίσης ακινητοποιήσει με επιτυχία αυτούς τους υποκαταστάτες στην επιφάνεια σωματιδίων SiO₂, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση τους και επιτρέποντας την ανακύκλωση των υλικών για 2^η ή 3^η χρήση. Στην περίπτωση του SiO₂@*iPro*PNP, αυτό παρείχε συνολικά TON 74.451.

Η ετερογενής κατάλυση αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική από την ομογενή καθώς η Ea από τα 48.02±0.12 kJ/mol (ομογενής κατάλυση) έπεσε στα 42.5±0.1 kJ/mol (ετερογενής κατάλυση) στην περίπτωση του *iPro*PNP. Στην περίπτωση του *tBu*PNP με Fe ως μέταλλο οι Ea ήταν σχεδόν ίδιες με Ea=46.4±0.09 kJ/mol (ομογενής κατάλυση) και Ea=48.3±0.08 kJ/mol (ετερογενής κατάλυση). Με Ru, η κατάλυση ήταν σχεδόν ανενεργή, αποδίδοντας λιγότερο από 30 ml παραγόμενων αερίων σε 60 λεπτά λειτουργίας. Ωστόσο, καταφέραμε να ενεργοποιήσουμε τόσο τα ομογενή όσο και τα ετερογενή συστήματα προσθέτοντας NaBH₄ πριν από την έναρξη της κατάλυσης, με τα ετερογενή συστήματα να αποδεικνύονται τα καλύτερα και για τους δύο PNP υποκαταστάτες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτά τα επιτεύγματα έγιναν χωρίς την τροποποίηση των καταλυτών, με τη δημιουργία μεταλλικών υδριδίων ή την προσθήκη καρβονυλο-υποκαταστατών για την ενίσχυση της απόδοσης. Έγινε μόνο απλή ανάμειξη των πρώτων υλών πριν ξεκινήσει η κατάλυση και ακολούθησε αυθόρμητα η *in-situ* δημιουργία των ενεργών καταλυτών που ενεργοποιήθηκαν άμεσα στην παραγωγή H₂ από τη διάσπαση του μυρμηκικού οξέος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτό το Κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα του πειραματικού μέρους της διατριβής, ξεκινώντας από το Κεφάλαιο 3, που αναφέρθηκε η ανάπτυξη ενός μοριακού συμπλόκου Ru με μια πολυδοντική φωσφίνη (PP3), Ru/PP3, σε διάλυμα τριγλύμης/νερού παρουσία μυρμηκικού οξέος μερικώς αποπρωτονιωμένο από KOH, εισάγοντας την ιδέα της Χρήσης-Αποθήκευσης-Επαναχρησιμοποίησης (Use-Store-Reuse, USR). Με την χρήση των φασματοσκοπιών ATR, Raman και EPR, αποδείξαμε ότι το κλειδί για τη USR έννοια, είναι η αναγωγή του μετάλλου στο σύμπλοκο Ru/PP3 από Ru^{3+} σε Ru^{2+} , που παρέμεινε σταθερό καθόλη την διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας.

Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα, σε όλες τις αναλογίες [Ru:PP3] [1:2], [1:3], [1:4], [1:5], ήταν ικανό να καταλύσει πλήρως 5 ml μυρμηκικού οξέος ανά ημέρα, αποθηκεύονταν σε συνθήκες δωματίου χωρίς προστασία και επαναλειτουργούσαν την επομένη χωρίς σημαντική μείωση της καταλυτικής τους απόδοσης. Ύστερα από το πέρασμα μια ολόκληρης εβδομάδας λειτουργίας, αποθηκεύτηκαν στο ντουλάπι ξανά χωρίς προστασία και επαναχρησιμοποιήθηκαν ύστερα από 23 μέρες. Και τότε είχαν πολύ καλή απόδοση, καταλύοντας συγκεντρωτικά 40 ml μυρμηκικού οξέος, φτάνοντας σε πολύ υψηλές τιμές TON 91.838 (1:4 αναλογία). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το καταλυτικό σύστημα διατήρησε την ενεργότητά του ακόμη και έπειτα από ένα μήνα, παρουσιάζοντας μόνο μια μικρή μείωση της καταλυτικής του δραστηριότητας, περίπου 10%.

Ο σχηματισμός M-H στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος υποδεικνύεται βιβλιογραφικά ως καθοριστικός παράγοντας για υψηλή απόδοση με ταχύ ρυθμό παραγωγής αερίων. Εδώ συσχέτισαμε τη δημιουργία ειδών M-H με την απαίτηση ύπαρξης αναγωγικού περιβάλλοντος. Έτσι, εισάγαμε την μέτρηση του δυναμικού διαλύματος Eh ως εργαλείο ανίχνευσης των κατάλληλων συνθηκών για καταλυτική δραστηριότητα. Επιπλέον, με προσθήκη αναγωγικού αντιδραστηρίου, προσπαθήσαμε να πιέσουμε τον καταλύτη προς σχηματισμό των M-H. Έτσι, στο Κεφάλαιο 4, δείχνουμε ότι τα υδρίδια που παράγονται από το $NaBH_4$ στο PC, είναι ικανά να ενεργοποιήσουν την κατάλυση με το σύστημα [Ru/PP3/Lg], ακόμη και χωρίς την παρουσία συγκαταλύτη ή προσθέτου. Στη βέλτιστη αναλογία [Ru:NaBH₄] [1:2], ο

καταλύτης [Ru/PP3/Lg] πέτυχε τιμές TON=2.629 και TOF=876 h⁻¹ που αποδίδεται στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a από τα 21,2±0,3 kJ/mol (χωρίς την προσθήκη NaBH₄) σε 9,8±0,1 kJ/mol (με την προσθήκη NaBH₄). Στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος [Fe/PP3/Lg] δεν απαιτείται βοήθεια από εξωτερικά υδρίδια ούτε από συγκαταλύτη ή πρόσθετα, για τη δημιουργία του απαιτούμενου αναγωγικού περιβάλλοντος και εν τέλει για υψηλή απόδοση. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω από την μελέτη Arrhenius που έδειξε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης από τα 28,4±0,2 kJ/mol (χωρίς την προσθήκη NaBH₄) αυξήθηκε σε 42,1±0,7 kJ/mol (με την προσθήκη NaBH₄) δυσχεραίνοντας την κατάλυση. Προτείνεται λοιπόν ότι η παρακολούθηση της τιμής του E_a σε αντιδράσεις καταλυτικής αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, είναι ένα νέο και εύκολο στη χρήση, φυσικοχημικό εργαλείο για ταχεία διερεύνηση της καταλυτικής απόδοσης, καθώς και για παραμετροποίηση και κατανόηση της απόδοσης ανάλογων συστημάτων μοριακής κατάλυσης.

Στο Κεφάλαιο 5, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μιας πολυμερικής μήτρας που περιείχε αρωματικούς δακτυλίους και άτομα φωσφόρου, με σκοπό τη χρήση της ως πολυμερικού υποκαταστάτη στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Η σύνθεση αυτών των υλικών ήταν μερικώς επιτυχής, με αποτέλεσμα να υπάρχουν εγκλωβισμένα μόρια φωσφίνης που δεν είχαν αντιδράσει και δεν είχαν ενσωματωθεί στο δίκτυο του πολυμερούς, που αντέδρασαν με το Ru προς ανενεργά καταλυτικά είδη.

Διερευνήθηκαν διεξοδικά οι συνθήκες σύνθεσης και κατάλυσης και έγιναν προσπάθειες σύνθεσης τροποποιημένων υλικών με άτομα N και O στην μήτρα τους, αλλά δεν λειτούργησαν τελικά ικανοποιητικά στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Τέλος, διερευνήθηκε η χρήση δύο PNP υποκαταστατών, ⁱProPNP και ^tBuPNP, στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με Fe και Ru ως μέταλλα. Επίσης, αυτοί οι υποκαταστάτες έχουν ακινητοποιηθεί ομοιοπολικά στην επιφάνεια σωματιδίων SiO₂, με σκοπό την ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών και οδηγώντας τελικά σε ανακύκλωσή τους για 2^η ή 3^η φορές. Στην περίπτωση του [Fe/SiO₂@ⁱProPNP/PP3] καταλυτικού συστήματος, αυτό παρείχε συνολικά TON 74.451, και

αποδείχτηκε πιο αποτελεσματικό από το αντίστοιχο ομογενές καθώς η E_a από τα 48.02±0.12 kJ/mol στην ομογενή κατάλυση έπεσε στα 42.5±0.1 kJ/mol (ετερογενής κατάλυση) στην περίπτωση του ⁱProPNP. Με Ru, η κατάλυση ήταν σχεδόν ανενεργή,

ωστόσο, καταφέραμε να ενεργοποιήσουμε τα ετερογενή συστήματα σε κάποιο βαθμό προσθέτοντας NaBH_4 για την δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος αξιοποιώντας τα ευρήματα του παρόντος Κεφαλαίου 4.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενεργοποίηση των εύκολα διαθέσιμων και χαμηλού κόστους PNP υποκαταστατών έγινε χωρίς την απαίτηση χρονοβόρας σύνθεσης καταλυτών με υδρίδο- ή καρβονυλο-υποκατάστατες. Πραγματοποιήθηκε μόνο *in-situ* δημιουργία των ενεργών καταλυτών που λειτούργησαν άμεσα προς παραγωγή H_2 από τη διάσπαση του μυρμηκικού οξέος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. C. Stern, B. K. Sovacool, and T. Dietz, “Towards a science of climate and energy choices,” *Nature Clim Change*, vol. 6, no. 6, pp. 547–555, Jun. 2016, doi: 10.1038/nclimate3027.
- [2] J. Urry, “The Problem of Energy,” *Theory, Culture & Society*, vol. 31, no. 5, pp. 3–20, Sep. 2014, doi: 10.1177/0263276414536747.
- [3] “Total energy consumption,” Global energy consumption growth slowed down in 2022 (+2.1%) but remained higher than its average 2010-2019 growth rate (+1.4%/year). [Online]. Available: <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
- [4] “Energy Production and Consumption.” [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
- [5] N. Armaroli and V. Balzani, “The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 52–66, Jan. 2007, doi: 10.1002/anie.200602373.
- [6] A. I. Osman *et al.*, “Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review,” *Environ Chem Lett*, vol. 21, no. 2, pp. 741–764, Apr. 2023, doi: 10.1007/s10311-022-01532-8.
- [7] N. O’Brian *et al.*, “Planning for Future Energy Resources,” *Science*, vol. 300, no. 5619, pp. 581–584, Apr. 2003, doi: 10.1126/science.300.5619.581b.
- [8] U. F. Akpan and G. E. Akpan, “The Contribution of Energy Consumption to Climate Change: A Feasible Policy Direction,” no. 1, 2012.
- [9] A. M. Omer, “Energy, environment and sustainable development,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 9, pp. 2265–2300, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.05.001.
- [10] H. Hashim, P. Douglas, A. Elkamel, and E. Croiset, “Optimization Model for Energy Planning with CO₂ Emission Considerations,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 879–890, Feb. 2005, doi: 10.1021/ie049766o.
- [11] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, and T. Burkhardt, “Global climate change and greenhouse effect,” *JESI*, vol. 7, no. 4, pp. 2897–2913, Jun. 2020, doi: 10.9770/jesi.2020.7.4(21).
- [12] J. F. B. Mitchell, “The ‘Greenhouse’ effect and climate change,” *Rev. Geophys.*, vol. 27, no. 1, p. 115, 1989, doi: 10.1029/RG027i001p00115.

- [13] S. H. Schneider, “The Greenhouse Effect: Science and Policy,” vol. 243.
- [14] D. Kweku *et al.*, “Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming,” *JSRR*, vol. 17, no. 6, pp. 1–9, Feb. 2018, doi: 10.9734/JSRR/2017/39630.
- [15] J. Houghton, “Global warming,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 68, no. 6, pp. 1343–1403, Jun. 2005, doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R02.
- [16] A. A. Khasnis and M. D. Nettleman, “Global Warming and Infectious Disease,” *Archives of Medical Research*, vol. 36, no. 6, pp. 689–696, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.arcmed.2005.03.041.
- [17] S. I. Zandalinas, F. B. Fritschi, and R. Mittler, “Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster,” *Trends in Plant Science*, vol. 26, no. 6, pp. 588–599, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.tplants.2021.02.011.
- [18] “IEA, Annual change in global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/annual-change-in-global-co2-emissions-from-energy-combustion-and-industrial-processes-1900-2022>, IEA. Licence: CC BY 4.0.”
- [19] “IEA, Global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-co2-emissions-from-energy-combustion-and-industrial-processes-1900-2022>, IEA. Licence: CC BY 4.0.”
- [20] Most. A. Aktar, Md. M. Alam, and A. Q. Al-Amin, “Global economic crisis, energy use, CO2 emissions, and policy roadmap amid COVID-19,” *Sustainable Production and Consumption*, vol. 26, pp. 770–781, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.spc.2020.12.029.
- [21] Y. Bilan, D. Streimikiene, T. Vasylieva, O. Lyulyov, T. Pimonenko, and A. Pavlyk, “Linking between Renewable Energy, CO2 Emissions, and Economic Growth: Challenges for Candidates and Potential Candidates for the EU Membership,” *Sustainability*, vol. 11, no. 6, p. 1528, Mar. 2019, doi: 10.3390/su11061528.
- [22] “NOAA National Centers for Environmental Information, Monthly Global Climate Report for Annual 2022, published online January 2023, retrieved on July 24, 2023 from <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202213>.”

- [23] S. Pfenninger, A. Hawkes, and J. Keirstead, “Energy systems modeling for twenty-first century energy challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 33, pp. 74–86, May 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.02.003.
- [24] N. Armaroli and V. Balzani, “The Legacy of Fossil Fuels,” *Chem. Asian J.*, vol. 6, no. 3, pp. 768–784, Mar. 2011, doi: 10.1002/asia.201000797.
- [25] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, “Review of fossil fuels and future energy technologies,” *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, May 2015, doi: 10.1016/j.futures.2015.03.003.
- [26] R. A. Barreto, “Fossil fuels, alternative energy and economic growth,” *Economic Modelling*, vol. 75, pp. 196–220, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.econmod.2018.06.019.
- [27] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, and N. Caetano, “Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries,” *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 964, Mar. 2019, doi: 10.3390/en12060964.
- [28] Ü. Ağbulut and S. Saridemir, “A general view to converting fossil fuels to cleaner energy source by adding nanoparticles,” *International Journal of Ambient Energy*, vol. 42, no. 13, pp. 1569–1574, Oct. 2021, doi: 10.1080/01430750.2018.1563822.
- [29] K. Chudy-Laskowska and T. Pisula, “An Analysis of the Use of Energy from Conventional Fossil Fuels and Green Renewable Energy in the Context of the European Union’s Planned Energy Transformation,” *Energies*, vol. 15, no. 19, p. 7369, Oct. 2022, doi: 10.3390/en15197369.
- [30] S. H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, and D. Giurco, “Projection of world fossil fuels by country,” *Fuel*, vol. 141, pp. 120–135, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.030.
- [31] “Statistical Review of World Energy.pdf.”
- [32] John D. Edwards, “Crude Oil and Alternate Energy Production Forecasts for the Twenty-First Century: The End of the Hydrocarbon Era,” *Bulletin*, vol. 81 (1997), 1997, doi: 10.1306/522B4DE3-1727-11D7-8645000102C1865D.
- [33] J. Fleming and B. Ostdiek, “The impact of energy derivatives on the crude oil market,” 1999.
- [34] A. Dutta, “Oil price uncertainty and clean energy stock returns: New evidence from crude oil volatility index,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 164, pp. 1157–1166, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.050.

- [35] G. Chen *et al.*, “Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior,” *Fuel*, vol. 218, pp. 213–217, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.116.
- [36] E. Yonguep, K. F. Kapiamba, K. J. Kabamba, and M. Chowdhury, “Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review,” *Petroleum Research*, vol. 7, no. 4, pp. 459–472, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ptlrs.2022.01.007.
- [37] “[https://blog.enerpac.com/how-crude-oil-is-separated-into-fractions/.](https://blog.enerpac.com/how-crude-oil-is-separated-into-fractions/)”
- [38] “[https://transportgeography.org/contents/chapter4/transportation-and-energy/combustibles-energy-content/.](https://transportgeography.org/contents/chapter4/transportation-and-energy/combustibles-energy-content/)”
- [39] A. S. Ranathunga, M. S. A. Perera, and P. G. Ranjith, “Deep coal seams as a greener energy source: a review,” *J. Geophys. Eng.*, vol. 11, no. 6, p. 063001, Dec. 2014, doi: 10.1088/1742-2132/11/6/063001.
- [40] J. C. Groen and J. R. Craig, “The inorganic geochemistry of coal, petroleum, and their gasification/combustion products,” *Fuel Processing Technology*, 1994.
- [41] A. R. Claude Jaffret, *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, 1997.
- [42] James G. Speight, *Natural Gas: A Basic Handbook*. Gulf Professional Publishing, 2018. [Online]. Available: https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=TqlBDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Speight,+J.G.,+2007.+Natural+Gas:+a+Basic+Handbook.+Gulf+Publishing+Company,+Houston,+Texas&ots=VHWTbH5Psa&sig=ggZ7dRQwnN7GEhRp_6BiwGotMs&redir_esc=y#v=onepage&q=Speight%2C%20J.G.%2C%202007.%20Natural%20Gas%3A%20a%20Basic%20Handbook.%20Gulf%20Publishing%20Company%2C%20Houston%2C%20Texas&f=false
- [43] B. Gillessen, H. Heinrichs, J.-F. Hake, and H.-J. Allelein, “Natural gas as a bridge to sustainability: Infrastructure expansion regarding energy security and system transition,” *Applied Energy*, vol. 251, p. 113377, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113377.
- [44] W.-N. Wei, B. Li, Q. Gan, and Y.-L. Li, “Research progress of natural gas hydrate exploitation with CO₂ replacement: A review,” *Fuel*, vol. 312, p. 122873, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122873.

- [45] C. Kemfert, F. Präger, I. Braunger, F. M. Hoffart, and H. Brauers, “The expansion of natural gas infrastructure puts energy transitions at risk,” *Nat Energy*, vol. 7, no. 7, pp. 582–587, Jul. 2022, doi: 10.1038/s41560-022-01060-3.
- [46] “[https://www.enbridgegas.com/about-enbridge-gas/learn-about-natural-gas.](https://www.enbridgegas.com/about-enbridge-gas/learn-about-natural-gas)”
- [47] T. Gold, “The Origin of Natural Gas and Petroleum, and the Prognosis for Future Supplies”.
- [48] *Durand, B. “Composition and structure of organic matter in immature sediments.” Applied Petroleum Geoche... (1993): 77.* [Online]. Available: [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=gFBnrAYQw1cC&oi=fnd&pg=PA77&dq=Durand,+B.,+1993.+Composition+and+structure+of+organic+matter+in+immature+sediments.+In:+Bordenave,+M.L.+\(Ed.\),+Applied+Petroleum+Geochemistry.+%3F+Editions+Technip,+Paris,+FRA,+pp.+79e10+0&ots=1sUMr5AMVr&sig=QyQ9Yhk1JBxvnOGjMs_KvQjUmkU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=gFBnrAYQw1cC&oi=fnd&pg=PA77&dq=Durand,+B.,+1993.+Composition+and+structure+of+organic+matter+in+immature+sediments.+In:+Bordenave,+M.L.+(Ed.),+Applied+Petroleum+Geochemistry.+%3F+Editions+Technip,+Paris,+FRA,+pp.+79e10+0&ots=1sUMr5AMVr&sig=QyQ9Yhk1JBxvnOGjMs_KvQjUmkU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- [49] B. P. Tissot and D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-87813-8.
- [50] C. Clayton, “Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen,” *Marine and Petroleum Geology*, vol. 8, no. 2, pp. 232–240, May 1991, doi: 10.1016/0264-8172(91)90010-X.
- [51] C. M. Aitken, D. M. Jones, and S. R. Larter, “Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs,” *Nature*, vol. 431, no. 7006, pp. 291–294, Sep. 2004, doi: 10.1038/nature02922.
- [52] M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, Eds., *The Prokaryotes*. New York, NY: Springer New York, 2006. doi: 10.1007/0-387-30743-5.
- [53] T. Gold and S. Soter, “Abiogenic Methane and the Origin of Petroleum,” *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 1, no. 2, pp. 89–104, Jun. 1982, doi: 10.1177/014459878200100202.
- [54] B. S. Lollar, T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater, and G. Lacrampe-Couloume, “Abiogenic formation of alkanes in the Earth’s crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs,” vol. 416, 2002.
- [55] R. B. Duffey, “Sustainable futures using nuclear energy,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 47, no. 1–4, pp. 535–543, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.pnucene.2005.05.054.

- [56] “Nuclear Power Reactors.” [Online]. Available: <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>
- [57] B. W. Brook and C. J. A. Bradshaw, “Key role for nuclear energy in global biodiversity conservation: Biodiversity and Sustainable Energy,” *Conservation Biology*, vol. 29, no. 3, pp. 702–712, Jun. 2015, doi: 10.1111/cobi.12433.
- [58] D. S. Siqueira, J. De Almeida Meystre, M. Q. Hilário, D. H. D. Rocha, G. J. Menon, and R. J. Da Silva, “Current perspectives on nuclear energy as a global climate change mitigation option,” *Mitig Adapt Strateg Glob Change*, vol. 24, no. 5, pp. 749–777, Jun. 2019, doi: 10.1007/s11027-018-9829-5.
- [59] F. Gralla, D. J. Abson, A. P. Møller, D. J. Lang, and H. Von Wehrden, “Energy transitions and national development indicators: A global review of nuclear energy production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 1251–1265, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.026.
- [60] “What is Nuclear Energy? The Science of Nuclear Power.” [Online]. Available: <https://www.iaea.org/newscenter/news/what-is-nuclear-energy-the-science-of-nuclear-power>
- [61] Erdiwansyah, Mahidin, H. Husin, Nasaruddin, M. Zaki, and Muhibbuddin, “A critical review of the integration of renewable energy sources with various technologies,” *Prot Control Mod Power Syst*, vol. 6, no. 1, p. 3, Dec. 2021, doi: 10.1186/s41601-021-00181-3.
- [62] D. Connolly, “A Review of Energy Storage Technologies”.
- [63] J. S. Anagnostopoulos and D. E. Papantonis, “Pumping station design for a pumped-storage wind-hydro power plant,” *Energy Conversion and Management*, vol. 48, no. 11, pp. 3009–3017, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2007.07.015.
- [64] G. M. Joselin Herbert, S. Iniyar, E. Sreevalsan, and S. Rajapandian, “A review of wind energy technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 6, pp. 1117–1145, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.08.004.
- [65] P. Breeze, “Wind Power,” in *Power Generation Technologies*, Elsevier, 2014, pp. 223–242. doi: 10.1016/B978-0-08-098330-1.00011-9.
- [66] A. Rashad, S. Kamel, and F. Jurado, “The Basic Principles of Wind Farms,” in *Distributed Generation Systems*, Elsevier, 2017, pp. 21–67. doi: 10.1016/B978-0-12-804208-3.00002-9.

- [67] “Breeze - 2019 - Wind Power.pdf.”
- [68] I. Alhamrouni, M. Danial, M. Salem, L. Awalim, and B. Ismail, “Design of 2LC-Y DC-DC converter for high voltage/low current renewable energy application,” *Test Eng. Manag.*, vol. 83, pp. 2111–2117, 2020.
- [69] A. Bughneda, M. Salem, A. Richelli, D. Ishak, and S. Alatai, “Review of Multilevel Inverters for PV Energy System Applications,” *Energies*, vol. 14, no. 6, p. 1585, Mar. 2021, doi: 10.3390/en14061585.
- [70] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” 2016.
- [71] T.-Z. Ang, M. Salem, M. Kamarol, H. S. Das, M. A. Nazari, and N. Prabaharan, “A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions,” *Energy Strategy Reviews*, vol. 43, p. 100939, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.esr.2022.100939.
- [72] Cutler J. Cleveland Christopher Morris, *Handbook of Energy*, Volume II: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds. Elsevier Science, 2014.
- [73] V. Karanikola, S. E. Moore, A. Deshmukh, R. G. Arnold, M. Elimelech, and A. E. Sáez, “Economic performance of membrane distillation configurations in optimal solar thermal desalination systems,” *Desalination*, vol. 472, p. 114164, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.114164.
- [74] J. Huang, Y. He, Y. Hu, and X. Wang, “Steam generation enabled by a high efficiency solar absorber with thermal concentration,” *Energy*, vol. 165, pp. 1282–1291, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.10.099.
- [75] C. Chang, Z. Wang, B. Fu, and Y. Ji, “High-efficiency solar thermoelectric conversion enabled by movable charging of molten salts,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 20500, Nov. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-77442-y.
- [76] N. Sriram and M. Shahidehpour, “Renewable biomass energy,” in *IEEE Power Engineering Society General Meeting, 2005*, San Francisco, CA, USA: IEEE, 2005, pp. 1910–1915. doi: 10.1109/PES.2005.1489459.
- [77] S. A. Abbasi and T. Abbasi, “Renewable energy from phytomass,” *International Journal of Environmental Studies*, 2009.
- [78] M. Balat and G. Ayar, “Biomass Energy in the World, Use of Biomass and Potential Trends,” *Energy Sources*, vol. 27, no. 10, pp. 931–940, Jul. 2005, doi: 10.1080/00908310490449045.

- [79] P. A. Owusu and S. Asumadu-Sarkodie, “A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation,” *Cogent Engineering*, vol. 3, no. 1, p. 1167990, Dec. 2016, doi: 10.1080/23311916.2016.1167990.
- [80] O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, “Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 748–764, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113.
- [81] H. K. Singh, “Geothermal energy potential of Indian oilfields,” *Geomech. Geophys. Geo-energ. Geo-resour.*, vol. 6, no. 1, p. 19, Mar. 2020, doi: 10.1007/s40948-020-00148-y.
- [82] T. Abbas, A. Ahmed Bazmi, A. Waheed Bhutto, and G. Zahedi, “Greener energy: Issues and challenges for Pakistan-geothermal energy prospective,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 258–269, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.11.043.
- [83] H. Puppala and S. K. Jha, “Identification of prospective significance levels for potential geothermal fields of India,” *Renewable Energy*, vol. 127, pp. 960–973, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.04.075.
- [84] M. Prajapati, M. Shah, and B. Soni, “A review on geothermal energy resources in India: past and the present,” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 29, no. 45, pp. 67675–67684, Sep. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-22419-9.
- [85] J. W. Lund, “Direct Utilization of Geothermal Energy,” *Energies*, vol. 3, no. 8, pp. 1443–1471, Aug. 2010, doi: 10.3390/en3081443.
- [86] F. Stöckl, W.-P. Schill, and A. Zerrahn, “Optimal supply chains and power sector benefits of green hydrogen,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 14191, Jul. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-92511-6.
- [87] M. Momirlan and T. Veziroglu, “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 795–802, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.
- [88] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition*, 97th ed. [Online]. Available: https://www.academia.edu/84378550/CRC_Handbook_of_Chemistry_and_Physics_97th_Edition

- [89] H. Abdelaal, M. Sadik, M. Bassyouni, and M. Shalabi, “A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 13–14, pp. 1511–1514, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.07.007.
- [90] T. Longden, F. J. Beck, F. Jotzo, R. Andrews, and M. Prasad, “‘Clean’ hydrogen? – Comparing the emissions and costs of fossil fuel versus renewable electricity based hydrogen,” *Applied Energy*, vol. 306, p. 118145, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.118145.
- [91] S. Verhelst and T. Wallner, “Hydrogen-fueled internal combustion engines,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, no. 6, pp. 490–527, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.pecs.2009.08.001.
- [92] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.047.
- [93] O. F. Noyan, M. M. Hasan, and N. Pala, “A Global Review of the Hydrogen Energy Eco-System,” *Energies*, vol. 16, no. 3, p. 1484, Feb. 2023, doi: 10.3390/en16031484.
- [94] M. F. Demirbas, “Hydrogen from Various Biomass Species via Pyrolysis and Steam Gasification Processes,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 28, no. 3, pp. 245–252, Sep. 2006, doi: 10.1080/009083190890003.
- [95] V. Singh, L. C. Buelens, H. Poelman, M. Saeys, G. B. Marin, and V. V. Galvita, “Intensifying blue hydrogen production by in situ CO₂ utilisation,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 61, p. 102014, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102014.
- [96] R. W. Howarth and M. Z. Jacobson, “How green is blue hydrogen?,” *Energy Sci Eng*, vol. 9, no. 10, pp. 1676–1687, Oct. 2021, doi: 10.1002/ese3.956.
- [97] S. Cloete, C. Arnaiz Del Pozo, and Á. Jiménez Álvaro, “System-friendly process design: Optimizing blue hydrogen production for future energy systems,” *Energy*, vol. 259, p. 124954, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124954.
- [98] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, and T. Kolb, “State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas,” *ChemBioEng Reviews*, vol. 7, no. 5, pp. 150–158, Oct. 2020, doi: 10.1002/cben.202000014.
- [99] S. Atilhan, S. Park, M. M. El-Halwagi, M. Atilhan, M. Moore, and R. B. Nielsen, “Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry,” *Current*

- Opinion in Chemical Engineering*, vol. 31, p. 100668, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.coche.2020.100668.
- [100] B. C. Erdener *et al.*, “A review of technical and regulatory limits for hydrogen blending in natural gas pipelines,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 14, pp. 5595–5617, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.254.
- [101] K. A. B. Hamad and M. Salem, “HARMONICS MITIGATION IN A LARGE-SCALE GRID- CONNECTED FUEL CELL STACK,” 2020.
- [102] X. Cheng *et al.*, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation,” *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 739–756, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
- [103] S. Gamburgzev and A. J. Appleby, “Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC),” *Journal of Power Sources*, vol. 107, no. 1, pp. 5–12, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00970-3.
- [104] Angelo Basile and Adolfo Iulianelli, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Woodhead Publishing, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/book/9780857097682/advances-in-hydrogen-production-storage-and-distribution?via=ihub=#book-description>
- [105] B. Mandal, A. Sirkar, and P. De, “PERFORMANCE OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL USING DIFFERENT HYDROGEN FLOW RATE,” vol. 04, 2013.
- [106] G. Juste, “Hydrogen injection as additional fuel in gas turbine combustor. Evaluation of effects,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2112–2121, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.02.006.
- [107] M. Ditaranto, T. Heggset, and D. Berstad, “Concept of hydrogen fired gas turbine cycle with exhaust gas recirculation: Assessment of process performance,” *Energy*, vol. 192, p. 116646, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116646.
- [108] W. Weiliang, Z. Shusheng, and Z. Ce, “Study of the Hydrogen-Steam Turbine Composite Cycle,” *Procedia CIRP*, vol. 26, pp. 735–739, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.01.014.
- [109] B. Zohuri, *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-93461-7.

- [110] A. M. Elberry, J. Thakur, A. Santasalo-Aarnio, and M. Larimi, “Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 29, pp. 15671–15690, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.080.
- [111] N. Heinemann *et al.*, “Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 853–864, 2021, doi: 10.1039/D0EE03536J.
- [112] D. Zivar, S. Kumar, and J. Foroozesh, “Underground hydrogen storage: A comprehensive review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 45, pp. 23436–23462, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.138.
- [113] Z. Chen, Z. Ma, J. Zheng, X. Li, E. Akiba, and H.-W. Li, “Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, pp. 1–12, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cjche.2020.08.024.
- [114] W. Liu *et al.*, “Trends and future challenges in hydrogen production and storage research,” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, no. 25, pp. 31092–31104, Sep. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09470-0.
- [115] B. Dou *et al.*, “Hydrogen sorption and desorption behaviors of Mg-Ni-Cu doped carbon nanotubes at high temperature,” *Energy*, vol. 167, pp. 1097–1106, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.11.054.
- [116] S. Niaz, T. Manzoor, and A. H. Pandith, “Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 457–469, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011.
- [117] K. Jastrzębski and P. Kula, “Emerging Technology for a Green, Sustainable Energy-Promising Materials for Hydrogen Storage, from Nanotubes to Graphene—A Review,” *Materials*, vol. 14, no. 10, p. 2499, May 2021, doi: 10.3390/ma14102499.
- [118] D. Czarna-Juszkiewicz, J. Cader, and M. Wdowin, “From coal ashes to solid sorbents for hydrogen storage,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 270, p. 122355, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122355.
- [119] M. Hirscher *et al.*, “Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 827, p. 153548, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153548.

- [120] P. Preuster, C. Papp, and P. Wasserscheid, "Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free Hydrogen Economy," *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 1, pp. 74–85, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00474.
- [121] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, and T. Repo, "Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion," *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 803–823, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.011.
- [122] M. Niermann, S. Drünert, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, "Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) – techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 290–307, 2019, doi: 10.1039/C8EE02700E.
- [123] A. T. Wijayanta, T. Oda, C. W. Purnomo, T. Kashiwagi, and M. Aziz, "Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15026–15044, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.112.
- [124] M. Markiewicz *et al.*, "Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems – challenges and preliminary results," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 1035–1045, 2015, doi: 10.1039/C4EE03528C.
- [125] A. Moores, M. Poyatos, Y. Luo, and R. H. Crabtree, "Catalysed low temperature H₂ release from nitrogen heterocycles," *New J. Chem.*, vol. 30, no. 11, p. 1675, 2006, doi: 10.1039/b608914c.
- [126] F. Sotoodeh, B. J. M. Huber, and K. J. Smith, "The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage," *Applied Catalysis A: General*, vol. 419–420, pp. 67–72, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.01.013.
- [127] R. H. Crabtree, "Hydrogen storage in liquid organic heterocycles," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 134, 2008, doi: 10.1039/b805644g.
- [128] D. Dean, B. Davis, and P. G. Jessop, "The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycledehydrogenation for hydrogenstorage," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 417–422, 2011, doi: 10.1039/C0NJ00511H.
- [129] D. Stolten and T. Grube, Eds., *18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010: proceedings. 4: Parallel sessions book: storage systems, policy perspectives, initiatives and cooperations*. in Schriften des Forschungszentrums

- Jülich Reihe Energie & Umwelt, no. Bd. 78,4. Jülich: Forschungszentrum, IEF-3, 2010.
- [130] A. C. Cooper, K. M. Campbell, and G. P. Pez, “An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers,” 2006.
- [131] A. Bourane, M. Elanany, T. V. Pham, and S. P. Katikaneni, “An overview of organic liquid phase hydrogen carriers,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23075–23091, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.167.
- [132] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, and T. Repo, “Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion,” *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 803–823, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.011.
- [133] S. Saxena, S. Kumar, and V. Drozd, “A modified steam-methane-reformation reaction for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 7, pp. 4366–4369, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.133.
- [134] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, and M. Beller, “Catalytic Generation of Hydrogen from Formic acid and its Derivatives: Useful Hydrogen Storage Materials,” *Top Catal*, vol. 53, no. 13–14, pp. 902–914, Aug. 2010, doi: 10.1007/s11244-010-9522-8.
- [135] T. Kobayashi and H. Takahashi, “Novel CO₂ Electrochemical Reduction to Methanol for H₂ Storage,” *Energy Fuels*, vol. 18, no. 1, pp. 285–286, Jan. 2004, doi: 10.1021/ef030121v.
- [136] T. Q. Hua and R. K. Ahluwalia, “Off-board regeneration of ammonia borane for use as a hydrogen carrier for automotive fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14382–14392, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.013.
- [137] P. Kaiser, R. B. Unde, C. Kern, and A. Jess, “Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 85, no. 4, pp. 489–499, Apr. 2013, doi: 10.1002/cite.201200179.
- [138] Z. Wang, J. Belli, and C. M. Jensen, “Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex,” *Faraday Discuss.*, vol. 151, p. 297, 2011, doi: 10.1039/c1fd00002k.

- [139] Q.-L. Zhu and Q. Xu, "Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 478–512, 2015, doi: 10.1039/C4EE03690E.
- [140] N. Brückner *et al.*, "Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 1, pp. 229–235, Jan. 2014, doi: 10.1002/cssc.201300426.
- [141] K. Müller, K. Stark, B. Müller, and W. Arlt, "Amine Borane Based Hydrogen Carriers: An Evaluation," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3691–3696, Jun. 2012, doi: 10.1021/ef300516m.
- [142] S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, "Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 283, no. 1–2, pp. 235–242, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.01.010.
- [143] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, and H. Nishijima, "Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1348–1356, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.11.014.
- [144] D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, and R. Kempe, "Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia," *Nat Commun*, vol. 7, no. 1, p. 13201, Oct. 2016, doi: 10.1038/ncomms13201.
- [145] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, and J. B. Joshi, "Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, no. 11, pp. 2557–2567, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2014.03.005.
- [146] W. Luo, L. N. Zakharov, and S.-Y. Liu, "1,2-BN Cyclohexane: Synthesis, Structure, Dynamics, and Reactivity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 33, pp. 13006–13009, Aug. 2011, doi: 10.1021/ja206497x.
- [147] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, and S.-Y. Liu, "Hydrogen Storage by Boron–Nitrogen Heterocycles: A Simple Route for Spent Fuel Regeneration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 10, pp. 3289–3291, Mar. 2010, doi: 10.1021/ja9106622.
- [148] K.-C. Park, D.-J. Yim, and S.-K. Ihm, "Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in

- naphthalene hydrogenation,” *Catalysis Today*, vol. 74, no. 3–4, pp. 281–290, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00024-X.
- [149] S. M. Shuwa, B. Y. Jibril, and R. S. Al-Hajri, “Hydrogenation of toluene on Ni-Co-Mo supported zeolite catalysts,” *Nig. J. Tech.*, vol. 36, no. 4, p. 1114, Jan. 2018, doi: 10.4314/njt.v36i4.17.
- [150] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, and Y. Sun, “Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst,” *Catalysis Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 222–227, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.077.
- [151] J. Toyir *et al.*, “Sustainable process for the production of methanol from CO₂ and H₂ using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst,” *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1075–1079, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.phpro.2009.11.065.
- [152] K. Kappis, J. Papavasiliou, and G. Avgouropoulos, “Methanol Reforming Processes for Fuel Cell Applications,” *Energies*, vol. 14, no. 24, p. 8442, Dec. 2021, doi: 10.3390/en14248442.
- [153] C. Zhang, Z. Yuan, N. Liu, S. Wang, and S. Wang, “Study of Catalysts for Hydrogen Production by the High Temperature Steam Reforming of Methanol,” *Fuel Cells*, vol. 6, no. 6, pp. 466–471, Dec. 2006, doi: 10.1002/fuce.200600010.
- [154] M. Nielsen *et al.*, “Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide,” *Nature*, vol. 495, no. 7439, pp. 85–89, Mar. 2013, doi: 10.1038/nature11891.
- [155] A. Monney, E. Barsch, P. Sponholz, H. Junge, R. Ludwig, and M. Beller, “Base-free hydrogen generation from methanol using a bi-catalytic system,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 6, pp. 707–709, 2014, doi: 10.1039/C3CC47306F.
- [156] R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, and H. Grützmacher, “A homogeneous transition metal complex for clean hydrogen production from methanol–water mixtures,” *Nature Chem*, vol. 5, no. 4, pp. 342–347, Apr. 2013, doi: 10.1038/nchem.1595.
- [157] K. Fujita, R. Kawahara, T. Aikawa, and R. Yamaguchi, “Hydrogen Production from a Methanol-Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions,” *Angew. Chem.*, vol. 127, no. 31, pp. 9185–9188, Jul. 2015, doi: 10.1002/ange.201502194.
- [158] Inamuddin, A. M. Asiri, and E. Lichtfouse, Eds., *Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons Vol. 2 Technology*, vol. 41. in *Environmental Chemistry for a*

- Sustainable World, vol. 41. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-28638-5.
- [159] L. E. Heim, N. E. Schlörer, J.-H. Choi, and M. H. G. Precht, "Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde," *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, p. 3621, Apr. 2014, doi: 10.1038/ncomms4621.
- [160] T. Suenobu, Y. Isaka, S. Shibata, and S. Fukuzumi, "Catalytic hydrogen production from paraformaldehyde and water using an organoiridium complex," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 9, pp. 1670–1672, 2015, doi: 10.1039/C4CC06581F.
- [161] K. Fujita, R. Kawahara, T. Aikawa, and R. Yamaguchi, "Hydrogen Production from a Methanol–Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions," *Angew Chem Int Ed*, vol. 54, no. 31, pp. 9057–9060, Jul. 2015, doi: 10.1002/anie.201502194.
- [162] M. Trincado, V. Sinha, R. E. Rodriguez-Lugo, B. Pribanic, B. De Bruin, and H. Grützmacher, "Homogeneously catalysed conversion of aqueous formaldehyde to H₂ and carbonate," *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, p. 14990, Apr. 2017, doi: 10.1038/ncomms14990.
- [163] L. Wang *et al.*, "Additive-Free Ruthenium-Catalyzed Hydrogen Production from Aqueous Formaldehyde with High Efficiency and Selectivity," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 9, pp. 8600–8605, Sep. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02088.
- [164] Henri A Favre and Warren H Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*. 2013. [Online]. Available: <https://books.rsc.org/books/monograph/180/Nomenclature-of-Organic-Chemistry>
- [165] John Wray, "Extract of letter, written by Mr. John Wray to the publisher January 13. 1670. Concerning some un-common observations and experiments made with an Acid juyce to be found in Ants," *Royal Society*, Feb. 1671, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1670.0052>.
- [166] D. R. Hoffman, "Ant venoms," *Current Opinion in Allergy & Clinical Immunology*, vol. 10, no. 4, pp. 342–346, Aug. 2010, doi: 10.1097/ACI.0b013e328339f325.
- [167] D. W. Roubik, B. H. Smith, and R. G. Carlson, "Formic acid in caustic cephalic secretions of stingless bee, *Oxytrigona* (Hymenoptera: Apidae)," *Journal of*

- Chemical Ecology*, vol. 13, no. 5, pp. 1079–1086, May 1987, doi: 10.1007/BF01020539.
- [168] E. Sanhueza and M. O. Andreae, “Emission of formic and acetic acids from tropical Savanna soils,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 18, no. 9, pp. 1707–1710, Sep. 1991, doi: 10.1029/91GL01565.
- [169] S. Otles and B. Yalcin, “Phenolic Compounds Analysis of Root, Stalk, and Leaves of Nettle,” *The Scientific World Journal*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012, doi: 10.1100/2012/564367.
- [170] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, and H. Kieczka, “Formic Acid,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st ed., Wiley-VCH, Ed., Wiley, 2016, pp. 1–22. doi: 10.1002/14356007.a12_013.pub3.
- [171] R. M. Balabin, “Polar (Acyclic) Isomer of Formic Acid Dimer: Gas-Phase Raman Spectroscopy Study and Thermodynamic Parameters,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 17, pp. 4910–4918, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp9002643.
- [172] “Occupational Safety and Health Administration.” [Online]. Available: <https://www.osha.gov/chemicaldata/468>
- [173] “Code of Federal Regulations, Formic acid.” [Online]. Available: <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-186/subpart-B/section-186.1316>
- [174] “Formic acid market analysis.” [Online]. Available: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/formic-acid-market-688>
- [175] J. G. de Vries and C. J. Elsevier, *Handbook of homogeneous hydrogenation*. WeinheimWiley-VCH, 2007.
- [176] R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, “Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 10, p. 2759, 2011, doi: 10.1039/c1gc15434f.
- [177] F. D. Chattaway, “XX.—Interaction of glycerol and oxalic acid,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 105, no. 0, pp. 151–156, 1914, doi: 10.1039/CT9140500151.
- [178] B. Innocent, D. Liaigre, D. Pasquier, F. Ropital, J.-M. Léger, and K. B. Kokoh, “Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium,” *J Appl Electrochem*, vol. 39, no. 2, pp. 227–232, Feb. 2009, doi: 10.1007/s10800-008-9658-4.

- [179] A. B. Makar, K. E. McMartin, M. Palese, and T. R. Tephly, "Formate assay in body fluids: Application in methanol poisoning," *Biochemical Medicine*, vol. 13, no. 2, pp. 117–126, Jun. 1975, doi: 10.1016/0006-2944(75)90147-7.
- [180] A. Hefetz and M. S. Blum, "Biosynthesis of formic acid by the poison glands of formicine ants," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, vol. 543, no. 4, pp. 484–496, Nov. 1978, doi: 10.1016/0304-4165(78)90303-3.
- [181] Joanna Sampson, "Wireless device makes clean fuel from sunlight, CO2 and water," [gasworld](https://www.gasworld.com/story/wireless-device-makes-clean-fuel-from-sunlight-co2-and-water/2090340.article/?red=1). [Online]. Available: <https://www.gasworld.com/story/wireless-device-makes-clean-fuel-from-sunlight-co2-and-water/2090340.article/?red=1>
- [182] F. Joó, "Breakthroughs in Hydrogen Storage-Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 10, pp. 805–808, Oct. 2008, doi: 10.1002/cssc.200800133.
- [183] M. Solakidou, A. Gemenetzi, G. Koutsikou, M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, and M. Loulodi, "Cost Efficiency Analysis of H₂ Production from Formic Acid by Molecular Catalysts," *Energies*, vol. 16, no. 4, Feb. 2023, doi: 10.3390/en16041723.
- [184] S. Chakraborty, O. Blacque, T. Fox, and H. Berke, "Trisphosphine-Chelate-Substituted Molybdenum and Tungsten Nitrosyl Hydrides as Highly Active Catalysts for Olefin Hydrogenations," *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, no. 39, pp. 12641–12654, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201402736>.
- [185] J.-C. Hierso *et al.*, "Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 236, no. 1–2, pp. 143–206, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0010-8545(02)00221-7.
- [186] A. L. Balch and V. J. Catalano, "Formation of luminescent, metal-metal bonded, 3:5 complexes using palladium(II) or platinum(II) and iridium(I) through chelate ring openings," *Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 12, pp. 2569–2575, Jun. 1992, doi: 10.1021/ic00038a048.
- [187] G. T. L. Broadwood-Strong and P. A. Chaloner, "MJXED BIPHOSPHINE COMPLEXES OF PALLADIUM(O); THE STRUCTURE OF (BIS@IPHENYLPHOSPHINO)ETHANE}- (BIS(DICYCLOHEXYLPHOSPHINO)ETHANE) PALLADIUM(O)".

- [188] A. Mrutu, W. N. William, and R. A. Kemp, "Synthesis and characterization of molybdenum and tungsten complexes containing tris(diphenylphosphino)methane (tdppm)," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 18, pp. 110–112, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.inoche.2012.01.030.
- [189] D. Mellmann *et al.*, "Base-free non-noble-metal-catalyzed hydrogen generation from formic acid: Scope and mechanistic insights," *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, no. 42, pp. 13589–13602, 2014, doi: 10.1002/chem.201403602.
- [190] A. Boddien *et al.*, "Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst," *Science*, vol. 333, no. 6050, pp. 1733–1736, Sep. 2011, doi: 10.1126/science.1206613.
- [191] A. Phanopoulos, P. W. Miller, and N. J. Long, "Beyond Triphos – New hinges for a classical chelating ligand," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 299, pp. 39–60, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.04.001.
- [192] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Noelle Scully, and S. L. Welch, "Palladium bis(phosphinite) 'PCP' -pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction," *New J. Chem.*, vol. 24, no. 10, pp. 745–747, 2000, doi: 10.1039/B004793G.
- [193] D. Benito-Garagorri and K. Kirchner, "Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 201–213, Feb. 2008, doi: 10.1021/ar700129q.
- [194] N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Osipova, S. V. Safronov, L. M. Epstein, and E. S. Shubina, "Influence of phosphine (pincer) ligands on the transition metal hydrides reactivity," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 438, p. 213799, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.213799.
- [195] K. L. Fillman *et al.*, "Flexible Binding of PNP Pincer Ligands to Monomeric Iron Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 12, pp. 6066–6072, Jun. 2014, doi: 10.1021/ic5004275.
- [196] E. Alberico *et al.*, "Unravelling the Mechanism of Basic Aqueous Methanol Dehydrogenation Catalyzed by Ru–PNP Pincer Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 45, pp. 14890–14904, Nov. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05692.
- [197] V. V. Avdeeva, A. E. Dziova, I. N. Polyakova, L. V. Goeva, E. A. Malinina, and N. T. Kuznetsov, "First heterovalent copper complex with 2,2'-dipyridyl and

- closo-decaborate anion B₁₀H₁₀²⁻,” *Dokl Chem*, vol. 437, no. 2, pp. 79–81, Apr. 2011, doi: 10.1134/S001250081104001X.
- [198] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, and 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*, vol. 1, no. 10, pp. 827–834, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
- [199] J. Guo *et al.*, “Formic Acid as a Potential On-Board Hydrogen Storage Method: Development of Homogeneous Noble Metal Catalysts for Dehydrogenation Reactions,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 13, pp. 2655–2681, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202100602>.
- [200] M. Solakidou, M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Double-ligand Fe, Ru catalysts: A novel route for enhanced H₂ production from Formic Acid,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 35, pp. 17367–17377, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.215.
- [201] J. Kothandaraman *et al.*, “Amine-Free Reversible Hydrogen Storage in Formate Salts Catalyzed by Ruthenium Pincer Complex without pH Control or Solvent Change,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 8, pp. 1442–1451, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201403458>.
- [202] M. R. DuBois and D. L. DuBois, “The role of pendant bases in molecular catalysts for H₂ oxidation and production,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 11, no. 8, pp. 805–817, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.crci.2008.01.019.
- [203] S. Kar, M. Rauch, G. Leitus, Y. Ben-David, and D. Milstein, “Highly efficient additive-free dehydrogenation of neat formic acid,” *Nat Catal*, vol. 4, no. 3, pp. 193–201, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41929-021-00575-4.
- [204] W. Gan, P. J. Dyson, and G. Laurenczy, “Heterogeneous Silica-Supported Ruthenium Phosphine Catalysts for Selective Formic Acid Decomposition,” *ChemCatChem*, vol. 5, no. 10, pp. 3124–3130, Oct. 2013, doi: 10.1002/cctc.201300246.
- [205] E. A. Bielinski *et al.*, “Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 29, pp. 10234–10237, Jul. 2014, doi: 10.1021/ja505241x.
- [206] P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, and M. Beller, “Towards a Practical Setup for Hydrogen Production from Formic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 7, pp. 1172–1176, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300186>.

- [207] M. Solakidou, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, "Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 21386–21397, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.198.
- [208] A. Agapova, E. Alberico, A. Kammer, H. Junge, and M. Beller, "Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid with Ruthenium-PNP-Pincer Complexes: Comparing N-Methylated and NH-Ligands," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 7, pp. 1910–1914, Apr. 2019, doi: 10.1002/cctc.201801897.
- [209] R. S. Coffey, "The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes," *Chem. Commun. (London)*, no. 18, p. 923b, 1967, doi: 10.1039/c1967000923b.
- [210] Y. Gao, J. Kuncheria, R. J. Puddephatt, and G. P. A. Yap, "An efficient binuclear catalyst for decomposition of formic acid," *Chem. Commun.*, no. 21, pp. 2365–2366, 1998, doi: 10.1039/a805789c.
- [211] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, and G. Laurency, "Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study," *Chem. Eur. J.*, vol. 15, no. 15, pp. 3752–3760, Apr. 2009, doi: 10.1002/chem.200801824.
- [212] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller, "Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 21, pp. 3962–3965, May 2008, doi: 10.1002/anie.200705972.
- [213] Y. Himeda, "Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine," *Green Chem.*, vol. 11, no. 12, p. 2018, 2009, doi: 10.1039/b914442k.
- [214] R. Tanaka, M. Yamashita, L. W. Chung, K. Morokuma, and K. Nozaki, "Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex," *Organometallics*, vol. 30, no. 24, pp. 6742–6750, Dec. 2011, doi: 10.1021/om2010172.
- [215] J. F. Hull *et al.*, "Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures," *Nature Chem*, vol. 4, no. 5, pp. 383–388, May 2012, doi: 10.1038/nchem.1295.
- [216] G. A. Filonenko, R. van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko, "Highly Efficient Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formates

- Using a Ruthenium PNP-Pincer Catalyst,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 6, pp. 1526–1530, Jun. 2014, doi: 10.1002/cctc.201402119.
- [217] W.-H. Wang *et al.*, “Formic Acid Dehydrogenation with Bioinspired Iridium Complexes: A Kinetic Isotope Effect Study and Mechanistic Insight,” *ChemSusChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1976–1983, Jul. 2014, doi: 10.1002/cssc.201301414.
- [218] Y. Manaka *et al.*, “Efficient H₂ generation from formic acid using azole complexes in water,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 34–37, 2014, doi: 10.1039/C3CY00830D.
- [219] W.-H. Wang *et al.*, “Highly Robust Hydrogen Generation by Bioinspired Ir Complexes for Dehydrogenation of Formic Acid in Water: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations at Different pH,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 9, pp. 5496–5504, Sep. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01090.
- [220] Z. Wang, S.-M. Lu, J. Li, J. Wang, and C. Li, “Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an *N, N'*-Diimine Ligand in Water,” *Chem. Eur. J.*, vol. 21, no. 36, pp. 12592–12595, Sep. 2015, doi: 10.1002/chem.201502086.
- [221] Z. Wang, S. Lu, J. Wu, C. Li, and J. Xiao, “Iodide-Promoted Dehydrogenation of Formic Acid on a Rhodium Complex,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 4, pp. 490–496, Feb. 2016, doi: 10.1002/ejic.201501061.
- [222] A. Matsunami, Y. Kayaki, and T. Ikariya, “Enhanced Hydrogen Generation from Formic Acid by Half-Sandwich Iridium(III) Complexes with Metal/NH Bifunctionality: A Pronounced Switch from Transfer Hydrogenation,” *Chem. Eur. J.*, vol. 21, no. 39, pp. 13513–13517, Sep. 2015, doi: 10.1002/chem.201502412.
- [223] S. Oldenhof, M. Lutz, B. De Bruin, J. Ivar Van Der Vlugt, and J. N. H. Reek, “Dehydrogenation of formic acid by Ir–bisMETAMORPhos complexes: experimental and computational insight into the role of a cooperative ligand,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 1027–1034, 2015, doi: 10.1039/C4SC02555E.
- [224] G. Papp, G. Ölveti, H. Horváth, Á. Kathó, and F. Joó, “Highly efficient dehydrogenation of formic acid in aqueous solution catalysed by an easily available water-soluble iridium(III) dihydride,” *Dalton Trans.*, vol. 45, no. 37, pp. 14516–14519, 2016, doi: 10.1039/C6DT01695B.

- [225] Y. Pan *et al.*, “Selective Hydrogen Generation from Formic Acid with Well-Defined Complexes of Ruthenium and Phosphorus–Nitrogen PN³-Pincer Ligand,” *Chem. Asian J.*, vol. 11, no. 9, pp. 1357–1360, May 2016, doi: 10.1002/asia.201600169.
- [226] I. Mellone, F. Bertini, M. Peruzzini, and L. Gonsalvi, “An active, stable and recyclable Ru(II) tetrakisphosphine-based catalytic system for hydrogen production by selective formic acid dehydrogenation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 17, pp. 6504–6512, 2016, doi: 10.1039/C6CY01219A.
- [227] N. Onishi *et al.*, “Direction to practical production of hydrogen by formic acid dehydrogenation with Cp*Ir complexes bearing imidazoline ligands,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 988–992, 2016, doi: 10.1039/C5CY01865J.
- [228] M. Iguchi, Y. Himeda, Y. Manaka, and H. Kawanami, “Development of an Iridium-Based Catalyst for High-Pressure Evolution of Hydrogen from Formic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 19, pp. 2749–2753, Oct. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600697.
- [229] D. Jantke, L. Pardatscher, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, and F. E. Kühn, “Hydrogen Production and Storage on a Formic Acid/Bicarbonate Platform using Water-Soluble *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Late Transition Metals,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 19, pp. 2849–2854, Oct. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600861.
- [230] J. J. A. Celaje, Z. Lu, E. A. Kedzie, N. J. Terrile, J. N. Lo, and T. J. Williams, “A prolific catalyst for dehydrogenation of neat formic acid,” *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, p. 11308, Apr. 2016, doi: 10.1038/ncomms11308.
- [231] C. Guan *et al.*, “Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an *N,N'*-Diimine Ligand,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 1, pp. 438–445, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02334.
- [232] L. Wang *et al.*, “Efficient Hydrogen Storage and Production Using a Catalyst with an Imidazoline-Based, Proton-Responsive Ligand,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 6, pp. 1071–1075, Mar. 2017, doi: 10.1002/cssc.201601437.
- [233] C. Fink and G. Laurenczy, “CO₂ as a hydrogen vector – transition metal diamine catalysts for selective HCOOH dehydrogenation,” *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 5, pp. 1670–1676, 2017, doi: 10.1039/C6DT04638J.

- [234] S. Cohen *et al.*, “Ir(III)-PC(sp³)P Bifunctional Catalysts for Production of H₂ by Dehydrogenation of Formic Acid: Experimental and Theoretical Study,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8139–8146, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02482.
- [235] S.-M. Lu, Z. Wang, J. Wang, J. Li, and C. Li, “Hydrogen generation from formic acid decomposition on a highly efficient iridium catalyst bearing a diaminoglyoxime ligand,” *Green Chem.*, vol. 20, no. 8, pp. 1835–1840, 2018, doi: 10.1039/C8GC00495A.
- [236] N. Onishi, R. Kanega, E. Fujita, and Y. Himeda, “Carbon Dioxide Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Iridium Complexes Bearing Pyridyl-pyrazole Ligands: Effect of an Electron-donating Substituent on the Pyrazole Ring on the Catalytic Activity and Durability,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 361, no. 2, pp. 289–296, Jan. 2019, doi: 10.1002/adsc.201801323.
- [237] A. Agapova, E. Alberico, A. Kammer, H. Junge, and M. Beller, “Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid with Ruthenium-PNP-Pincer Complexes: Comparing N-Methylated and NH-Ligands,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 7, pp. 1910–1914, Apr. 2019, doi: 10.1002/cctc.201801897.
- [238] L. Piccirilli, B. Rabell, R. Padilla, A. Riisager, S. Das, and M. Nielsen, “Versatile CO₂ Hydrogenation–Dehydrogenation Catalysis with a Ru–PNP/Ionic Liquid System,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 145, no. 10, pp. 5655–5663, Mar. 2023, doi: 10.1021/jacs.2c10399.
- [239] M. Montandon-Clerc, A. F. Dalebrook, and G. Laurency, “Quantitative aqueous phase formic acid dehydrogenation using iron(II) based catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 343, pp. 62–67, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.11.012.
- [240] T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, and D. Milstein, “Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions,” *Chem. Eur. J.*, vol. 19, no. 25, pp. 8068–8072, Jun. 2013, doi: 10.1002/chem.201301383.
- [241] F. Bertini, I. Mellone, A. Ienco, M. Peruzzini, and L. Gonsalvi, “Iron(II) Complexes of the Linear *rac*-Tetraphos-1 Ligand as Efficient Homogeneous Catalysts for Sodium Bicarbonate Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 1254–1265, Feb. 2015, doi: 10.1021/cs501998t.
- [242] S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, and S. Gülak, “Exploring the Reactivity of Nickel Pincer Complexes in the Decomposition of Formic Acid

- to CO₂/H₂ and the Hydrogenation of NaHCO₃ to HCOONa,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 1, pp. 65–69, Jan. 2015, doi: 10.1002/cctc.201402716.
- [243] I. Mellone, N. Gorgas, F. Bertini, M. Peruzzini, K. Kirchner, and L. Gonsalvi, “Selective Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Fe-PNP Pincer Complexes Based on the 2,6-Diaminopyridine Scaffold,” *Organometallics*, vol. 35, no. 19, pp. 3344–3349, Oct. 2016, doi: 10.1021/acs.organomet.6b00551.
- [244] M. C. Neary and G. Parkin, “Nickel-catalyzed release of H₂ from formic acid and a new method for the synthesis of zerovalent Ni(PMe₃)₄,” *Dalton Trans.*, vol. 45, no. 37, pp. 14645–14650, 2016, doi: 10.1039/C6DT01499B.
- [245] L. Wang *et al.*, “Activation of CO₂, CS₂, and Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by Iron(II) Hydride Complexes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 33, pp. 5205–5214, Nov. 2016, doi: 10.1002/ejic.201600642.
- [246] A. M. Tondreau and J. M. Boncella, “1,2-Addition of Formic or Oxalic Acid to ⁻N{CH₂CH₂(PiPr₂)}₂-Supported Mn(I) Dicarbonyl Complexes and the Manganese-Mediated Decomposition of Formic Acid,” *Organometallics*, vol. 35, no. 12, pp. 2049–2052, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.organomet.6b00274.
- [247] N. H. Anderson, J. Boncella, and A. M. Tondreau, “Manganese-Mediated Formic Acid Dehydrogenation,” *Chem. Eur. J.*, vol. 25, no. 45, pp. 10557–10560, Aug. 2019, doi: 10.1002/chem.201901177.
- [248] A. Léval, A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, and M. Beller, “Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights,” *Green Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 913–920, 2020, doi: 10.1039/C9GC02453K.
- [249] I. Dutta *et al.*, “Dehydrogenation of formic acid mediated by a Phosphorus–Nitrogen PN3P-manganese pincer complex: Catalytic performance and mechanistic insights,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 68, pp. 26559–26567, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.220.
- [250] P. Stathi, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Co-catalytic enhancement of H₂ production by SiO₂ nanoparticles,” *Catalysis Today*, vol. 242, no. Part A, pp. 146–152, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.07.012.
- [251] M. Solakidou, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 46, pp. 21386–21397, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.198.

- [252] A. Gemenetzi, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Controlled Photoplasmonic Enhancement of H₂ Production *via* Formic Acid Dehydrogenation by a Molecular Fe Catalyst,” *ACS Catal.*, vol. 13, no. 14, pp. 9905–9917, Jul. 2023, doi: 10.1021/acscatal.3c01925.
- [253] W. Gan, P. J. Dyson, and G. Laurenczy, “Hydrogen storage and delivery: immobilization of a highly active homogeneous catalyst for the decomposition of formic acid to hydrogen and carbon dioxide,” *React Kinet Catal Lett*, vol. 98, no. 2, pp. 205–213, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11144-009-0096-z.
- [254] Y. Zhao *et al.*, “Selective Decomposition of Formic Acid over Immobilized Catalysts,” *Energy Fuels*, vol. 25, no. 8, pp. 3693–3697, Aug. 2011, doi: 10.1021/ef200648s.
- [255] A. V. Bavykina, M. G. Goesten, F. Kapteijn, M. Makkee, and J. Gascon, “Efficient production of hydrogen from formic acid using a Covalent Triazine Framework supported molecular catalyst,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 5, pp. 809–812, Mar. 2015, doi: 10.1002/cssc.201403173.
- [256] P. J. C. Hausoul, C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb, and R. Palkovits, “Solid Molecular Phosphine Catalysts for Formic Acid Decomposition in the Biorefinery,” *Angew Chem Int Ed*, vol. 55, no. 18, pp. 5597–5601, Apr. 2016, doi: 10.1002/anie.201510681.
- [257] C. Broicher, S. R. Foit, M. Rose, P. J. C. Hausoul, and R. Palkovits, “A Bipyridine-Based Conjugated Microporous Polymer for the Ir-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8413–8419, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02425.
- [258] X. Wang *et al.*, “Single-Site Ruthenium Pincer Complex Knitted into Porous Organic Polymers for Dehydrogenation of Formic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 20, pp. 3591–3598, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201801980>.
- [259] G. H. Gunasekar, H. Kim, and S. Yoon, “Dehydrogenation of formic acid using molecular Rh and Ir catalysts immobilized on bipyridine-based covalent triazine frameworks,” *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, no. 4, pp. 1042–1047, 2019, doi: 10.1039/C9SE00002J.
- [260] Y. Shen *et al.*, “Immobilized iridium complexes for hydrogen evolution from formic acid dehydrogenation,” *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, no. 5, pp. 2519–2526, 2020, doi: 10.1039/C9SE01247H.

- [261] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, and M. Louloudi, "Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica," *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 176–184, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.029.
- [262] C. Gkatziouras, M. Solakidou, and M. Louloudi, "Efficient [Fe-Imidazole@SiO₂] Nanohybrids for Catalytic H₂ Production from Formic Acid," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 10, p. 1670, May 2023, doi: 10.3390/nano13101670.
- [263] H. Dai, W. Li, J. A. Krause, and H. Guan, "Experimental Evidence of *syn* H–N–Fe–H Configurational Requirement for Iron-Based Bifunctional Hydrogenation Catalysts," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 6521–6535, May 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00328.
- [264] D. A. Ekanayake and H. Guan, "Hydrogenation Reactions Catalyzed by PNP-Type Complexes Featuring a HN(CH₂CH₂PR₂)₂ Ligand," in *Topics in Organometallic Chemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/3418_2020_63.
- [265] A. Friedrich, M. Drees, M. Käss, E. Herdtweck, and S. Schneider, "Ruthenium Complexes with Cooperative PNP-Pincer Amine, Amido, Imine, and Enamido Ligands: Facile Ligand Backbone Functionalization Processes," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 12, pp. 5482–5494, Jun. 2010, doi: 10.1021/ic100358m.
- [266] Y. Li, P. Sponholz, M. Nielsen, H. Junge, and M. Beller, "Iridium-catalyzed hydrogen production from monosaccharides, disaccharide, cellulose, and lignocellulose," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 5, pp. 804–808, Mar. 2015, doi: 10.1002/cssc.201403099.
- [267] K. Junge *et al.*, "Cobalt Pincer Complexes for Catalytic Reduction of Carboxylic Acid Esters," *Chem. Eur. J.*, vol. 24, no. 5, pp. 1046–1052, Jan. 2018, doi: 10.1002/chem.201705201.
- [268] S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, and Q. Liu, "Ligand-Controlled Cobalt-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Alkynes: Stereodivergent Synthesis of *Z*- and *E*-Alkenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 27, pp. 8588–8594, Jul. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b04271.
- [269] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, and M. Beller, "Hydrogenation of Esters to Alcohols Catalyzed by Defined Manganese Pincer Complexes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, no. 49, pp. 15364–15368, Dec. 2016, doi: 10.1002/anie.201607233.

- [270] L. S. Sharninghausen, B. Q. Mercado, R. H. Crabtree, and N. Hazari, "Selective conversion of glycerol to lactic acid with iron pincer precatalysts," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 90, pp. 16201–16204, 2015, doi: 10.1039/c5cc06857f.
- [271] S. Elangovan *et al.*, "Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 28, pp. 8809–8814, Jul. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b03709.
- [272] S. Weber, B. Stöger, L. F. Veiros, and K. Kirchner, "Rethinking Basic Concepts—Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Bench-Stable Alkyl Mn(I) Complexes," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 11, pp. 9715–9720, Nov. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b03963.
- [273] N. Onishi and Y. Himeda, "Homogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol and methanol dehydrogenation to hydrogen generation," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 472, p. 214767, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214767.
- [274] M. Andérez-Fernández *et al.*, "A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, no. 2, pp. 559–562, 2017, doi: 10.1002/anie.201610182.
- [275] A. Monney, E. Barsch, P. Sponholz, H. Junge, R. Ludwig, and M. Beller, "Base-free hydrogen generation from methanol using a bi-catalytic system," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 6, pp. 707–709, 2014, doi: 10.1039/C3CC47306F.
- [276] E. A. Bielinski, M. Förster, Y. Zhang, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, and M. C. Holthausen, "Base-Free Methanol Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Compound and Lewis Acid Co-catalyst," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 4, pp. 2404–2415, Apr. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00137.
- [277] M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, and M. Beller, "Efficient hydrogen production from alcohols under mild reaction conditions," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 41, pp. 9593–9597, Oct. 2011, doi: 10.1002/anie.201104722.
- [278] C. Prichatz, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, and M. Beller, "Iridium-PNP Pincer Complexes for Methanol Dehydrogenation at Low Base Concentration," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 11, pp. 1891–1896, Jun. 2017, doi: 10.1002/cctc.201700015.

- [279] M. Nielsen *et al.*, “Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide,” *Nature*, vol. 495, no. 7439, pp. 85–89, 2013, doi: 10.1038/nature11891.
- [280] E. Alberico *et al.*, “Selective Hydrogen Production from Methanol with a Defined Iron Pincer Catalyst under Mild Conditions,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 14162–14166, Dec. 2013, doi: 10.1002/anie.201307224.
- [281] E. A. Bielinski *et al.*, “Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 29, pp. 10234–10237, Jul. 2014, doi: 10.1021/ja505241x.
- [282] S. Kostera, S. Weber, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner, and L. Gonsalvi, “Carbon Dioxide Hydrogenation to Formate Catalyzed by a Bench-Stable, Non-Pincer-Type Mn(I) Alkylcarbonyl Complex,” *Organometallics*, vol. 40, no. 9, pp. 1213–1220, May 2021, doi: 10.1021/acs.organomet.0c00710.
- [283] J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, and G. K. Surya Prakash, “CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts,” *Green Chemistry*, vol. 18, no. 21, pp. 5831–5838, 2016, doi: 10.1039/c6gc01165a.
- [284] J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, and G. K. S. Prakash, “Conversion of CO₂ from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 3, pp. 778–781, Jan. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b12354.
- [285] H. Ge, Y. Jing, and X. Yang, “Computational Design of Cobalt Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide and Dehydrogenation of Formic Acid,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 23, pp. 12179–12184, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01723.
- [286] S. Kar, A. Goeppert, J. Kothandaraman, and G. K. S. Prakash, “Manganese-Catalyzed Sequential Hydrogenation of CO₂ to Methanol via Formamide,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 6347–6351, Sep. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02066.
- [287] T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, and N. Hazari, “Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an iridium(III) CO₂ reduction catalyst,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 24, pp. 9274–9277, Jun. 2011, doi: 10.1021/ja2035514.
- [288] E. M. Lane, Y. Zhang, N. Hazari, and W. H. Bernskoetter, “Sequential Hydrogenation of CO₂ to Methanol Using a Pincer Iron Catalyst,”

- Organometallics*, vol. 38, no. 15, pp. 3084–3091, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.organomet.9b00413.
- [289] N. F. Both, A. Spannenberg, K. Junge, and M. Beller, “Low-Valent Molybdenum PNP Pincer Complexes as Catalysts for the Semihydrogenation of Alkynes,” *Organometallics*, vol. 41, no. 14, pp. 1797–1805, Jul. 2022, doi: 10.1021/acs.organomet.1c00709.
- [290] Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, and K. Ding, “Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 52, pp. 13041–13045, Dec. 2012, doi: 10.1002/anie.201207781.
- [291] S. Kar *et al.*, “Mechanistic Insights into Ruthenium-Pincer-Catalyzed Amine-Assisted Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 7, pp. 3160–3170, Feb. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b12763.
- [292] J.-H. Choi, L. E. Heim, M. Ahrens, and M. H. G. Precht, “Selective conversion of alcohols in water to carboxylic acids by *in situ* generated ruthenium *trans* dihydrido carbonyl PNP complexes,” *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 46, pp. 17248–17254, 2014, doi: 10.1039/C4DT01634C.
- [293] J.-H. Choi and M. H. G. Precht, “Tuneable Hydrogenation of Nitriles into Imines or Amines with a Ruthenium Pincer Complex under Mild Conditions,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 6, pp. 1023–1028, Mar. 2015, doi: 10.1002/cctc.201403047.
- [294] L. Zhang *et al.*, “Acceptorless dehydrogenative coupling of alcohols catalysed by ruthenium PNP complexes: Influence of catalyst structure and of hydrogen mass transfer,” *Journal of Catalysis*, vol. 340, pp. 331–343, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.06.001.
- [295] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, and D. Milstein, “Low-Pressure Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Iron Pincer Complex Exhibiting Noble Metal Activity,” *Angew. Chem.*, vol. 123, no. 42, pp. 10122–10126, Oct. 2011, doi: 10.1002/ange.201104542.
- [296] G. Bilis, K. C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Hydrocarbon oxidation by homogeneous and heterogeneous non-heme iron (III) catalysts with H₂O₂,” *Catalysis Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 101–106, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.063.

- [297] V. G. Berezkin, V. R. Alishoyev, and I. B. Nemirovskaya, Eds., “Chapter 1 Basic principles of gas chromatography,” vol. 10, in *Journal of Chromatography Library*, vol. 10. , Elsevier, 1977, pp. 1–31. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)60223-7](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60223-7).
- [298] V. B. C. Kumari *et al.*, “Chapter 5 - Chromatographic techniques: types, principles, and applications,” in *Analytical Techniques in Biosciences*, C. Egbuna, K. C. Patrick-Iwuanyanwu, M. A. Shah, J. C. Ifemeje, and A. Rasul, Eds., Academic Press, 2022, pp. 73–101. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822654-4.00013-0>.
- [299] J. Ševčík, Ed., “2. The Thermal Conductivity Detector (TCD),” in *Detectors In Gas Chromatography*, vol. 4, in *Journal of Chromatography Library*, vol. 4. , Elsevier, 1976, pp. 39–58. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)60430-3](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60430-3).
- [300] R. A. Spragg, “IR Spectrometers,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, J. C. Lindon, Ed., Oxford: Elsevier, 1999, pp. 1048–1057. doi: <https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0130>.
- [301] N. B. Colthup, “Infrared Spectroscopy,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, Third Edition., R. A. Meyers, Ed., New York: Academic Press, 2003, pp. 793–816. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00340-9>.
- [302] M. JANSSENS, “2 - Fundamental measurement techniques,” in *Flammability Testing of Materials Used in Construction, Transport and Mining*, V. B. Apte, Ed., Woodhead Publishing, 2006, pp. 22–62. doi: <https://doi.org/10.1533/9781845691042.22>.
- [303] J. Chew, H. M. Joshi, S. G. Kazarian, M. Millan-Agorio, F. H. Tay, and S. Venditti, “Chapter Four - Deposit Characterization and Measurements,” in *Crude Oil Fouling*, F. Coletti and G. F. Hewitt, Eds., Boston: Gulf Professional Publishing, 2015, pp. 95–178. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801256-7.00004-X>.
- [304] J. D. Holmes, J. O’Connell, R. Duffy, and B. Long, “Surface Functionalization Strategies for Monolayer Doping,” in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, K. Wandelt, Ed., Oxford: Elsevier, 2018, pp. 829–834. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14125-3>.
- [305] V. Sikirzhytski, A. Sikirzhytskaya, and I. K. Lednev, “Multidimensional Raman spectroscopic signatures as a tool for forensic identification of body fluid traces:

- A review,” *Applied Spectroscopy*, vol. 65, no. 11, pp. 1223–1232, 2011, doi: 10.1366/11-06455.
- [306] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, “Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse,” *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, vol. 6, no. 3, pp. 209–215, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- [307] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [308] D. Law and D. Zhou, “Chapter 3 - Solid-State Characterization and Techniques,” in *Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition)*, Second Edition., Y. Qiu, Y. Chen, G. G. Z. Zhang, L. Yu, and R. V. Mantri, Eds., Boston: Academic Press, 2017, pp. 59–84. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00003-0>.
- [309] A. D. Micheals, “Materials Analysis and Failure Analysis,” in *Encyclopedia of Forensic Sciences (Second Edition)*, Second Edition., J. A. Siegel, P. J. Saukko, and M. M. Houck, Eds., Waltham: Academic Press, 2013, pp. 483–493. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00153-7>.
- [310] B. Wunderlich, “Thermal Analysis,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Iilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veysseyre, Eds., Oxford: Elsevier, 2001, pp. 9134–9141. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01648-X>.
- [311] S. Venkatachalam, “Chapter 6 - Ultraviolet and visible spectroscopy studies of nanofillers and their polymer nanocomposites,” in *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, S. Thomas, D. Rouxel, and D. Ponnamma, Eds., William Andrew Publishing, 2016, pp. 130–157. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183-8.00006-9>.
- [312] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [313] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, vol. 16. Springer Science & Business Media, 2012.
- [314] J. R. Everett, “NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY APPLICATIONS | Pharmaceutical,” in *Encyclopedia of Analytical Science*

- (*Second Edition*), Second Edition., P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Eds., Oxford: Elsevier, 2005, pp. 321–332. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00424-6>.
- [315] B. Diehl, “Chapter 1 - Principles in NMR Spectroscopy,” in *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, U. Holzgrabe, I. Wawer, and B. Diehl, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 1–41. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00001-9>.
- [316] M. K. Singh and A. Singh, “Chapter 14 - Nuclear magnetic resonance spectroscopy,” in *Characterization of Polymers and Fibres*, M. K. Singh and A. Singh, Eds., in The Textile Institute Book Series. , Woodhead Publishing, 2022, pp. 321–339. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823986-5.00011-7>.
- [317] H. Knicker, “Solid state CPMAS ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation,” *Organic Geochemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 867–890, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.019>.
- [318] K. H. Mroue, A. Viswan, N. Sinha, and A. Ramamoorthy, “Chapter Six - Solid-State NMR Spectroscopy: The Magic Wand to View Bone at Nanoscopic Resolution,” vol. 92, G. A. Webb, Ed., in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 92. , Academic Press, 2017, pp. 365–413. doi: <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2017.04.004>.
- [319] M. Leskes, “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy | Solid-State☆,” in *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Third Edition., P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. Miró, Eds., Oxford: Academic Press, 2019, pp. 403–413. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14529-9>.
- [320] P. Zeeman, “The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance,” *nature*, vol. 55, no. 1424, p. 347, 1897.
- [321] G. Giamello, *Electron paramagnetic resonance: a practitioner’s toolkit*. Wiley, 2009.
- [322] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, and R. T. Weber, *Quantitative Epr*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [323] A. Agapova, H. Junge, and M. Beller, “Developing Bicatlytic Cascade Reactions: Ruthenium-catalyzed Hydrogen Generation From Methanol,”

- Chemistry - A European Journal*, vol. 25, no. 40, pp. 9345–9349, 2019, doi: 10.1002/chem.201900966.
- [324] A. Boddien *et al.*, “Iron-catalyzed hydrogen production from formic acid,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 26, pp. 8924–8934, 2010, doi: 10.1021/ja100925n.
- [325] P. Stathi, M. Solakidou, M. Louloudi, and Y. Deligiannakis, “From homogeneous to heterogenized molecular catalysts for H₂ production by formic acid dehydrogenation: Mechanistic aspects, role of additives, and co-catalysts,” *Energies*, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.3390/en13030733.
- [326] R. Sánchez-De-Armas, L. Xue, and M. S. G. Ahlquist, “One site is enough: A theoretical investigation of iron-catalyzed dehydrogenation of formic acid,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 19, no. 36, pp. 11869–11873, 2013, doi: 10.1002/chem.201301970.
- [327] A. Léval, A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, and M. Beller, “Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: Investigation and mechanistic insights,” *Green Chemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 913–920, 2020, doi: 10.1039/c9gc02453k.
- [328] D. Kılınç, C. Saka, and Ö. Şahin, “Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)–Cu(II) based complex catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 217, pp. 256–261, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.018.
- [329] Ö. Şahin, D. Kılınç, and C. Saka, “Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 89, no. 2, pp. 182–189, May 2016, doi: 10.1016/j.joei.2015.02.005.
- [330] A. Chinnappan, H. Kim, C. Baskar, and I. T. Hwang, “Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 13, pp. 10240–10248, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.021.
- [331] Ö. Şahin, D. Kılınç, and C. Saka, “Hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with a bimetallic solid-state Co-Fe complex catalyst,” *Separation Science and Technology*, p. 150527095459001, Mar. 2015, doi: 10.1080/01496395.2015.1016040.

- [332] D. Kılınc and Ö. Şahin, “Performance of Zn-Schiff Base complex catalyst in NaBH₄ hydrolysis reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 34783–34792, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.156.
- [333] J. G. Małecki and A. Maroń, “A ruthenium(II) hydride carbonyl complex with 4-phenylpyrimidine as co-ligand,” *Transition Metal Chemistry*, vol. 37, no. 8, pp. 727–734, 2012, doi: 10.1007/s11243-012-9644-x.
- [334] J. G. Małecki, R. Kruszynski, and Z. Mazurak, “A new ruthenium(II) hydride carbonyl complex with pyrimidine ligand,” *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 61, no. 14, pp. 2186–2196, 2008, doi: 10.1080/00958970801905262.
- [335] Q. Liu *et al.*, “A Schiff base modified gold catalyst for green and efficient H₂ production from formic acid,” *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 11, pp. 3204–3207, Nov. 2015, doi: 10.1039/c5ee02506k.
- [336] H. Liu *et al.*, “Schiff-base-rich g-C₃N₄ supported PdAg nanowires as an efficient Mott–Schottky catalyst boosting photocatalytic dehydrogenation of formic acid,” *Rare Metals*, vol. 40, no. 4, pp. 808–816, Apr. 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01637-5.
- [337] N. Raman, S. Syed Ali Fathima, and J. Dhaveethu Raja, “Designing, synthesis and spectral characterization of Schiff base transition metal complexes: DNA cleavage and antimicrobial activity studies,” *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 73, no. 11, pp. 1063–1071, 2008, doi: 10.2298/JSC0811063R.
- [338] R. Ramesh and S. Maheswaran, “Synthesis, spectra, dioxygen affinity and antifungal activity of Ru(III) Schiff base complexes,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 96, no. 4, pp. 457–462, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0162-0134(03)00237-X.
- [339] H. Fong and J. C. Peters, “Hydricity of an Fe-H species and catalytic CO₂ hydrogenation,” *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 11, pp. 5124–5135, Jun. 2015, doi: 10.1021/ic502508p.
- [340] C. Creutz and M. H. Chou, “Rapid transfer of hydride ion from a ruthenium complex to C1 species in water,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 33, pp. 10108–10109, Aug. 2007, doi: 10.1021/ja074158w.
- [341] J. Ferguson and F. Herren, “THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE METAL-TO-LIGAND CHARGE-TRANSFER STATES OF M(bpy)²⁺ (M = Fe, Ru, Os),” 1982.

- [342] C. Guan *et al.*, “Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand,” *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 438–445, 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02334.
- [343] I. Mellone *et al.*, “Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP3,” *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 7, pp. 2495–2501, 2013, doi: 10.1039/c2dt32043f.
- [344] L. Wang *et al.*, “Additive-Free Ruthenium-Catalyzed Hydrogen Production from Aqueous Formaldehyde with High Efficiency and Selectivity,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 9, pp. 8600–8605, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02088.
- [345] C. G. Malmberg and A. A. Maryott, “Dielectric constant of water from 0 to 100 C,” *J. RES. NATL. BUR. STAN.*, vol. 56, no. 1, p. 1, Jan. 1956, doi: 10.6028/jres.056.001.
- [346] L. Simeral and R. L. Amey, “Dielectric properties of liquid propylene carbonate,” *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 7, pp. 1443–1446, Apr. 1970, doi: 10.1021/j100702a008.
- [347] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, and M. Louloudi, “Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 176–184, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.029.
- [348] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, and 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.*, vol. 132, no. 5, pp. 1496–1497, Feb. 2010, doi: 10.1021/ja910349w.
- [349] J. D. Scholten, M. H. G. Prechtel, and J. Dupont, “Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine-Free Ruthenium Complex in a Task-Specific Ionic Liquid,” *ChemCatChem*, vol. 2, no. 10, pp. 1265–1270, Oct. 2010, doi: 10.1002/cctc.201000119.
- [350] M. Zacharska *et al.*, “Ruthenium Clusters on Carbon Nanofibers for Formic Acid Decomposition: Effect of Doping the Support with Nitrogen,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 18, pp. 2910–2917, Sep. 2015, doi: 10.1002/cctc.201500216.
- [351] Y. Du, Y.-B. Shen, Y.-L. Zhan, F.-D. Ning, L.-M. Yan, and X.-C. Zhou, “Highly active iridium catalyst for hydrogen production from formic acid,” *Chinese*

- Chemical Letters*, vol. 28, no. 8, pp. 1746–1750, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.cclet.2017.05.018.
- [352] K. Sordakis *et al.*, “Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 2, pp. 372–433, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00182.
- [353] C. Xu, H. Wang, Q. Wang, Y. Wang, Y. Zhang, and G. Fan, “Ruthenium coordinated with triphenylphosphine-hyper-crosslinked polymer: An efficient catalyst for hydrogen evolution reaction and hydrolysis of ammonia borane,” *Applied Surface Science*, vol. 466, pp. 193–201, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.051>.
- [354] B. Li *et al.*, “Highly Dispersed Pd Catalyst Locked in Knitting Aryl Network Polymers for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 25, pp. 3390–3395, Jul. 2012, doi: 10.1002/adma.201200804.
- [355] Q. Wang, L. Zhang, L. Hao, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, “Phosphorous-enriched knitting aryl network polymer for the rapid and effective adsorption of aromatic compounds,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1575, pp. 18–25, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2018.09.026.
- [356] X. Wang, S. Min, S. K. Das, W. Fan, K.-W. Huang, and Z. Lai, “Spatially isolated palladium in porous organic polymers by direct knitting for versatile organic transformations,” *Journal of Catalysis*, vol. 355, pp. 101–109, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.08.030.
- [357] B. Li *et al.*, “A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2410–2414, Apr. 2011, doi: 10.1021/ma200630s.
- [358] M. Jiang, Y. Ding, L. Yan, X. Song, and R. Lin, “Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 9, pp. 1456–1464, Sep. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60068-1.
- [359] Y. Luo, B. Li, W. Wang, K. Wu, and B. Tan, “Hypercrosslinked Aromatic Heterocyclic Microporous Polymers: A New Class of Highly Selective CO₂ Capturing Materials,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 42, pp. 5703–5707, Nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201202447.

- [360] S. Hou, S. Razzaque, and B. Tan, “Effects of synthesis methodology on microporous organic hyper-cross-linked polymers with respect to structural porosity, gas uptake performance and fluorescence properties,” *Polym. Chem.*, vol. 10, no. 11, pp. 1299–1311, 2019, doi: 10.1039/C8PY01730A.
- [361] Z. Wu *et al.*, “Knitting Aryl Network Polymers-Incorporated Ag Nanoparticles: A Mild and Efficient Catalyst for the Fixation of CO₂ as Carboxylic Acid,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 9634–9639, Nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02678.
- [362] T. Wang *et al.*, “Ru coordinated with BINAP in knitting aryl network polymers for heterogeneous asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 34, pp. 28447–28450, 2016, doi: 10.1039/C5RA23597A.
- [363] C. Liu *et al.*, “Knitting aryl network polymers (KAPs)-embedded copper foam enables highly efficient thermal energy storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 30, pp. 15177–15186, 2020, doi: 10.1039/D0TA04626D.
- [364] M. Baikousi *et al.*, “Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal,” *Carbon*, vol. 93, pp. 636–647, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.081.
- [365] P. Stathi, D. Gournis, Y. Deligiannakis, and P. Rudolf, “Stabilization of Phenolic Radicals on Graphene Oxide: An XPS and EPR Study,” *Langmuir*, vol. 31, no. 38, pp. 10508–10516, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b01248.
- [366] F. Bou-Abdallah and N. D. Chasteen, “Spin concentration measurements of high-spin ($g' = 4.3$) rhombic iron(III) ions in biological samples: theory and application,” *J Biol Inorg Chem*, vol. 13, no. 1, pp. 15–24, Nov. 2007, doi: 10.1007/s00775-007-0304-0.
- [367] A. Gemenetzi, P. Stathi, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, “Study of the catalytic mechanism of a non-heme Fe catalyst: The role of the spin state of the iron,” *Chemical Physics Letters*, vol. 764, p. 138282, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2020.138282.
- [368] F. Adam, H. Osman, and K. M. Hello, “The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 331, no. 1, pp. 143–147, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.11.048.
- [369] F. Rafieian, M. Mousavi, Q. Yu, and M. Jonoobi, “Amine functionalization of microcrystalline cellulose assisted by (3-chloropropyl)triethoxysilane,”

- International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 130, pp. 280–287, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.108.
- [370] A. Boddien *et al.*, “Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst,” *Science*, vol. 333, no. 6050, pp. 1733–1736, 2011, doi: 10.1126/science.1206613.
- [371] M. Theodorakopoulos, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, and M. Louludi, “A Use-Store-Reuse (USR) Concept in Catalytic HCOOH Dehydrogenation: Case-Study of a Ru-Based Catalytic System for Long-Term USR under Ambient O₂,” 2021.
- [372] A. Shahravan, T. Desai, and T. Matsoukas, “Controlled manipulation of wetting characteristics of nanoparticles with dry-based plasma polymerization method,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 25, p. 251603, Dec. 2012, doi: 10.1063/1.4772544.
- [373] P. K. Kipkemboi, P. C. Kiprono, and J. J. Sanga, “**Vibrational spectra of *t*-butyl alcohol, *t*-butylamine and *t*-butyl alcohol + *t*-butylamine binary liquid mixtures,**” *Bull. Chem. Soc. Eth.*, vol. 17, no. 2, Jan. 2004, doi: 10.4314/bcse.v17i2.61689.
- [374] J. B. Curley, N. E. Smith, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, and B. Q. Mercado, “Catalytic Formic Acid Dehydrogenation and CO₂ Hydrogenation Using Iron PN^RP Pincer Complexes with Isonitrile Ligands,” *Organometallics*, vol. 37, no. 21, pp. 3846–3853, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.organomet.8b00534.