



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Fe ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ
ΜΕΤΑΞΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H₂ ΑΠΟ
C₁-ΜΟΡΙΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΛΟΥΛΟΥΔΗ ΜΑΡΙΑ

ΣΩΤΗΡΙΟΥ ANNA

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Κατάλυσης & Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς πολλούς ανθρώπους που με βοήθησαν κατά την διάρκεια αυτού το ταξιδιού. Τις μεγαλύτερες και θερμότερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. **Μαρία Λουλούδη**, επικεφαλής του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Κατάλυσης & Υβριδικών Υλικών, όχι μόνο για την ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία να εργαστώ και να ολοκληρώσω την μεταπτυχιακή μου διατριβή στο εργαστήριο της αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια αυτού του ταξιδιού. Με βοήθησε να επεκτείνω τις γνώσεις μου πάνω στον τομέα αυτό και οι βαθιές τις γνώσεις με οδήγησαν στο να αγαπήσω περισσότερο το επιστημονικό έργο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου, την Μεταδιδάκτορα **Φράγκου Φωτεινή** και τις υποψήφιες Διδάκτορες **Θεοφάνους Αννίτα** και **Γραββάνη Κωνσταντίνα** για την άψογη και άμεση συνεργασία τους και την ευχάριστη διάθεσή τους στο να μου παρέχουν εμπειρικές γνώσεις.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στο Καθηγητή κο. **Δεληγιαννάκη Ιωάννη** και στην ερευνητική του ομάδα για το άψογο κλίμα συνεργασίας και το καλωσόρισμά τους στον εργαστηριακό τους χώρο.

Επιπλέον, από καρδιάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συνεργάτες μου, τους υποψήφιους Διδάκτορες **Γκατζιούρα Χρήστο**, **Δημητρίου Χρήστο**, **Ζήνδρου Αρετή** και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια **Ασπρή Ελένη** για την πολύτιμη βοήθειά τους αλλά κυρίως για την ψυχολογική τους στήριξη περνώντας μαζί ευχάριστες και δύσκολες στιγμές. Αποτέλεσαν για εμένα μεγάλη στήριξη στην εκπόνηση την συγκεκριμένης διατριβής.

Το σημαντικότερο από όλα τα ευχαριστώ πηγαίνει στους γονείς μου **Κώστα** και **Γιάννα** και στην αδερφή μου **Κωνσταντίνα** για την αγάπη και στήριξη που μου δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω και τον θείο μου **Χρήστο** ο οποίος αποτέλεσε κινητήριο δύναμη όλων αυτό τον καιρό και είμαι σίγουρη ότι θα είναι υπερήφανος βλέποντας το τελικό αποτέλεσμα από εκεί ψηλά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
ABSTRACT	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα	7
1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ):	8
1.3 Το υδρογόνο:	9
1.4 Μυρμηκικό οξύ (Formic Acid-FA).....	16
1.4.1 Καταλυτική διάσπαση μυρμηκικού οξέος.....	18
1.5 Φορμαλδεΰδη (Formaldehyde-HCHO)	20
1.5.1 Καταλυτική διάσπαση φορμαλδεΰδης.....	23
1.6 Καταλυτική παραγωγή H ₂	24
1.6.1 Γενικά χαρακτηριστικά καταλυτών για την παραγωγή H ₂	24
1.6.2 Αξιολόγηση της δραστηριότητας των καταλυτικών συστημάτων	28
1.6.3 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ομογενή συστήματα	29
1.6.3.1 Ομογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων.....	29
1.6.3.2 Ομογενείς καταλύτες μη ευγενών μετάλλων.....	35
1.6.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ετερογενή συστήματα.....	39
1.6.4.1 Ετερογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων	39
1.6.4.2 Ετερογενείς καταλύτες μη ευγενών μετάλλων	41
1.6.5 Συστήματα αφυδρογόνωσης φορμαλδεΰδης.....	43
1.7 Αποπρωτονίωση μυρμηκικού οξέος.....	49
1.8 Το μετάξι (Silk fibroin-SF).....	52
1.8.1 Η σερισίνη	55
1.8.1.1 Σύνθεση και μορφολογία σερισίνης	55
1.8.1.2 Ιδιότητες μορίου σερισίνης	56
1.8.2 Η αποκομμίωση του μεταξιού (Degumming process of silk)	58
2.ΣΚΟΠΟΣ	61
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	62
3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός τροποποιημένων υλικών μήτρα μετάξι (SF)	65
3.1.1 Η αποκομμίωση του μεταξιού (Degumming)	65
3.1.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηριγμένου ιμιδαζολίου (Im) σε ύφασμα μεταξιού SF και SFd.....	70

3.1.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηριγμένης 3-διφαινυλφωσφίνο-1-προπυλαμίνης (NPPh ₂) σε ύφασμα μεταξιού	75
3.2 Καταλυτική μελέτη υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλόκων σε ύφασμα μεταξιού (SF, SFd) για την παραγωγή H ₂ από HCOOH	78
3.2.1 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης των αντίστοιχων ομογενών συστημάτων	78
3.2.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης ετερογενών συστημάτων υποστηριγμένων σε μετάξι (SF και SFd).....	83
3.2.3 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης του ετερογενούς συστήματος SFd@NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃	86
3.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηριγμένης 3-διφαινυλφωσφίνο-1-προπυλαμίνης (NP(Ph) ₂) με υλικό υποστήριξης SiO ₂	88
3.3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού SiO ₂ @NP(Ph) ₂	89
3.3.2 Καταλυτική μελέτη του υποστηριγμένου συμπλόκου SiO ₂ @NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} για παραγωγή H ₂	92
1. Καταλυτική παραγωγή H ₂ από HCOOH	92
2. Καταλυτική παραγωγή H ₂ από HCHO	98
3.4 Αποπρωτονίωση μυρμηκικού οξέος μέσω SF και καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO ₂ @NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃	103
3.4.1 Εύρεση βέλτιστων συνθηκών.....	103
3.4.2 Αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος με SF σε παρτίδες (batches)	108
3.4.3 Μελέτη της Arrhenius.....	114
3.4.4 Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος Eh	115
3.4.5 Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO ₂ @NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃ με συνεχή προσθήκη FA κατεργασμένο με SF.....	116
3.4.6 Ανάπτυξη στήλης με SF για την κατεργασία/αποπρωτονίωση του FA	119
3.4.7 Διερεύνηση της συμβολής της σερισίνης στην αποπρωτονίωση	126
3.5 Μετατροποποίηση του SiO ₂ @NP(Ph) ₂ με την χρήση αλκοξυ-σιλανίου	128
3.5.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του μετατροποποιημένου με αλκοξυ-σιλάνιο SiO ₂ @NP(Ph) ₂	129
3.5.2 Καταλυτική μελέτη του μετατροποποιημένου με n-οκτυλ-ομάδες SiO ₂ @NP(Ph) ₂ παρουσία Fe ^{II} και PP ₃	133
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	137
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	143

ABSTRACT

As time passes and the touch of climate change becomes increasingly noticeable, scientists have started focusing on developing new systems for energy production. Hydrogen is a highly promising option in this line of work due to its high energy content. However, it is not naturally available in a ready-to-use form. Instead, it is stored in compounds known as Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs). Formic acid and formaldehyde are some of the most common types of LOHCs and when combined with the right metal complexes, hydrogen can be released through the catalytic dehydrogenation reaction. In this master thesis, iron (Fe^{II}) was chosen as the basic metal center due to its high efficiency and low cost whilst among the heterogenous systems examined were those using silk fiber (SF) as a supporting material, a material that is readily available and biodegradable. Yet, the most effective system was $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, which featured an amine group ($\text{NP}(\text{Ph})_2$) immobilized on the surface of silica gel (SiO_2). This system utilized an iron precursor (Fe^{II}) as the metal center and included an additional phosphine substituent (PP_3). This specific heterogeneous catalyst achieved dehydrogenation of HCOOH and HCHO substrates. In the case of HCOOH , higher yields were obtained when the substrate was deprotonated via natural silk fibers, resulting in a total gas production of 10,3L achieving $\text{TON}=27.970$ and $\text{TOFs}=7.991 \text{ h}^{-1}$. Respectively, in the case of HCHO , the former material, utilizing the cooling-heating exchange system and the continuous maintenance of pH in the alkaline regions, exhibited a total H_2 gas production of 496 ml, achieving $\text{TON}=1.352$ and $\text{TOF}=113 \text{ h}^{-1}$. All the studied catalytic systems were thoroughly characterized using various spectroscopic techniques (TG-DTA, IR, Raman).

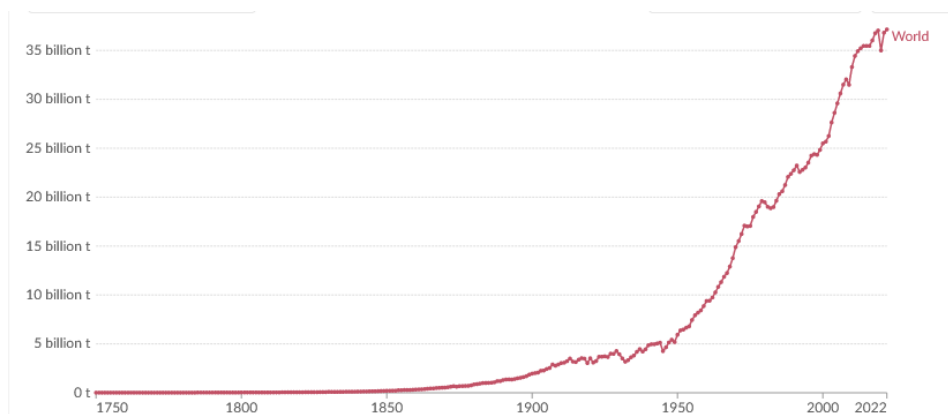
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την πάροδο των ετών και καθώς οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής γίνονται ολοένα και πιο εμφανείς, η επιστημονική κοινότητα έστρεψε την προσοχή της στην εύρεση νέων συστημάτων παροχής ενέργειας. Μια αδιαμφισβήτητη υποσχόμενη επιλογή στον τομέα αυτό είναι το υδρογόνο, κυρίως λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου του, το οποίο όμως δεν βρίσκεται φυσικά διαθέσιμο και έτοιμο για χρήση, ωστόσο εντοπίζεται αποθηκευμένο στους λεγόμενους Υγρούς Οργανικούς Φορείς Υδρογόνου (LOHCs). Το μυρμηκικό οξύ και η φορμαλδεΰδη αποτελούν κάποιους από τους πιο διαδεδομένους LOHCs και παρουσία των κατάλληλων μεταλλικών συμπλόκων μπορούν να παράγουν υδρογόνο μέσω της καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης. Στην συγκεκριμένη διατριβή, ως μεταλλικό κέντρο χρησιμοποιήθηκε ο σίδηρος (Fe^{II}) κυρίως λόγω της υψηλής καταλυτικής του απόδοσης και του χαμηλού κόστους, ενώ ανάμεσα στα ετερογενή συστήματα που μελετήθηκαν υπήρξαν και αυτά που είχαν ως υλικό υποστήριξης το μετάξι (SF), ένα υλικό άμεσα διαθέσιμο και βιοαποικοδομήσιμο. Ωστόσο, το καλύτερο από όλα τα συστήματα αποδείχθηκε το $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, το οποίο αποτελείται από έναν υποκαταστάτη αμίνης ($\text{NP}(\text{Ph})_2$) ακινητοποιημένο στην επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας (SiO_2), έχοντας ως μεταλλικό κέντρο τον σίδηρο και ένα επιπλέον υποκαταστάτη φωσφίνης (PP_3). Ο συγκεκριμένος ετερογενής καταλύτης πέτυχε αφυδρογόνωση των υποστρωμάτων HCOOH και HCHO . Στην περίπτωση του HCOOH όμως, υψηλότερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν όταν το υπόστρωμα υπέστη αποπρωτονίωση μέσω φυσικού μεταξιού, με συνολικό όγκο παραγόμενων αερίων 10,3 L αγγίζοντας $\text{TONs}=27.970$ και $\text{TOF}=7.991 \text{ h}^{-1}$. Αντίστοιχα στην περίπτωση της HCHO , το παραπάνω υλικό μέσω του συστήματος εναλλαγής ψύξης-θέρμανσης και την συνεχή διατήρηση του pH στις αλκαλικές περιοχές, παρουσίασε συνολική παραγωγή αερίου H_2 ίση με 496 ml φτάνοντας σε $\text{TON}=1.352$ και $\text{TOF}=113 \text{ h}^{-1}$. Τέλος, όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίστηκαν πλήρως με την χρήση διάφορων φασματοσκοπικών τεχνικών (TG-DTA, IR, Raman).

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα

Η οικονομική ανάπτυξη των χωρών παγκοσμίως ύστερα από την βιομηχανική επανάσταση συνοδεύτηκε από παραγωγή και κατανάλωση τεράστιας και αλόγιστης ποσότητας ενέργειας από την πλειοψηφία αυτών, ιδιαίτερα των αναπτυσσόμενων και αναπτυγμένων οι οποίες τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αυξήσει κατά πολύ τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Το γεγονός αυτό έχει οξύνει τα προβλήματα που αφορούν την κλιματική αλλαγή, το μολυσμένο περιβάλλον και την υπερθέρμανση του πλανήτη οδηγώντας, για την ανακοπή αυτών στην παρενέργειών, στην θέσπιση του Πρωτοκόλλου του Kyoto και στην Συμφωνία του Παρισιού, οι οποίες δεσμεύουν τα εμπλεκόμενα κράτη στην μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Στην Συμφωνία του Παρισιού, πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται οι δεσμεύσεις της εκάστοτε χώρας και το πώς κινείται προς την επίτευξη των στόχων της Συμφωνίας [1]. Σύμφωνα με την Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) οι εκπομπές αερίων από τη καύση ορυκτών καυσίμων είναι η κυρίαρχη αιτία της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το 2018, το 89% των αερίων του CO₂ προήλθαν από τα ορυκτά καύσιμα και τις βιομηχανίες. Ο άνθρακας είναι το ορυκτό το οποίο ευθύνεται για την μέση αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασία από 0,3°C έως 1°C, χαρακτηριστικό το οποίο τον καθιστά ως τον μεγαλύτερο υπεύθυνο των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής. Στο ίδιο μήκος κύματος κυμαίνονται το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, το οποίο αν και πολλές φορές προωθείται ως καθαρή πηγή ενέργειας είναι και αυτό ορυκτό καύσιμο όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο και ευθύνεται για το 1/5 των συνολικών εκπομπών αερίων CO₂ στον κόσμο [2]. Λόγω των παραπάνω δεδομένων, έχει ήδη γίνει παγκοσμίως αποδεκτό ότι προκειμένου η ανθρωπότητα να περιορίσει ή και να εξαλείψει τα ανά τους αιώνες παραγόμενα καταστροφικά αποτελέσματα της κλιματικής αλλαγής, οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου πρέπει να μειωθούν κατ' επείγοντως, αναστροφή η οποία μπορεί να επιτευχθεί με πλήρη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έως το 2050 [3].



Εικόνα 1: Εκπομπές αερίων CO₂ από ορυκτά καύσιμα ανά έτος

1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ):

Για την υλοποίηση αυτής της ενεργειακής μεταστροφής, οι τεχνολογίες και τα συστήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχουν λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι τεχνολογίες αυτές περιέχουν μηχανισμούς οι οποίοι εκμεταλλεύονται την ενέργεια που υπάρχει αποθηκευμένη στο ηλιακό φως καθώς και τις άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις που αυτό μπορεί να έχει στην Γη (φωτόνια, άνεμος, βροχές, φαινόμενα θέρμανσης και ανάπτυξη φυτών), τις βαρυτικές δυνάμεις (παλίρροιες) και την ενέργεια που προέρχεται από τον πυρήνα της Γης (γεωθερμία) και τις εκμεταλλεύονται ως πηγές μέσω των οποίων μπορούν να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου. Οι νέες αυτές πηγές ενέργειας αποτελούν ένα αρκετά σημαντικό ενεργειακό δυναμικό το οποίο σε καμία περίπτωση δεν επισκιάζεται από τα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, όπως και σε κάθε νέα τεχνολογία, έτσι και στις ΑΠΕ κατά την πορεία ανάπτυξής τους έχουν εγερθεί κάποιες δυσκολίες, παρά ταύτα επιλύσιμες και άμεσα συνυφασμένες με την οικονομική ανάπτυξη της χώρας που τις εφαρμόζει [4]. Υπό αυτή την έννοια, εκτός των βασικών ανανεώσιμων πηγών τα τελευταία χρόνια αρχίζει και αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον το υδρογόνο ως ένας από τους πιο υποσχόμενους φορείς καθαρής ενέργειας καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Τα κύρια πλεονεκτήματά του εντοπίζονται στο γεγονός ότι ως φορέας ενέργειας είναι ένα ανεξάντλητο καύσιμο παρόλο που δεν εντοπίζεται σαν μόριο σε καθαρή μορφή στην φύση αλλά παράγεται μέσω καταλυτικού κύκλου από χημικές ενώσεις, ενώ ως κύριο προϊόν καύσης του μαζί με το οξυγόνο δίνει το νερό. Αντιθέτως, τα βασικά προβλήματα σε σχέση με την ενέργεια του υδρογόνου εντοπίζονται τόσο στην μεταφορά όσο και στην αποθήκευσή του [5]. Για την ασφαλή μεταφορά και αποθήκευση του αερίου

υδρογόνου, λοιπόν, γίνονται μελέτες για την εύρεση ενός σταθερού μορίου που μπορεί να λειτουργήσει ως φορέας H_2 . Διάφορα μόρια έχουν μελετηθεί ως φορείς H_2 όπως η αμμωνία (NH_3), τα οργανικά υδρίδια, τα μεταλλικά υδρίδια, το μυρμηκικό οξύ ($HCOOH$) καθώς και κάποια άλλα που βρίσκονται υπό διερεύνηση [6].

1.3 Το υδρογόνο:

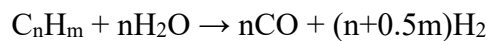
Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο [7] και εύφλεκτο στοιχείο [8]. Σε σχέση με τις συμβατικές μορφές καυσίμων που προέρχονται από το πετρέλαιο ή και από το φυσικό αέριο, έχει πολύ μικρή και ελαφριά μοριακή δομή. Ο πυρήνας του υδρογόνου αποτελείται από ένα θετικά φορτισμένο πρωτόνιο και ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόνιο. Όταν ενώσεις που περιέχουν άτομα υδρογόνου βομβαρδίζονται με νετρόνια τότε οδηγούμαστε στα ισότοπα του υδρογόνου, H^2 και H^3 , το δευτέριο και το τρίτιο αντίστοιχα τα οποία έχουν ραδιενεργό χαρακτήρα και έχουν χρησιμοποιηθεί σε δοκιμές και σε κατασκευές πυρηνικών μηχανών. Επιπλέον, το υδρογόνο έχει υψηλή ενεργειακή περιεκτικότητα ανά μονάδα μάζας, $143 MJ kg^{-1}$, που είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με τους υγρούς υδρογονάνθρακες στους οποίους βασίζονται και τα ορυκτά καύσιμα[7].

Το συγκεκριμένο στοιχείο διαθέτει χαμηλό σημείο τήξεως και βρασμού κάτι το οποίο σχετίζεται με τις ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, η ύπαρξη των οποίων αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι όταν το αέριο υδρογόνο διαστέλλεται από τις υψηλές προς τις χαμηλές πιέσεις σε θερμοκρασία δωματίου, η θερμοκρασία του αυξάνεται, σε αντίθεση με τα περισσότερα αέρια των οποίων η θερμοκρασία μειώνεται. Σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές αρχές, αυτό σημαίνει ότι οι απωστικές δυνάμεις υπερτερούν έναντι των ελκτικών μεταξύ των μορίων του υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι διάφανο υπό το ορατό, το υπεριώδες και το υπέρυθρο φως σε μήκη κύματος μικρότερα των $1800 \text{ \AA}$. Λόγω του ότι έχει το μικρότερο μοριακό βάρος από τα υπόλοιπα αέρια, τα μόριά του έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα σε δεδομένη θερμοκρασία και έτσι διαχέεται ταχύτερα από οποιοδήποτε άλλο αέριο. Συνεπώς, η κινητική ενέργεια διανέμεται ταχύτερα σε σχέση με κάποιο άλλο αέριο [8].

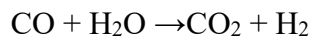
Πηγές προέλευσης:

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το υδρογόνο δεν υπάρχει διαθέσιμο στην φύση σε ελεύθερη μορφή αλλά αντιθέτως θα πρέπει να παραχθεί ως αέριο μέσω διάφορων διεργασιών παραγωγής [5]. Παρακάτω αναλύονται περιληπτικά κάποιες από αυτές:

- **Διαδικασία αναμόρφωσης με ατμό (Steam Reforming Method):** Το ενδιαφέρον για την αναμόρφωση μέσω ατμού προέρχεται από το γεγονός ότι είναι μία αποτελεσματική μέθοδος η οποία οδηγεί στην παραγωγή αερίου υδρογόνου. Κατά αυτήν την μέθοδο χρησιμοποιείται φυσικό αέριο το οποίο αποτελείται από 95% CH₄, αλλά αυτό μπορεί να προέρχεται και από την βιομάζα. Προκειμένου να διαχωριστεί το αέριο υδρογόνο από το τελικό αέριο προϊόν, γίνεται προσρόφησή του με εναλλαγή πίεσης. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμες και για αυτό χρειάζονται επαρκή πηγή θέρμανσης, όπως οι μονάδες ατμού που λειτουργούν σε θερμοκρασίες 700-1100°C και σε πιέσεις 3-25 bars. Έτσι η διαδικασία γίνεται με βάση την παρακάτω αντίδραση:



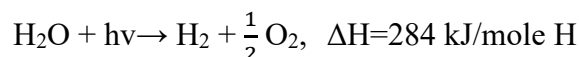
Το δεύτερο στάδιο της συγκεκριμένης διαδικασίας απαιτεί την μείωση των συγκεντρώσεων του CO προκειμένου το υδρογόνο που θα παραχθεί να μπορέσει να τροφοδοτήσει εφαρμογές όπως οι κυψέλες καυσίμου, με την διεργασία να γίνεται με αντιδραστήρες υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας αναμόρφωσης αερίων νερού σύμφωνα με την αντίδραση [9].



Το υδρογόνο που παράγεται από την συγκεκριμένη διεργασία κωδικοποιείται ως Γκρι Υδρογόνο (Εικόνα 2)[10].

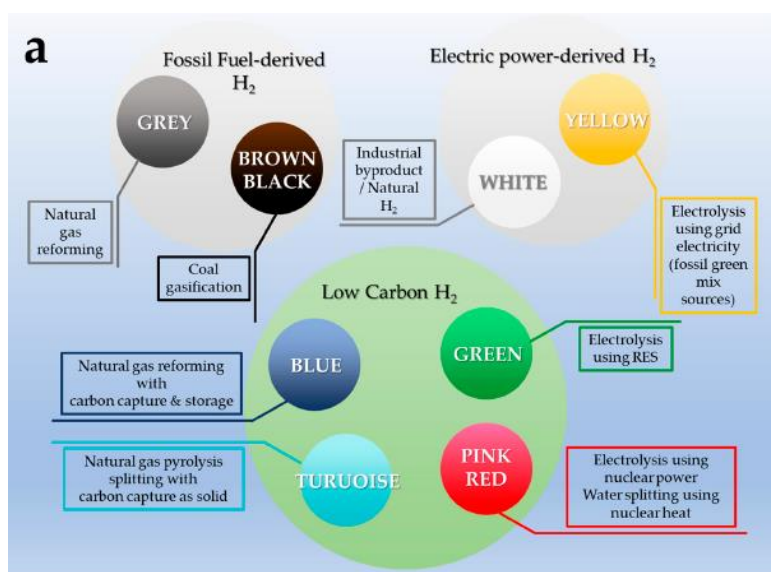
- **Βιολογικές πηγές:** Το υδρογόνο που παράγεται από βιολογικές πηγές είναι το μοναδικό που δεν έχει περιβαλλοντικό αποτύπωμα και δεν απαιτεί ενεργοβόρες θερμοχημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η παραγωγή του στηρίζεται κυρίως στους φωτοσυνθετικούς ή ενζυμικούς μικροοργανισμούς, όπως τα κυανοβακτήρια και η άλγη και ακολουθούνται συγκεκριμένα βιολογικά μονοπάτια [11].
- **Φωτοηλεκτρόλυση του νερού:** Η φωτοηλεκτρόλυση του νερού γίνεται μέσω ενός ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη και με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού κύματος. Φωτοενεργά ηλεκτρόδια βρίσκονται βυθισμένα σε υδατικό ηλεκτρολύτη ή ακόμα και σε καθαρό νερό και με την βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας φωτίζονται και έτσι μπορούν να μετατρέψουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η συγκεκριμένη διαδικασία δεν απαιτεί την διαμεσολάβηση ορυκτών

καυσίμων και γίνεται μέσω κάποιων συγκεκριμένων κύκλων διάσπασης όπου οι επιμέρους αντιδράσεις τους δίνουν την ακόλουθη συνολική αντίδραση [12]:



Το υδρογόνο που παράγεται από την συγκεκριμένη πηγή προέλευσης χαρακτηρίζεται ως Κίτρινο Υδρογόνο (Εικόνα 2) [10].

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2 και έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω, το αέριο υδρογόνο κωδικοποιείται χρωματικά ανάλογα με την πηγή προέλευσής του. Όπως παρατηρείται και παρακάτω οι κωδικές ονομασίες του παραγόμενου αερίου H_2 κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το αν το παραγόμενο H_2 προέρχεται από ορυκτά καύσιμα (Γκρι, Καφέ), αν προέρχεται από την ηλεκτρική ενέργεια και μπορεί να εμπεριέχει και συμμετοχή ορυκτών πόρων (Κίτρινο, Λευκό) ενώ στην 3^η κατηγορία του παραγόμενου H_2 εντοπίζεται το μικρότερο αποτύπωμα άνθρακα καθώς ακολουθούνται μέθοδοι παραγωγής όπως η ηλεκτρόλυση και η πυρόλυση (Μπλε, Πράσινο, Κόκκινο, Γαλάζιο) [10].



Εικόνα 2: Χρωματική ταξινόμηση του H_2 ανάλογα με το μέσο παραγωγής [10]

Ενεργειακή πυκνότητα:

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το υδρογόνο είναι ένας ενεργειακός φορέας που χαρακτηρίζεται ως “carbon-free” καύσιμο, έχει ταυτόχρονα και την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από οποιοδήποτε άλλο κοινό καύσιμο. Σε μία αντίδραση καύσης, για παράδειγμα, όπως αυτήν που προαναφέρθηκε στην διαδικασία

αναμόρφωσης με ατμό, η ενεργειακή απόδοση του H_2 είναι 120 kJ gr^{-1} ενώ στην αντίστοιχη περίπτωση του άνθρακα είναι μόνο 33 kJ gr^{-1} . Επιπλέον, κατά τις αντιδράσεις καύσης υδρογονανθράκων παράγονται και ανεπιθύμητα αέρια του θερμοκηπίου όπως το CO_2 . Ως παράδειγμα άμεσης σύγκρισης μπορεί να αναφερθεί ότι 3kg απλής βενζίνης, δηλαδή 3,8L περίπου, έχουν την ίδια ενεργειακή πυκνότητα με 1kg H_2 , με την διαφορά ότι η βενζίνη αφενός παράγει βλαβερά αέρια και αφετέρου οι πόροι της είναι πεπερασμένοι [13]. Βέβαια το αέριο υδρογόνο καταλαμβάνει και απαιτεί για την αποθήκευσή του αρκετό χώρο και για τον λόγο αυτό οδηγούμαστε στην συμπίεσή του προκειμένου να υπάρξει σε υγρή μορφή. Κατά την υγροποίηση του αερίου υδρογόνου, υπό υψηλές πιέσεις, μπορούν να επιτευχθούν ακόμα μεγαλύτερες ενεργειακές πυκνότητες. Σημαντικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι ένα κοινό φορτηγό μπορεί να διανύσει 1000km καταναλώνοντας μόνο 80kg υγρού H_2 πράγμα που αποτελεί ελκυστική εναλλακτική λύση για την χρήση του σε αεροπορικά μέσα [14].

Μειονεκτήματα υδρογόνου:

Αν και όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά του φαίνονται να καθιστούν το υδρογόνο ως ιδανικό υποψήφιο για την χρήση του ως μελλοντικό ενεργειακό φορέα, υπάρχουν επίσης κάποια μειονεκτήματα τα οποία πρέπει πρώτα να επιλυθούν. Μερικά από αυτά είναι [15]:

- Το υδρογόνο δεν είναι τοξικό αλλά είναι εξαιρετικά εύφλεκτο. Η ταχύτητα της καύσης του αλλά και ο ρυθμός διάδοσης της φλόγας του είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με κάποιο άλλο κοινό καύσιμο, παρόλο που η θερμοκρασία της φλόγας του παρουσία οξυγόνου του περιβάλλοντος είναι η ίδια. Το υδρογόνο είναι ένα υλικό με υψηλή ευαισθησία στην ανάφλεξη, εγείροντας επομένως θέματα ασφαλείας ως προς την αποθήκευσή του.
- Υπό αέρια μορφή, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έχει μικρή πυκνότητα και μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο το οποίο γίνεται ακόμα μεγαλύτερο όταν υγροποιείται υπό υψηλές πιέσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες ωστόσο, η χρήση του ως καύσιμο δημιουργεί τεχνικά προβλήματα όσον αφορά την κατασκευή δοχείων για να επιτυγχάνονται υψηλές πιέσεις, τα όρια των οποίων οφείλεται να τηρηθούν ώστε το αέριο να συμπίεζεται με ασφάλεια. Το κόστος επίσης της

παραγωγής και της συντήρησής τους είναι υψηλό ώστε να παραμένουν λειτουργικές.

- Το υψηλό κόστος παραγωγής και διανομής του υδρογόνου είναι ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της χρήσης του ως καύσιμο διότι δεν υπάρχουν οι κατάλληλες υποδομές για την παραγωγή και τον ανεφοδιασμό του σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Έτσι το κόστος για την μεταστροφή προς την συγκεκριμένη μορφή ενέργειας είναι μεγαλύτερο από οποιαδήποτε άλλη ΑΠΕ.

Τρόποι αποθήκευσης:

Έχει γίνει ήδη γνωστό ότι η αποθήκευσή του σε υγρή και αέρια μορφή μπορεί να επιτευχθεί με συγκεκριμένους τρόπους, ενώ όσο αναπτύσσεται η τεχνολογία και η επιστήμη διαρκώς βρίσκονται νέοι μέθοδοι αποθήκευσής του. [13].

Φυσικοί τρόποι αποθήκευσης:

- **Συμπιεσμένο Αέριο Υδρογόνο:** η αποθήκευση συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου απαιτεί κατάλληλες κυλινδρικές, κατά προτίμηση, δεξαμενές υψηλής πίεσεως, η ενσωμάτωση των οποίων στα κοινά είδη οχημάτων αποτελεί πρόκληση που χρήζει άμεσης λύσης [16].
- **Υγροποιημένο Υδρογόνο:** αν και η χρήση υγροποιημένου υδρογόνου ως καύσιμο για την αυτοκίνηση μοιάζει με ιδανική λύση, η ροή θερμότητας από το περιβάλλον προς την δεξαμενή αποθήκευσης οδηγεί σε εξάτμιση του υδρογόνου οδηγώντας σε αύξηση της πίεσης. Για τον λόγο αυτό, οι συγκεκριμένες δεξαμενές θα πρέπει να επιτυγχάνουν χαμηλή θερμοκρασία αποθήκευσης [16].
- **Προσρόφηση H_2 σε πορώδη υλικά:** η προσρόφηση είναι ένας μηχανισμός κατά τον οποίο το μοριακό υδρογόνο αποθηκεύεται σε μοριακή μορφή στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού μέσω ασθενών δεσμών van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του μοριακού υδρογόνου και του υλικού. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για αυτή την εφαρμογή χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια (SSA) και από μεγάλο όγκο των πόρων (SPV) [17]. Σε αυτό το πλαίσιο, ελκυστικά χαρακτηριστικά διαθέτουν τα υλικά άνθρακα, οι ζεόλιθοι και τα MOFs [16].

Χημικοί τρόποι αποθήκευσης:

- **Στερεοί φορείς:** στους στερεούς φορείς αποθήκευσης περιλαμβάνονται τα μεταλλικά υδρίδια που φέρουν άτομα υδρογόνου χημικά συνδεδεμένα. Σε γενικές γραμμές, τα σύνθετα υδρίδια έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την αποθήκευση υδρογόνου και κατηγοριοποιούνται στα αμίδια, τα βοροϋδρίδια, τα μεταλλικά υδρίδια και τα υδρίδια συμπλόκων μετάπτωσης [13].
- **Υγροί φορείς:** οι υγροί φορείς αποθήκευσης του υδρογόνου περιλαμβάνουν την υδρογόνωση και αφυδρογόνωση υγρών ενώσεων που φέρουν άτομα υδρογόνου συνδεδεμένα με χημικούς δεσμούς (LOHCs) όπως είναι κάποιες αλκοόλες και αλδεΐδες, το μυρμηκικό οξύ και η υδραζίνη. Ο συγκεκριμένος τρόπος αποθήκευσης αποτελεί το επίκεντρο των επιστημονικών συζητήσεων γύρω από το θέμα της παραγωγής ενέργειας από το υδρογόνο [16].

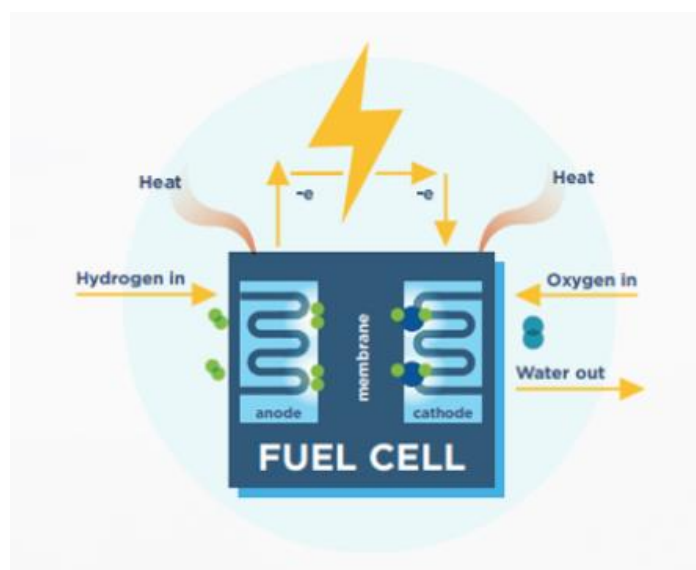
Κυψέλες καυσίμου:

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη προοπτική καθαρής ενέργειας. Το δυνητικό φάσμα των εφαρμογών τους μπορεί να καλύψει τις ανάγκες ενέργειας μικρών φορητών συσκευών, μέσων μεταφοράς και των οικιακών μονάδων παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Η αγορά για την εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών είναι αρκετά μεγάλη και η περαιτέρω υιοθέτησή τους θα μειώσει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και θα οδηγήσει στην ενθάρρυνση της ανάπτυξης της οικονομίας [18].

Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω μια χημικής αντίδρασης. Αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, μία αρνητικά φορτισμένη άνοδο και μία θετικά φορτισμένη κάθοδο, ενώ ανάμεσά τους μεσολαβεί μία μεμβράνη ή ένας ηλεκτρολύτης. Η χημική αντίδραση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συμβαίνει στα δύο αυτά ηλεκτρόδια, ενώ η μεμβράνη παίζει βοηθητικό ρόλο μεταφέροντας ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια και ο καταλύτης με την σειρά του χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την αντίδραση. Σε μία τυπική μορφή κυψέλης καυσίμου, η βασική λειτουργία βασίζεται στην διοχέτευση υδρογόνου από την άνοδο και οξυγόνου από την κάθοδο. Στην άνοδο, ο καταλύτης, ο οποίος μέχρι τώρα αποτελείται κυρίως από πλατίνα λόγω της καλής καταλυτικής της ικανότητας, της σταθερότητας της και της αντοχής της στην διάβρωση, διασπά τα μόρια του υδρογόνου σε ηλεκτρόνια και πρωτόνια, τα οποία με την σειρά τους διατρέχουν τους πόρους της μεμβράνης ενώ

αντιθέτως τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να περάσουν από ένα κύκλωμα δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα και περίσσεια θερμότητας. Στην κάθοδο, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια συνδυάζονται με το οξυγόνο που τροφοδοτείται σε αυτήν και παράγουν μόρια νερού ως παραπροϊόν [19][20][21].

Το υδρογόνο δρα ως την βασική μορφή καυσίμου της κυψέλης αλλά συγχρόνως για την λειτουργία της απαιτείται και οξυγόνο ο συνδυασμός των οποίων αναδεικνύουν το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης της ως μέσο παραγωγής ηλεκτρισμού απαλλαγμένο από ίχνη άνθρακα. Ομοίως υπάρχουν και συστήματα κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν ως βασικό καύσιμο υδρογονάνθρακες όπως φυσικό αέριο, βιοαέριο ή μεθανόλη. Λόγω του ότι όμως, η κυψέλη καυσίμου παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης και όχι καύσης, είναι ευκολότερο μεν και προτιμότερο δε να χρησιμοποιηθούν νέα συστήματα παρά παραδοσιακές μέθοδοι παραγωγής ενέργειας λόγω των υψηλών ενεργειακών τους αποδόσεων [20].



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού λειτουργίας κυψέλης καυσίμου [19]

Τα βασικά πλεονεκτήματα γύρω από την ευρύτερη χρήση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου εντοπίζονται ως [19]:

- Ανθεκτικότητα
- Ενεργειακή ασφάλεια
- Υψηλές ενεργειακές αποδόσεις
- Χαμηλές ή μηδενικές εκπομπές αερίων των θερμοκηπίου
- Αθόρυβη λειτουργία

- Ευκολία στην επεκτασιμότητα

Ωστόσο, η εφαρμογή τέτοιων συστημάτων σε ευρεία κλίμακα εγείρει διάφορα ζητήματα όσο αφορά την απόδοση, το κόστος και τους περιορισμούς στην χρήση της. Το μεγαλύτερο πρόβλημα στην εφαρμογή των κυψελών καυσίμου εξακολουθεί να είναι το κόστος, κυρίως για την εφαρμογή τους σε κινητήρες αυτοκινήτων όπου ανταγωνίζονται τους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Σε περίπτωση μαζικής παραγωγής, ο ηλεκτροκαταλύτης, ο οποίος αποτελείται κυρίως από μεταλλικά σύμπλοκα που έχουν ως κέντρο τους την πλατίνα, αποτελεί το 40% του συνολικού κόστους παραγωγής μίας κυψέλης καυσίμου. Η έρευνα και η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου είναι ακόμα ένα ανοιχτό πεδίο ερευνών τόσο για την εύρεση αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων όσο και για την μείωση του υψηλού τους κόστους. Εν ολίγοις, οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου παρουσιάζουν αρκετούς περιορισμούς και προκλήσεις και η μελλοντική τους ανάπτυξη απαιτεί ενδελεχή έρευνα από ακαδημαϊκά ινστιτούτα, επιχειρήσεις και βιομηχανίες. Ύστερα από την αντιμετώπιση των προβλημάτων που εντοπίζονται, οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου αναμένεται να αναπτυχθούν με ραγδαίους ρυθμούς έχοντας μεγάλη επίδραση στην βιομηχανία των μεταφορών, στην παραγωγή καυσίμου ενώ παράλληλα η εμπορική της πώληση θα είναι σημαντικά φθηνότερη [22].

1.4 Μυρμηκικό οξύ (Formic Acid-FA)

Το μυρμηκικό οξύ (ή διαφορετικά φορμικό οξύ- HCOOH-FA) αποτελεί έναν αρκετά υποσχόμενο υγρό οργανικό φορέα H_2 προσφέροντας έναν βιώσιμο τρόπο για ασφαλή μεταφορά υδρογόνου. Είναι το πιο απλό καρβοξυλικό οξύ ($\text{pK}_a=3,74$), το πιο ισχυρό ανάμεσα στα μη υποκατεστημένα αλκυλ-καρβοξυλικά οξέα και είναι εξαιρετικά σταθερό [23]. Το μυρμηκικό οξύ είναι άχρωμο, μη εύφλεκτο και μη τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Παγώνει σε θερμοκρασία $8,4\text{ }^\circ\text{C}$ και βράζει στους 101°C , διαθέτει διηλεκτρική σταθερά 58 και μία χαρακτηριστική και ισχυρή οσμή [24][10]. Το μυρμηκικό οξύ μπορεί να παραχθεί με φυσικό τρόπο ως προϊόν της απόσταξης των μυρμηγκιών, εξ' ου και η ονομασία μυρμηκικό, όπως ανακαλύφθηκε το 1671 από τον επιστήμονα John Gray. Αν και τα μυρμηγκία και κάποια άλλα έντομα παράγουν φυσικά κάποιες ποσότητες του συγκεκριμένου οξέος, η μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή του προέρχεται από την βιομηχανία [25]. Οι κύριοι βιομηχανικοί τρόποι παραγωγής του μυρμηκικού οξέος γίνονται μέσω υδρόλυσης του μυρμηκικού μεθυλεστέρα αλλά με την πάροδο του χρόνου και την ανάπτυξη της τεχνολογίας στην παραγωγή εντάχθηκαν και άλλες μέθοδοι.

Παραγωγή μυρμηκικού οξέος μέσω μυρμηκικού μεθυλεστέρα (HCOOCH₃)

Η καρβονυλίωση της μεθανόλης σε υγρή μορφή, παρουσία βασικού παράγοντα που συνηθίζεται να είναι είτε το μεθοξείδιο του καλίου (KOCH₃) είτε το μεθοξείδιο του νατρίου (NaOCH₃), με το πρώτο να είναι πιο εύκολα διαλυτό αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό της αντίδρασης, οδηγεί στην παραγωγή του μυρμηκικού μεθυλεστέρα (Αντίδραση 1), ο οποίος μέσω της υδρόλυσης καταλήγει στην παραγωγή του αντίστοιχου οξέος (Αντίδραση 2).



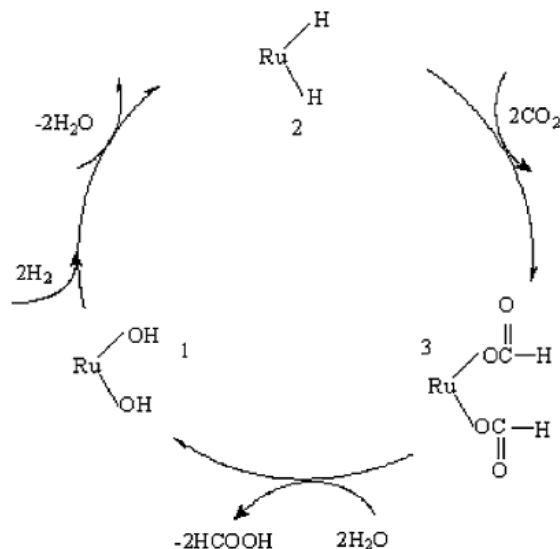
Σε βιομηχανική κλίμακα, οι συνθήκες που επικρατούν για τις παραπάνω αντιδράσεις μπορούν οριακά να χαρακτηριστούν ως ήπιες καθώς επιτελούνται σε θερμοκρασία 80 °C και σε πίεση 44 atm, ενώ το μόριο μεθανόλης που παράγεται κατά την Αντίδραση 2, επιστρέφει στο αρχικό στάδιο όπου ακολουθεί ξανά την ίδια διαδικασία [26].

Άλλοι τρόποι σύνθεσης:

Το CO₂, που είναι ένα από τα βασικά αέρια που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, μέσω της υδρογόνωσής του μπορεί να παράξει μυρμηκικό οξύ. Η υδρογόνωση του CO₂ βάση της Αντίδρασης 3, απαιτεί την χρήση καταλυτών που αποτελούνται κυρίως από μεταλλικά κέντρα της 2^{ης} και 3^{ης} σειράς των μετάλλων μετάπτωσης όπως είναι το Ru- και το Rh-, έχοντας ως υποκαταστάτες κάποια υδρίδια και κάποιες φωσφίνες.



Αν και οι υψηλότερες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί με ομογενείς καταλύτες, τα τελευταία χρόνια έρευνες έχουν επικεντρωθεί και στην ανάπτυξη των αντίστοιχων ετερογενών [27]. Ένα τέτοιο παράδειγμα, είναι η ακινητοποίηση καταλύτη Ru- σε SiO₂, όπου πέτυχε υδρογόνωση CO₂ με βάση τον παρακάτω προτεινόμενο καταλυτικό κύκλο, φτάνοντας σε συνολικά TOF=1400 h⁻¹[28].



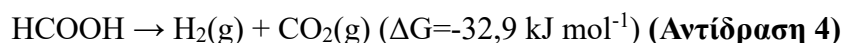
Εικόνα 4: Πιθανός καταλυτικός κύκλος υδρογόνωσης CO₂ με τον καταλύτη Ru[27]

Επιπλέον, σύμφωνα με τους Wang et al η οξείδωση της βιομάζας (όπως ζωικά και φυτικά λύπη, η κυτταρίνη που προέρχεται από την ξυλεία, τα κυανοβακτήρια) που συμβαίνει σε θερμοκρασία 433K και με την χρήση καταλυτών παρουσία θεικού οξέος και οξυγόνου, οδηγούν στην παραγωγή μυρμηκικού οξέος με την απόδοση της αντίδρασης να αγγίζει το 65% [29]. Τέλος, τα προηγμένα φωτοβολταϊκά συστήματα χρησιμοποιούνται και για την μετατροπή του CO₂ της ατμόσφαιρας σε μυρμηκικό οξύ μέσω ηλεκτρόλυσης με την βοήθεια καταλυτών, οι οποίοι μέχρι πρότινος διέθεταν μεταλλικά κέντρα ευγενών μετάλλων, ενώ πλέον έχει γίνει μεταστροφή στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών μη ευγενών μετάλλων όπως είναι το In, το Pb και το Sn [30].

1.4.1 Καταλυτική διάσπαση μυρμηκικού οξέος

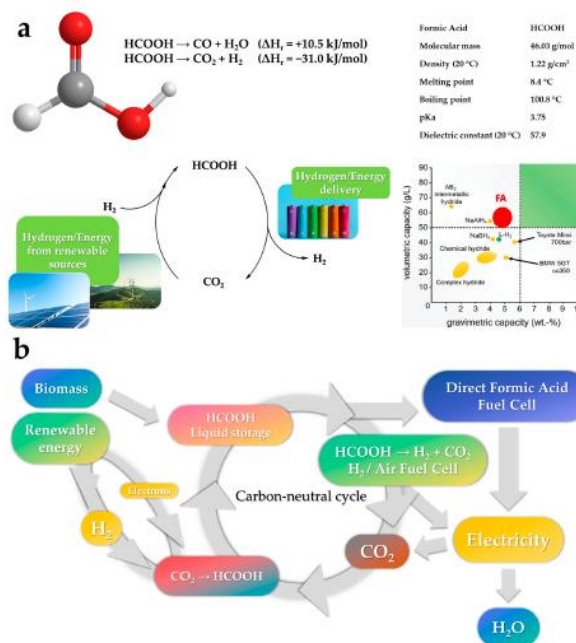
Το μυρμηκικό οξύ χαρακτηρίζεται ως ένας από τους κορυφαίους υγρούς φορείς υδρογόνου (Liquid Organic Hydrogen Carriers-LOHC) λόγω της υψηλής ενεργειακής του περιεκτικότητας (1,22 g cm⁻³) η οποία μεταφράζεται σε ογκομετρική συγκέντρωση H₂ ίση με 53g H₂/L άρα 1,77 kWh/L. Ως συγκρίσιμο παράδειγμα, μπορεί να αναφερθεί το αμιγώς κινούμενο με H₂ αυτοκίνητο της Toyota Mirai με 1,4kWh L⁻¹ έχοντας συνολική κατανάλωση 0,76kg H₂/ 100km [10]. Επιπλέον, εκτός από το γεγονός ότι η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί υπό ήπιες συνθήκες, το μυρμηκικό οξύ περιέχει 4,4 wt % σε υδρογόνο το οποίο πλησιάζει αρκετά τον στόχο του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ ο οποίος φτάνει το 5,5 wt % [29].

Ωστόσο, η διάσπαση του μυρμηκικού οξέος μπορεί να ακολουθήσει δύο διαφορετικά μονοπάτια σύμφωνα με τις Αντιδράσεις 4 και 5. Η Αντίδραση 4 οδηγεί στην παραγωγή του επιθυμητού αερίου H_2 ενώ η Αντίδραση 5 παράγει CO το οποίο είναι ανεπιθύμητο λόγω της τοξικότητάς του που το καθιστά καταστροφικό ως προς την χρήση του στις κυψέλες καυσίμου.



Παρόλο που η Αντίδραση 4 ευνοείται θερμοδυναμικά, για να μπορέσει να ευνοηθεί και κινητικά και να παρουσιάσει αυξημένο ρυθμό παραγωγής απαιτεί την προσθήκη κάποια βάσης όπως πχ κάποιας αμίνης ώστε να σχηματίζονται τα αντίστοιχα μυρμηκικά άλατα που μπορούν να υποστούν ταχύτερη διάσπαση. Μαζί με την Αντίδραση 4 θερμοδυναμικά ευνοϊκή είναι και η Αντίδραση 5 προς σχηματισμό μονοξειδίου, επομένως σημαντική είναι η επιλογή καταλύτη. Με την χρήση χαμηλής θερμοκρασίας και ενός εκλεκτικού καταλύτη είναι δυνατή η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού (FADH) σε CO_2 και στην συνέχεια η υδρογόνωση του CO_2 σε FA (FAH), επιτυγχάνοντας έτσι έναν «καταλυτικό κύκλο ουδέτερο σε αποτύπωμα άνθρακα» (βλέπε Εικόνα 5) [10], [31].

Ως καθοριστικό στάδιο του παραπάνω μηχανισμού ορίζεται η αντίδραση β-απόσπασης H από το $HCOOH/HCOO^-$ με σκοπό τον προσανατολισμό και η ένταξή του γύρω από το μεταλλικό κέντρο έτσι ώστε να προσαρμοστεί το περιβάλλον του καταλύτη προς τον σχηματισμό μεταλλικών υδριδίων. Το βήμα αυτό θεωρείται ότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος [10].



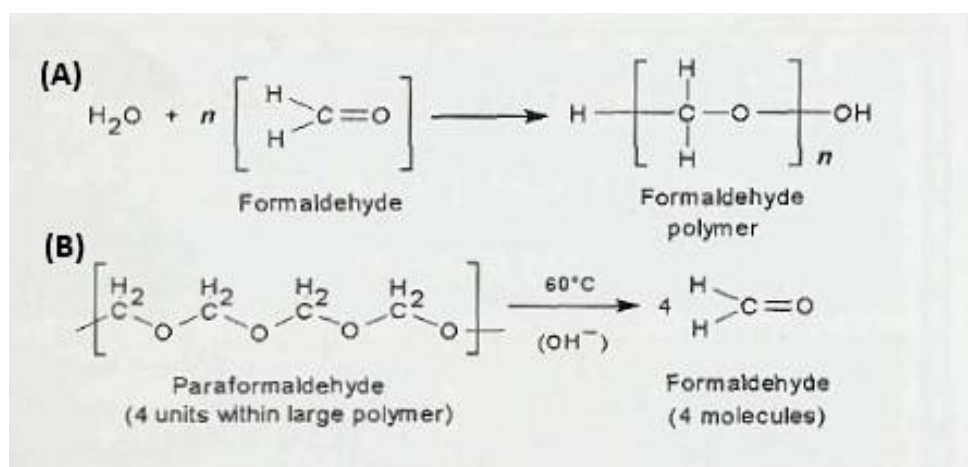
Εικόνα 5: (a) Ιδιότητες του FA και αντιδράσεις διάσπασης (b) Ο κύκλος αφυδρογόνωσης του FA και αναγέννησης του CO₂ μέσω υδρογόνωσης[10]

1.5 Φορμαλδεΰδη (Formaldehyde-HCHO)

Παρ' όλο που το μυρμηκικό οξύ έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους καλύτερους LOHC όπου με την βοήθεια ομογενών ή ετερογενών καταλυτών οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου, το ενεργειακό του περιεχόμενο σε αυτό είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με άλλα C₁-μόρια όπως η μεθανόλη και η φορμαλδεΰδη όπου το περιεχόμενο τους σε υδρογόνο αγγίζει τα 12,5 wt % και 6,5 wt % αντίστοιχα [32]. Αναλυτικότερα, η φορμαλδεΰδη είναι το πιο απλό μόριο μεταξύ των αλδεϋδών με αντίστοιχη απλή δομή. Αποτελείται από ένα άτομο C συνδεδεμένο με δύο άτομα H με απλούς δεσμούς και με ένα άτομο O με διπλό δεσμό. Ανήκει σε μία ευρύτερη οικογένεια οργανικών ενώσεων πτητικής φύσης, οι οποίες εξατμίζονται εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου ενώ παράλληλα είναι ένα αρκετά δραστικό μόριο, το πρώτο από την σειρά των αλδεϋδών και για αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία ως βιομηχανικό χημικό προϊόν [33].

Συνήθως, η φορμαλδεΰδη περιγράφεται ως αέριο το οποίο διαθέτει τις ιδιότητες του να είναι άχρωμο, εύφλεκτο, αρκετά δραστικό και να μπορεί πολύ εύκολα να πολυμεριστεί. Ως υδατικό διάλυμα η φορμαλδεΰδη παρουσιάζεται με την μορφή ένυδρου μεθυλενίου το οποίο τείνει να πολυμερίζεται. Τα μικρά μόρια της αλδεϋδο-ομάδας διαλύονται πολύ γρήγορα στο νερό και οδηγούν στην παραγωγή του ένυδρου μεθυλενίου, HO-CH₂-OH,

τα μόρια του οποίου συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν περαιτέρω πολυμερή. Για την μείωση του εγγενούς πολυμερισμού συνηθώς προστίθενται κάποιες ενώσεις όπως πχ η μεθανόλη που δρα ως σταθεροποιητής. Η ένυδρη μορφή της αποτελείται από ~40% κ.β. φορμαλδεΰδη (έχοντας την μορφή μικρών πολυμερών, $n=2-8$) και ~60% νερό. Τα μεγαλύτερα πολυμερή της φορμαλδεΰδης ($2 < n < 100$) μορφολογικά συνιστούν μια λευκή σκόνη η οποία ονομάζεται παραφορμαλδεΰδη, είναι αδιάλυτη και πωλείται στο εμπόριο [33], [34], [35].

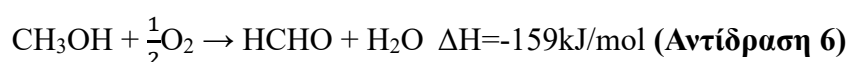


Εικόνα 6: (A) Σχηματισμός πολυμερών φορμαλδεΰδης (B) Αποπολυμερισμός παραφορμαλδεΰδης [34]

Πίνακας 1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες της φορμαλδεΰδης [35]

Ιδιότητα	Τιμή
Μορφή	Άχρωμο αέριο
Σχετική μοριακή μάζα	30,03
Σχετική πυκνότητα αερίων	1,04
Σημείο τήξεως	-92°C
Σημείο ζέσεως	-19°C
Πυκνότητα στους -19°C	0,815 g/mL
Διαλυτότητα στο νερό	400 g/L
Πίεση ατμών	>1atm

Η φορμαλδεΐδη είναι από τα σημαντικότερα χημικά ενδιάμεσα και παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα ήδη από το 1889. Αποτελεί την βασική πρώτη ύλη σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα όπως είναι οι ρητίνες, διάφορα πολυμερή, οι κόλλες και οι βαφές καθιστώντας το έτσι ως ένα από τα πιο σημαντικά χημικά παγκοσμίως. Η παραγωγή της οφείλεται κυρίως στην οξείδωση της μεθανόλης βάση της Αντίδρασης 6 μέσω δύο καταλυτικών μονοπατιών: το ένα αφορά την αφυδρογόνωση της μεθανόλης μέσω καταλύτη αργύρου και στην συνέχεια τη μερική οξείδωσή της με σκοπό την παραγωγή φορμαλδεΐδης, ενώ το δεύτερο αφορά μια διεργασία γνωστή ως μέθοδο Formox, που αναλύεται παρακάτω. Ωστόσο, με την ανάπτυξη της τεχνολογίας εντάσσονται στην βιβλιογραφία νέοι τρόποι παραγωγής [36][37].



Παραγωγή φορμαλδεΐδης μέσω της μεθόδου Formox

Σύμφωνα με την μέθοδο Formox, η μεθανόλη μετατρέπεται σε φορμαλδεΐδη με την βοήθεια καταλυτών που έχουν την μορφή οξειδίων Va ή Fe/Mo, η ατομική αναλογία των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 3. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί θερμοκρασίες 250-300 °C και το τελικό προϊόν αποτελείται από 55% wt φορμαλδεΐδη, πετυχαίνοντας έτσι μετατροπή της μεθανόλης σε ποσοστό 95-98%. Ωστόσο, το 1931 οι Adkins και Peterson πρότειναν νέους καταλύτες $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ και MoO_3 , οι οποίοι επέδειξαν μεγάλη δραστηριότητα και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα [36].

Άλλοι τρόποι παραγωγής:

Ακόμα ένας τρόπος που έχει μελετηθεί εκτενώς είναι η παραγωγή της φορμαλδεΐδης από το μεθάνιο. Το εμφανές πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι πρόκειται για μια διαδικασία ενός σταδίου, πάρα ταύτα όμως τα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι αφενός η μικρή εκλεκτικότητα και αφετέρου το μικρό ποσοστό μετατροπής του μεθανίου, που έχει ως άμεση απόληξη μικρή απόδοση. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην συγκεκριμένη μέθοδο είναι οι ίδιοι με την

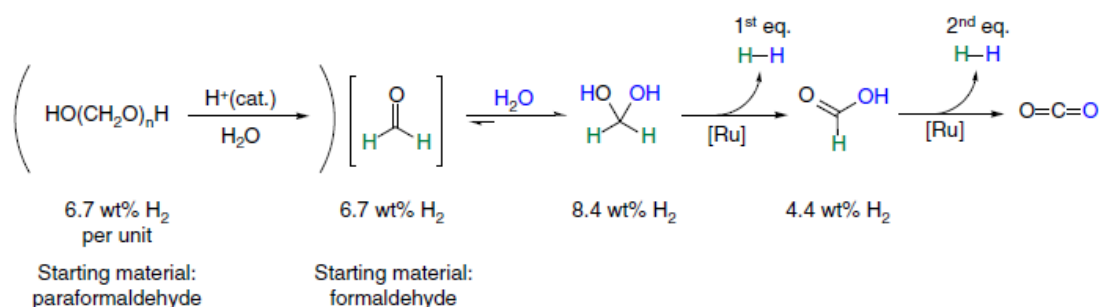
μέθοδο Formox χωρίς όμως να έχουν τις αντίστοιχες αποδόσεις καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής επιτεύχθηκε από τους Zhang et al το 2011 και άγγιζε ποσοστό μόλις 2% [36].



1.5.1 Καταλυτική διάσπαση φορμαλδεΐδης

Σε σύγκριση με την ενεργειακή απόδοση της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, μικρότερα οργανικά μόρια υψηλότερης περιεκτικότητας σε υδρογόνο όπως αυτό της φορμαλδεΐδης είναι προτιμότερα. Ανά τα χρόνια έχει σημειωθεί ιδιαίτερη πρόοδος στην ανάπτυξη ποικίλων καταλυτικών συστημάτων τα οποία επιτυγχάνουν παραγωγή υδρογόνου μέσω εξώθερμης διαδικασίας, από μίγμα φορμαλδεΐδης και νερού σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [32]. Η φορμαλδεΐδη επομένως αποτελεί ένα εξαιρετικό υπόστρωμα C-1 για την παραγωγή υδρογόνου και η αφυδρογόνωσή της προέρχεται ύστερα από τον σχηματισμό της σταθερής δομής της μεθανοδιόλης, το ενεργειακό περιεχόμενο της οποίας συνεχίζει να παραμένει υψηλότερο από αυτό του μυρμηκικού [38][39].

Η αφυδρογόνωση της HCHO συμβαίνει σε δύο στάδια όπως περιγράφεται και στην Εικόνα 7: κατά το πρώτο στάδιο μέσω υδρόλυσης μετατρέπεται σε μυρμηκικό οξύ από όπου και απελευθερώνεται το 1^ο equiv. H₂ και κατά το δεύτερο το μυρμηκικό οξύ αφυδρογώνεται με την σειρά του παράγοντας το 2^ο equiv. H₂ και 1 equiv. CO₂[38].



Εικόνα 7: Προτεινόμενη σειρά αντιδράσεων για παραγωγή υδρογόνου από παραφορμαλδεΐδη και φορμαλδεΐδη[38]

Ως καθοριστικό βήμα της παραπάνω καταλυτικής διεργασίας θεωρείται ο σχηματισμός του μεταλλικού υδριδίου, ο οποίος προέρχεται από την β-απόσπαση H που επιτυγχάνεται σε όξινες τιμές pH. Για την ρύθμιση των τιμών pH απαιτείται η

προσθήκη βάσης, η οποία σύμφωνα με τους Himeda et al συνδράμει επιπλέον στην αύξηση της παραγωγής αερίων. Αξιίζει τέλος να σημειωθεί ότι, για $6 < \text{pH} < 10$ η παραγωγή H_2 είναι «καθαρή» εννοώντας ότι προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από το μόριο της HCHO σε αναλογία 1:1 χωρίς παρουσία CO_2 . Όταν όμως $\text{pH} < 5$, ευνοείται ο σχηματισμός μικρής ποσότητας HCOOH που παρέχει με την σειρά του το 2^ο equiv. H_2 και το 1^ο equiv. CO_2 [39].

1.6 Καταλυτική παραγωγή H_2

1.6.1 Γενικά χαρακτηριστικά καταλυτών για την παραγωγή H_2

Η καταλυτική παραγωγή H_2 απαιτεί την ανάπτυξη κατάλληλων ομογενών ή ετερογενών συστημάτων τα οποία μπορούν να επιτύχουν αποδοτική αφυδρογόνωση των LOHCs. Αναλυτικότερα, ως ομογενή κατάλυση ορίζουμε το είδος της κατάλυσης κατά το οποίο οι αντιδρώσες ουσίες και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα στο διάλυμα και δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί ο διαχωρισμός τους, ενώ στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης αποτελεί συνήθως την στερεή φάση ενώ οι υπόλοιπες αντιδρώσες ουσίες είναι σε υγρή ή αέρια μορφή. Στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του καταλύτη και ειδικότερα σε συγκεκριμένες θέσεις, που ονομάζονται δραστικές, των οποίων η συγκέντρωση και η φύση δύσκολα προσδιορίζονται. Σε κάθε περίπτωση και πόσο μάλλον ειδικότερα στην μελέτη των καταλυτικών συστημάτων της συγκεκριμένης διατριβής, έγινε στοχευμένη επιλογή των επιμέρους ενώσεων που συμμετέχουν στην καταλυτική αντίδραση με βάση τα επιθυμητά χαρακτηριστικά τους.

- Επιλογή διαλύτη: ξεκινώντας την μελέτη του καταλυτικού συστήματος ιδιαίτερη σημασία έχει η κατάλληλη επιλογή του διαλύτη. Χαρακτηριστικά του όπως η διηλεκτρική σταθερά, η πολικότητα, η πτητικότητα καθώς και το αν είναι πρωτικός ή αποπρωτικός είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τον μηχανισμό της καταλυτικής διαδικασίας. Βασική προϋπόθεση στην επιλογή του διαλύτη είναι το σημείο ζέσεώς του, το οποίο θα πρέπει εμφανώς να είναι υψηλότερο από την βέλτιστη θερμοκρασία όπου διεξάγεται η αφυδρογόνωση του υποστρώματος. Μερικοί πολικοί πρωτικοί διαλύτες είναι το ανθρακικό προπυλένιο (PC), το τετραϋδροφουράνιο (THF), το διμεθυλ-φορμαμίδιο (DMF), ενώ στην κατηγορία των μη πολικών

απρωτικών διαλυτών εντάσσεται η διοξάνη, το βενζόλιο και το τολουόλιο. Επιπλέον, σύγχρονες μελέτες έχουν αποδείξει ότι ο διαλύτης μπορεί να επηρεάσει ως ένα βαθμό την ενέργεια ενεργοποίησης του καταλυτικού συστήματος, οπότε λαμβάνοντας υπόψη ότι η μικρή ενέργεια ενεργοποίησης ενός συστήματος συνδέεται με λιγότερη παροχή ενέργειας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μπορεί κανείς να οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη για το κάθε σύστημα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για αυξημένη απόδοση αφυδρογόνωσης του κάθε υποστρώματος.

- Επιλογή μετάλλων: μελετώντας αναλυτικότερα το καταλυτικό σύστημα σημαντικό ρόλο στην αντίδραση έχει το μέταλλο το οποίο είναι και υπεύθυνο για την δημιουργία του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Με μία μικρή βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία παρουσιάζετε και στην Εικόνα 8, μπορούμε να αντιληφθούμε ότι μέταλλα μετάπτωσης και κυρίως το Ru, Ir και Rh έχουν συμμετάσχει σε ποικίλες καταλυτικές αντιδράσεις κυρίως λόγω της ικανότητάς τους να συμμετάσχουν σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες 2e και να σχηματίζουν δραστικά σύμπλοκα υδριδίου-μετάλλου. Την πλειοψηφία των εν λόγω συμπλόκων αποτελούν βασικά ενδιάμεσα των καταλυτικών βημάτων και όταν σε αυτά ενταχθούν οι κατάλληλοι υποκαταστάτες, η επιλογή των οποίων αναφέρεται παρακάτω, προάγεται η αφυδρογόνωση του υποστρώματος. Παράδειγμα τέτοιων καταλυτών είναι η ανάπτυξη συμπλόκων Ru με υποκαταστάτες φωσφίνες από τους Beller et al και τους Laurentzy et al για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

ELIGIBLE CATALYTIC METALS FOR HOMOGENEOUS FA DEHYDROGENATION																	
19 K Potassium alkali metal	20 Ca Calcium alkaline earth metal	21 Sc Scandium transition metal	22 Ti Titanium transition metal	23 V Vanadium transition metal	24 Cr Chromium transition metal	25 Mn Manganese transition metal	26 Fe Iron transition metal	27 Co Cobalt transition metal	28 Ni Nickel transition metal	29 Cu Copper transition metal	30 Zn Zinc transition metal	31 Ga Gallium post-transition metal	32 Ge Germanium metalloid	33 As Arsenic metalloid	34 Se Selenium non-metal	35 Br Bromine non-metal	36 Kr Krypton noble gas
37 Rb Rubidium alkali metal	38 Sr Strontium alkaline earth metal	39 Y Yttrium transition metal	40 Zr Zirconium transition metal	41 Nb Niobium transition metal	42 Mo Molybdenum transition metal	43 Tc Technetium transition metal	44 Ru Ruthenium transition metal	45 Rh Rhodium transition metal	46 Pd Palladium transition metal	47 Ag Silver transition metal	48 Cd Cadmium transition metal	49 In Indium post-transition metal	50 Sn Tin post-transition metal	51 Sb Antimony metalloid	52 Te Tellurium metalloid	53 I Iodine non-metal	54 Xe Xenon noble gas
55 Cs Cesium alkali metal	56 Ba Barium alkaline earth metal		72 Hf Hafnium transition metal	73 Ta Tantalum transition metal	74 W Tungsten transition metal	75 Re Rhenium transition metal	76 Os Osmium transition metal	77 Ir Iridium transition metal	78 Pt Platinum transition metal	79 Au Gold transition metal	80 Hg Mercury transition metal	81 Tl Thallium post-transition metal	82 Pb Lead post-transition metal	83 Bi Bismuth metalloid	84 Po Polonium radioactive metal	85 At Astatine radioactive non-metal	86 Rn Radon noble gas

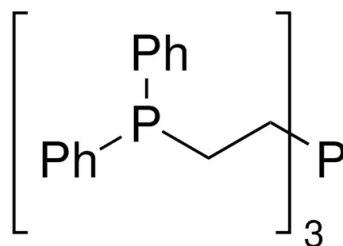
Εικόνα 8: Ενδεικτικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης υποστρωμάτων

Ωστόσο, η ανάγκη ανάπτυξης φθηνών καταλυτών έχοντας ως κέντρα τους μη ευγενή μέταλλα, ώθησε την χρήση 3d μετάλλων, που σε αντίθεση με τα σύμπλοκα 4d ή 5d

μετάλλων που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν χαμηλότερο κόστος, μειωμένη τοξικότητα και βρίσκονται σε αφθονία πάνω στην Γη. Αν και τα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης συμμετέχουν σε διεργασίες μεταφοράς 1e περιορίζοντας κάπως την καταλυτική ικανότητα, έχουν ήδη αναπτυχθεί καταλύτες με μεταλλικά κέντρα 3d οι οποίοι φέρουν υποκαταστάτες σ-δότες και επιτυγχάνουν εύκολη αφυδρογόνωση υποστρωμάτων. Τα σύμπλοκα τα οποία έχουν διερευνηθεί περισσότερο ως προς αυτήν την κατεύθυνση είναι τα σύμπλοκα Fe ενώ τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνονται και μέταλλα όπως Mn, Ni, Co.

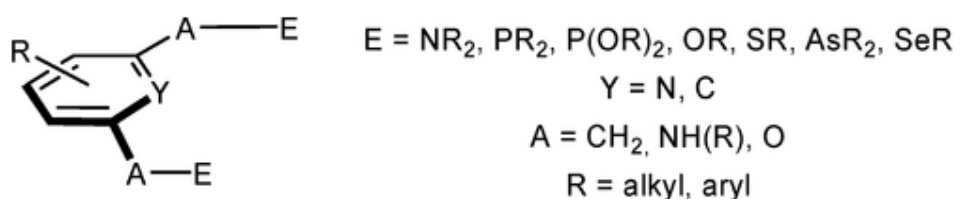
- Επιλογή υποκαταστατών: ως τελική αξιολόγηση για την ανάπτυξη ενός καταλύτη είναι σωστό να λάβουμε υπόψη και την επιλογή του υποκαταστάτη που θα συνδεθεί με το μεταλλικό κέντρο, καθώς αυτό είναι που προσδίδει στο μέταλλο ορισμένες ηλεκτρονιακές και στερικές ιδιότητες καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την δραστηριότητα και τις αλληλεπιδράσεις που διαμορφώνονται μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος κατά την καταλυτική διεργασία. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα που προσδίδει ο υποκαταστάτης στο μέταλλο επηρεάζει την οξειδωτική του κατάσταση, κάνοντας έτσι αντιληπτό ότι οι διάφοροι συνδυασμοί μετάλλου-υποκαταστάτη που μπορούν να προκύψουν επιφέρουν διαφορετικά καταλυτικά αποτελέσματα. Για τους λόγους αυτούς γίνεται κατανοητό ότι, η συντριπτική πλειοψηφία υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις βασίζονται σε άτομα και δραστικές ομάδες που μπορούν να δρουν ως σ-δότες ή/και π-δέκτες ηλεκτρονίων. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την παρουσία ατόμων P και N στο μόριο καθώς λειτουργούν ως σ-δότες, με τον πρώτο να είναι ισχυρότερος, και αντίστοιχα η παρουσία ατόμων C και O προσφέρουν τους π-δέκτες ηλεκτρονίων [10].

Από τις βασικές κατηγορίες υποκαταστατών που έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά για την αφυδρογόνωση C1-υποστρωμάτων είναι οι φωσφινικοί υποκαταστάτες. Η επιλογή και χρήση τους βασίζεται κυρίως στην ικανότητά τους να ρυθμίζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του μεταλλικού κέντρου μέσω της δυνατότητας τους να δρουν ως σ-δότες και π-δέκτες ηλεκτρονίων.



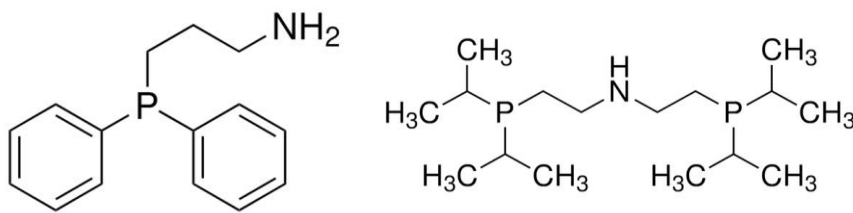
Εικόνα 9: Απεικόνιση μορίου φωσφίνης: tris[2-(διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο] φωσφίνη

Ακόμα μία δυναμική κατηγορία για την αφυδρογόνωση C1-υποστρωμάτων είναι και οι υποκαταστάτες τύπου “pincer” (PNP), ονομαζόμενοι κατά αυτόν τον τρόπο καθώς δεσμεύουν το μεταλλικό κέντρο με την μορφή «δαγκάνας» προσφέροντάς του έτσι χημική σταθερότητα μέσω της οποίας δημιουργείται ένα κατάλληλο περιβάλλον ένταξης με το υπόστρωμα, οδηγώντας σε αυξημένη καταλυτική απόδοση. Αποτελούνται συνήθως από ένα άτομο N συνδεδεμένο γειτονικά με κάποιο άτομο P και παρουσιάζουν αυξημένες αποδόσεις σε αντιδράσεις κατάλυσης, γεγονός που αποδίδεται στην λειτουργία του N ως δότη ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο σύστημα.



Εικόνα 10: Κλασική απεικόνιση ενός PNP υποκαταστάτη

Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες περιπτώσεις όπου τα δύο είδη ετεροατόμων συνυπάρχουν ως υποκαταστάτες είτε ως ομογενείς είτε ακινητοποιημένους σε κάποια μήτρα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταλυτική παραγωγή H_2 , όπου και παρατηρήθηκε ότι η απόδοση του συστήματος αυξήθηκε περίπου κατά 500% σε σύγκριση με την μεμονωμένη χρήση τους [10][40].



Εικόνα 11: PN και PNP υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για αφυδρογόνωση C1-υποστρωμάτων

1.6.2 Αξιολόγηση της δραστηριότητας των καταλυτικών συστημάτων

Για να μπορέσουμε όμως αφενός να συγκρίνουμε μεταξύ τους τους διάφορους μεταλλικούς καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί ανά τα χρόνια και αφετέρου να παρακολουθήσουμε την σταθερότητα του συστήματος, έχουν αναπτυχθεί κάποιοι όροι που αφορούν την αξιολόγηση της καταλυτικής αντίδρασης. Οι όροι αυτοί διαχωρίζονται με βάση τον αριθμό των κύκλων εργασιών (TON) και την συχνότητα των κύκλων εργασιών (TOF). Στην Εικόνα 12 παρουσιάζονται και διαγραμματικά οι παραπάνω έννοιες.

-Αριθμός κύκλου εργασιών (Turnover number-TON):

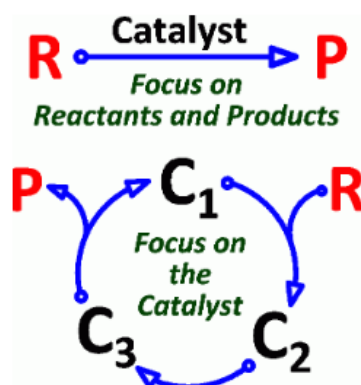
Αναφέρει τον συνολικό αριθμό των μορίων του προϊόντος που παράγονται ανά ενεργό κέντρο καταλύτη κατά την διάρκεια ζωής του και δηλώνει την απόδοση του καταλύτη πριν αυτός απενεργοποιηθεί και χάσει την ικανότητά του να αφυδρογώνει το υπόστρωμα. Υψηλές τιμές TON υποδηλώνουν έναν πιο αποτελεσματικό καταλύτη.

$$TON = \frac{\text{Αριθμός γραμμομορίων προϊόντος}}{\text{Αριθμός γραμμομορίων ενεργών κέντρων}}$$

-Συχνότητα κύκλου εργασιών (Turnover frequency-TOF)

Αποτελεί τον αριθμό των μορίων του προϊόντος που παράγονται ανά ενεργό κέντρο καταλύτη ανά μονάδα χρόνου. Είναι ένα μέσο αναφοράς της δραστηριότητας του καταλύτη σε συγκεκριμένες συνθήκες ενώ όσο υψηλότερες είναι οι τιμές του τόσο πιο ταχύς και αποτελεσματικός είναι ο καταλύτης στην αφυδρογόνωση του υποστρώματος σε συγκεκριμένο χρόνο[41].

$$TOF = \frac{\text{Αριθμός γραμμομορίων προϊόντος}}{\text{Αριθμός γραμμομορίων ενεργών κέντρων} \times \text{χρόνος}} = \frac{TON}{\text{χρόνος}}$$

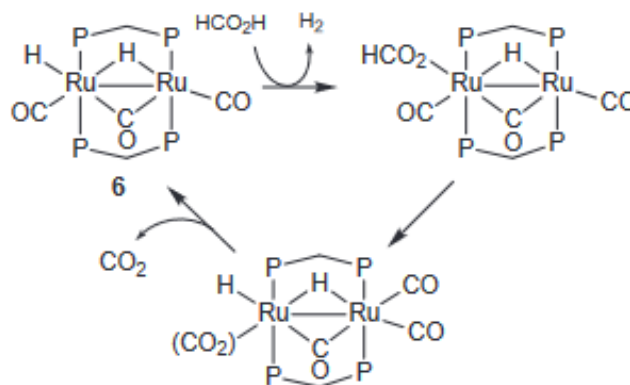


Εικόνα 12: Αναπαράσταση δύο οπτικών πτυχών της χημείας μίας αντίδρασης

1.6.3 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ομογενή συστήματα

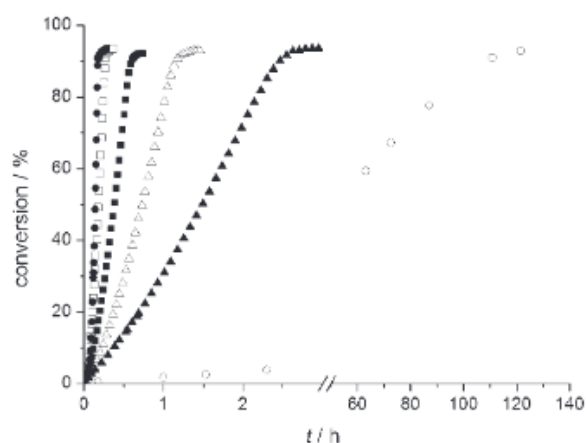
1.6.3.1 Ομογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων

Η ιδέα της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος ξεκίνησε και υλοποιήθηκε για πρώτη φορά με χρήση ευγενών μετάλλων ως βασικά μεταλλικά κέντρα (Pt, Rh, Pd), τα οποία πρωτοστάτησαν για αρκετά χρόνια στον τομέα αυτό επιτυγχάνοντας ικανοποιητικές αποδόσεις. Την αρχή στην παραγωγή H_2 έκανε το 1967 ο Coffey, ο οποίος χρησιμοποίησε υποκαταστάτες φωσφινών προκειμένου να δημιουργήσει διάφορους ομογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων, και συγκεκριμένα Ru- και Ir-, στην προσπάθειά του να επιτύχει αποσύνθεση μυρμηκικού οξέος σε H_2 και CO_2 σε αναλογίες 1:1. Σύμφωνα με τον ίδιο, τα πειράματα αφυδρογόνωσης διεξήχθησαν με διαλύτη οξικού οξέος και μικρή συγκέντρωση καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, με τον πιο αποδοτικό από όλους όσους δοκιμάστηκαν να είναι $[IrH_3(PPh_3)_3]$ αγγίζοντας για πρώτη φορά απόδοση 70% [42]. Ύστερα από την επίτευξη αυτής της καινοτομίας ακολούθησε η ανάπτυξη κι άλλων παρόμοιων συστημάτων, όπως για παράδειγμα από τους Gao και Puddephatt et al, οι οποίοι προχώρησαν στην ανάπτυξη του καταλύτη $[Ru_2H(\mu-H)(\mu-CO)(CO)_2(\mu-dppm)_2]$ φτάνοντας σε συνολικά $TOF=70\ h^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου (βλέπε τον καταλυτικό κύκλο της Εικόνας 13) [43].



Εικόνα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης από τον ομογενή καταλύτη των Gao, Puddephatt [43]

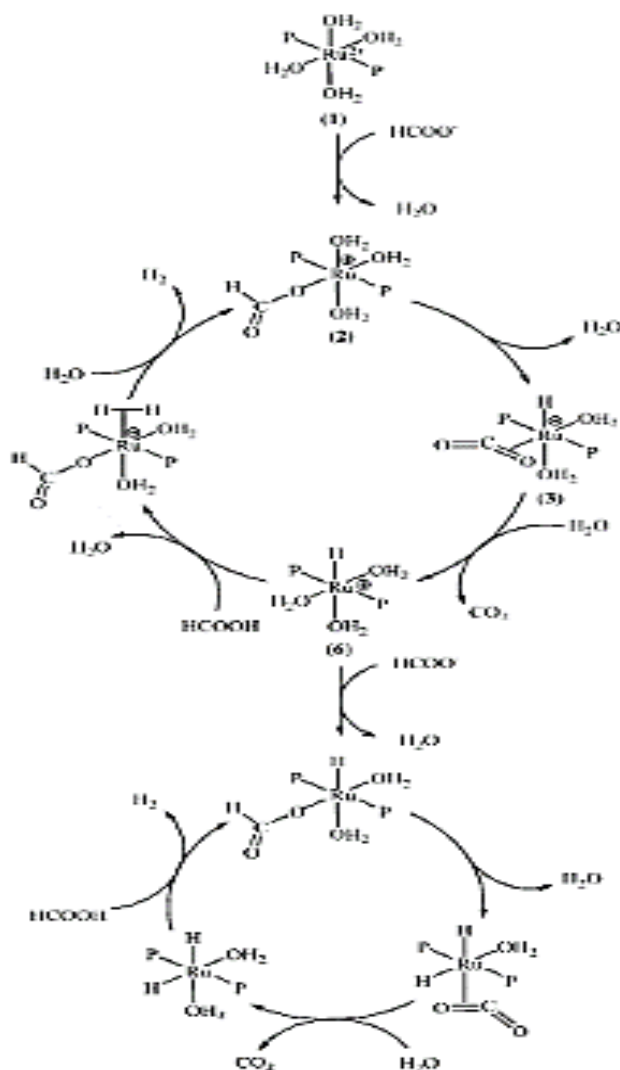
Ωστόσο, τα πρώτα ικανοποιητικά καταλυτικά αποτελέσματα δεν ήρθαν μέχρι το 2008 όταν οι Laurenczy et al. ανέπτυξαν τον καταλύτη $[\text{RuCl}_2(\text{trppms})_2]$ (TPPMS=meta-mosulfonated triphenylphosphine) φέροντας υποκαταστάτη τύπου PNP, ο οποίος δοκιμάστηκε σε μια ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών όπου τελικά σε θερμοκρασία 120°C και ύστερα από συνολικά 90h χρήσης, ο δείκτης TON άγγιξε περισσότερους από 40.000 κύκλους εργασιών[44].



Εικόνα 14: Διάγραμμα αποδόσεων του ομογενούς καταλύτη $[\text{RuCl}_2(\text{trppms})_2]$ σε διάφορες θερμοκρασίες [44]

Λαμβάνοντας υπόψη τα συγκεκριμένα καταλυτικά δεδομένα, η χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη διευρύνθηκε και ένα χρόνο αργότερα παρουσιάστηκαν δεδομένα σύμφωνα με τα οποία σε διάλυμα μυρμηκικού οξέος 4M με συγκαταλύτη μυρμηκικό νάτριο (HCOONa) δημιουργήθηκε in-situ ο $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (tos=para-

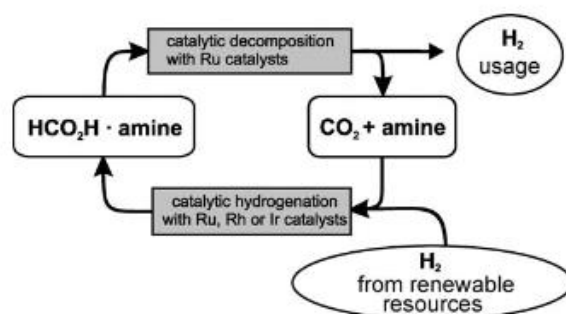
toluene sulfonate) από 2 ισοδύναμα TPPTS και $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Το σύμπλοκο δοκιμάστηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, όπου ως βέλτιστη αναδείχθηκε η αναλογία $\text{HCCOH}/\text{HCOONa}$ 9:1 με 4h λειτουργίας και βαθμό μετατροπής 95% [45].



Εικόνα 15: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης μυρμηκικού από το ομογενές σύστημα $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ [45]

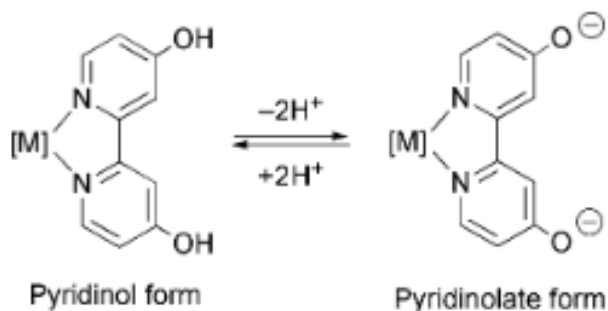
Εκ παραλλήλου όμως, οι Beller et al ορμάμενοι από τους παραπάνω καταλύτες που αναπτύχθηκαν, παρουσίασαν δουλειά που περιλάμβανε την μελέτη των συστημάτων $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και των πρόδρομων ενώσεων $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{benzene})]_2$ και $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ για την αποσύνθεση HCOOH παρουσία κάποιων πρόσθετων αμινών όπως NEt_3 (Εικόνα 16). Σύμφωνα με αυτήν την έρευνα, παρουσιάστηκε η επίδραση των διαφόρων υποκαταστατών φωσφίνης σε καταλύτες Ru

για την καταλυτική παραγωγή H_2 σε συστήματα μυρμηκικού οξέος/πρόσθετων αμινών ενώ υψηλές τιμές αποδόσεων παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος όπου υπήρξε in situ δημιουργία του συμπλόκου Ru/φωσφινών και πιο ειδικά στο $[RuCl_2(benzene)]_2$, το οποίο έχει αναφερθεί ότι είναι κατάλληλο και για χρήση του σε κυψέλες καυσίμου [46][47].



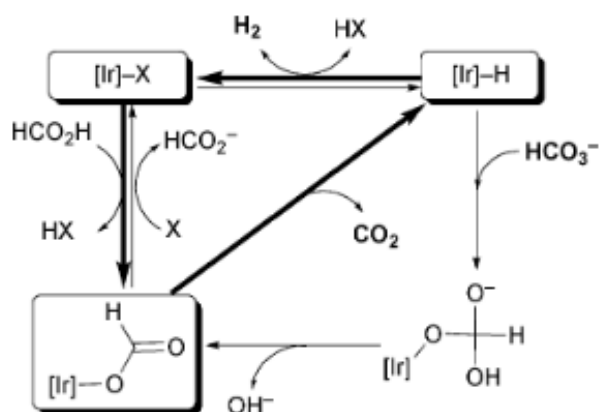
Εικόνα 16: Λειτουργία καταλυτικού κύκλου με χρήση αμινών ως πρόσθετα [46]

Αργότερα σε μια προσπάθεια διεύρυνσης του συγκεκριμένου πεδίου εντάχθηκαν στην βιβλιογραφία οι καταλύτες Ir, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε αφυδρογόνωση του υποστρώματος υπό ήπιες συνθήκες χωρίς απαραίτητα κάποιο πρόσθετο ή την παρουσία κάποιου οργανικού διαλύτη και μπορούν να λειτουργήσουν ακόμα και σε υδατικά διαλύματα. Από το 2009 μέχρι και σήμερα ο Himeda και η ομάδα του αναπτύσσουν και εντάσσουν συνεχώς νέους καταλύτες Ir με την αρχή να γίνεται σε ένα σύστημα το οποίο φέρει υποκαταστάτη διπυριδίνης, την 4,4-διωδρόξυ-2,2-διπυριδίνη (DHBP) που οδήγησε σε αξιοσημείωτη ενεργοποίηση του καταλύτη και η ρύθμισή του επιτυγχάνεται συναρτήσει του pH. Ειδικότερα το καταλυτικό σύστημα Ir-DHBP είχε απόδοση $TOF=14.000\ h^{-1}$ σε 3h λειτουργίας και οδήγησε στην παραγωγή αερίων H_2 και CO_2 μέσω του προτεινόμενου καταλυτικού κύκλου στην Εικόνα 18. Το καθοριστικό βήμα του κύκλου όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως αλλά και όπως φαίνεται παρακάτω, είναι η απόσπαση του H^+ , και επηρεάζεται από το pH λόγω της ισορροπίας οξέος-βάσεως που δημιουργείται μεταξύ των δύο μορφών του υποκαταστάτη (Εικόνα 17) [48].



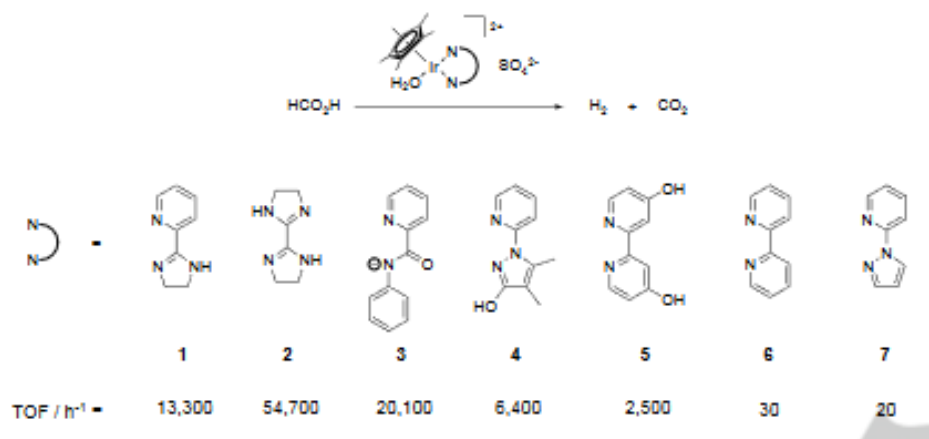
Εικόνα 17: Ισορροπία οξέος-βάσης των μορφών του υποκαταστάτη DHBP [48]

Σε όξινες τιμές του pH η αφυδρογόνωση του υποστρώματος επιτυγχάνεται από την πυριδινόλη, ενώ σε βασικές τιμές από την πυριδινολική μορφή της. Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι σε οποιαδήποτε περίπτωση δεν υπήρξε παραγωγή CO [48].



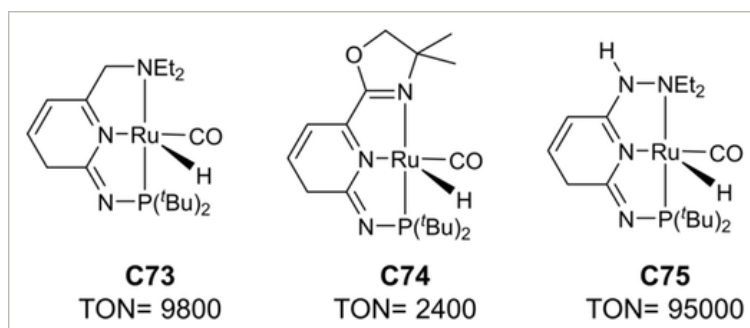
Εικόνα 18: Μηχανισμός αφυδρογόνωσης HCOOH από τον καταλύτη Ir-DHBP [48]

Κινούμενος στην ίδια κατεύθυνση λίγα χρόνια αργότερα τροποποίησε τον υποκαταστάτη χρησιμοποιώντας την πενταμεθυλ-κυκλοπενταδιενύλιο (Cr^* :pentamethyl-cyclopentadienyl) όπου αποδείχθηκε ένας καταλύτης με μεγάλη σταθερότητα υπό την συνεχή προσθήκη HCOOH σε ατμοσφαιρική πίεση παρέχοντας συνολικά $\text{TON}=2 \times 10^6$. Σε περαιτέρω διερεύνηση των υποκαταστατών διαπιστώθηκε ότι καθώς μεταπηδάμε από την μορφή του υποκαταστάτη της πυριδίνης στην 2-ιμιδαζολίνη, η δραστηριότητα του καταλύτη αυξάνεται γεγονός που αποδίδεται στην ιδιότητα της αμινομάδας να δρα ως ισχυρός δότης ηλεκτρονίων δημιουργώντας ένα πλούσιο ηλεκτρονιακά σύστημα [49].



Εικόνα 19: Καταλυτική δραστηριότητα συστημάτων $\text{Cp}^*\text{-Ir}$, με διάφορους τύπους N,N-διδοντικών υποκαταστατών [50].

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι οι περισσότεροι ομογενείς καταλύτες προκειμένου να επιτύχουν διάσπαση του HCOOH σε H_2 και CO_2 χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης καθώς είναι ευαίσθητοι στην παρουσία νερού και αέρα, η απουσία των οποίων είναι απαραίτητη για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα, παρατήρηση που αφορά κυρίως τα συστήματα Ru ενώ οι καταλύτες Ir μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε υδατικά διαλύματα. Παρόλα αυτά, σε σύγχρονες μελέτες οι Zheng και Huang et al πρότειναν σύμπλοκα Ru με υποκαταστάτες πυριδίνης που μπορούν να χάσουν την αρωματικότητά τους μέσω αποπρωτονίωσης του βραχίονα $\text{NH-P}(\text{tBu})_2$. Τα εν λόγω σύμπλοκα (Εικόνα 20), λοιπόν, έδειξαν σταθερότητα παρουσία νερού και οξυγόνου με τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα να επιτυγχάνονται σε διάλυμα DMSO ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε με την προσθήκη βάσης επηρεάζοντας όμως άμεσα την χρόνο ζωής του καταλύτη [51].



Εικόνα 20: Σύμπλοκα PN-Ru νέας γενιάς για αφυδρογόνωση FA [51]

1.6.3.2 Ομογενείς καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

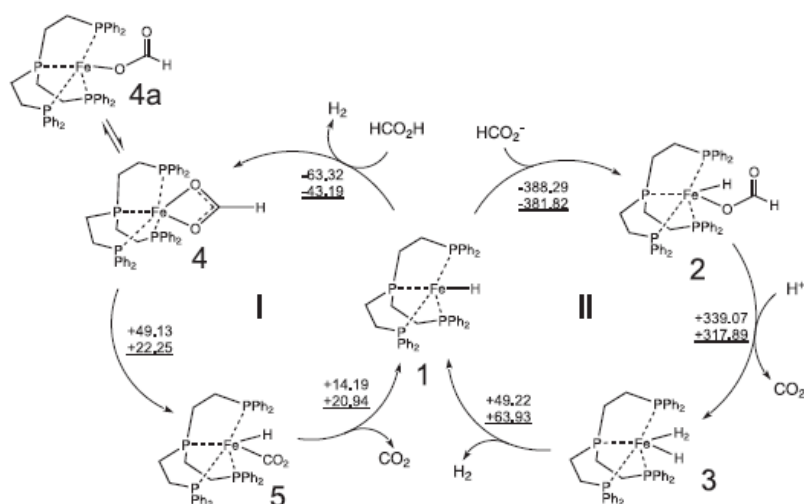
Η μετάβαση από καταλύτες ευγενών μετάλλων σε καταλύτες μη ευγενών μετάλλων έγινε το 2010 από τους Ludwig και Beller οι οποίοι παρουσίασαν έναν καταλύτη Fe, ($\text{Fe}(\text{CO})_{12}$), που έφερε υποκαταστάτες αζώτου και φωσφινών. Μέσω μελέτης διαφόρων υποκαταστατών P και N, προσπάθησαν να προσδώσουν στο σύστημα που φτιαχνόταν *in situ* τις επιθυμητές ηλεκτρονιακές και στερικές ιδιότητες προκειμένου να προάγουν την παραγωγή H_2 . Ανάμεσα στους υποκαταστάτες εξετάστηκαν ήταν η PP_3 , $\text{tris}[(2, \text{διδαινυλφωσφίνο})\text{αιθυλ}] \text{φωσφίνη}$, που είχε τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα με συνολικά $\text{TON}=1266$ στους 60°C σε διαλύτη DMF [52]. Ένα χρόνο αργότερα οι ίδιοι βελτιστοποιήσαν το σύστημά τους χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες πρόδρομες ενώσεις και πρότειναν την χρήση κατιονικών μορφών $\text{Fe}(\text{II})$, όπως για παράδειγμα το $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, μαζί με τον υποκαταστάτη PP_3 για την δημιουργία ενός ενεργού καταλύτη, ο οποίος δοκιμάστηκε στην αφυδρογόνωση του HCOOH . Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το ανθρακικό προπυλένιο (PC-Propyl Carbonate) που είναι μη τοξικός και πλήρως βιοδιασπώμενος. Εκτός του συγκεκριμένου συστήματος μελετήθηκαν και άλλα χωρίς όμως να επιδεικνύουν αντίστοιχη δραστικότητα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2 [53].

Πίνακας 2: Παράθεση καταλυτικών αποτελεσμάτων από καταλύτες Fe

Καταλύτης	V_{2h} (mL)	V_{3h} (mL)	TON_{2h}	TON_{3h}
$[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3]$	146	215	562	825
$[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/2\text{PP}_3]$	333	505	1279	1942
$[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$	194	295	745	1135
$[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4/\text{PP}_3$	319	500	1227	1923
$[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$	189	294	727	1129

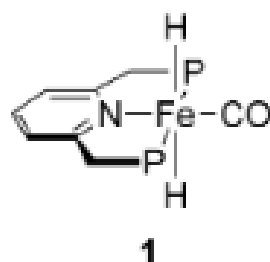
Έτσι κατάφεραν να παραθέσουν τον παρακάτω καταλυτικό κύκλο (Εικόνα 21) σύμφωνα με τον οποίο το σύμπλοκο $\text{Fe}(\text{II})\text{-PP}_3$ αντιδρά με 1 μόριο FA. Σύμφωνα με τον κύκλο I, η ένταξη του FA οδηγεί στο σχηματισμό της **ένωσης 4**, όπου βάση συντονισμού είναι ανάλογη της **ένωσης 4a**, σχηματισμός ο οποίος απελευθερώνει 1 μόριο H_2 . Επομένως, η β-απόσπαση H οδηγεί με την σειρά της στην **ένωση 5**, από την οποία απελευθερώνεται και το 1 μόριο CO_2 σχηματίζοντας την **ένωση 1**. Όσον αφορά τον κύκλο II, η ένωση 1 αντιδρά με το μυρμηκικό ανιόν σχηματίζοντας την **ένωση 2**,

με τις συνθήκες που επικρατούν να είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκές. Για να ακολουθήσει η **ένωση 3**, προηγείται η β-απόσπαση H και ταυτόχρονα η πρωτονίωση με την απελευθέρωση 1 μορίου CO₂. Τέλος, μέσω απελευθέρωσης του H₂ έχουμε επανασχηματισμό της ένωσης 1 [53].



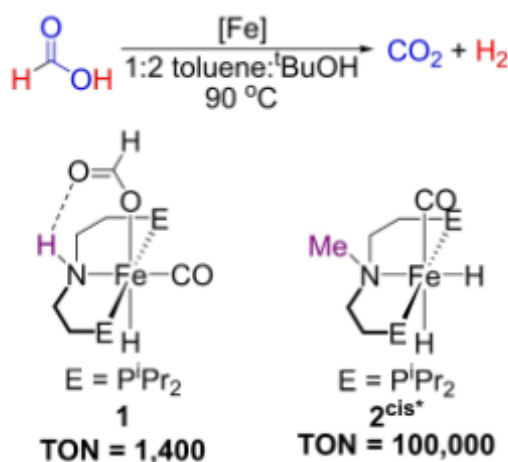
Εικόνα 21: Καταλυτικός κύκλος όπως τον παρουσίασε ο Beller [53]

Διατηρώντας το μεταλλικό κέντρο του Fe(II) αργότερα οι Milstein et al εισήγαγαν βιβλιογραφικά ένα PNP-σύμπλοκο. Ως υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε ο tBu-PNP, 2,6-δισ(δι-τερτβουτυλφωσφινομεθυλ)πυριδίνη, με σκοπό να σχηματιστεί το ενεργό σύμπλοκο του (tBu-PNP)Fe(H)₂(CO) (Εικόνα 22) για την αφυδρογόνωση του HCOOH με χρήση διαλύτη THF και προσθήκη NEt₃ καταφέροντας να επιφέρει TOF=4.166 h⁻¹ σε θερμοκρασία λειτουργίας 40°C [54]. Βέβαια, η ιδέα για την χρήση PNP-υποκαταστατών δεν εγκαταλείφθηκε και η πιο πρόσφατη δημοσίευση αφορά την ανάπτυξη ⁱPrPN^{Me}P (ⁱPrPN^{Me}P=CH₃N(CH₂CH₂PⁱPr)₂) ο οποίος συγκρίθηκε με τον αντίστοιχο ⁱPrPN^HP [55].



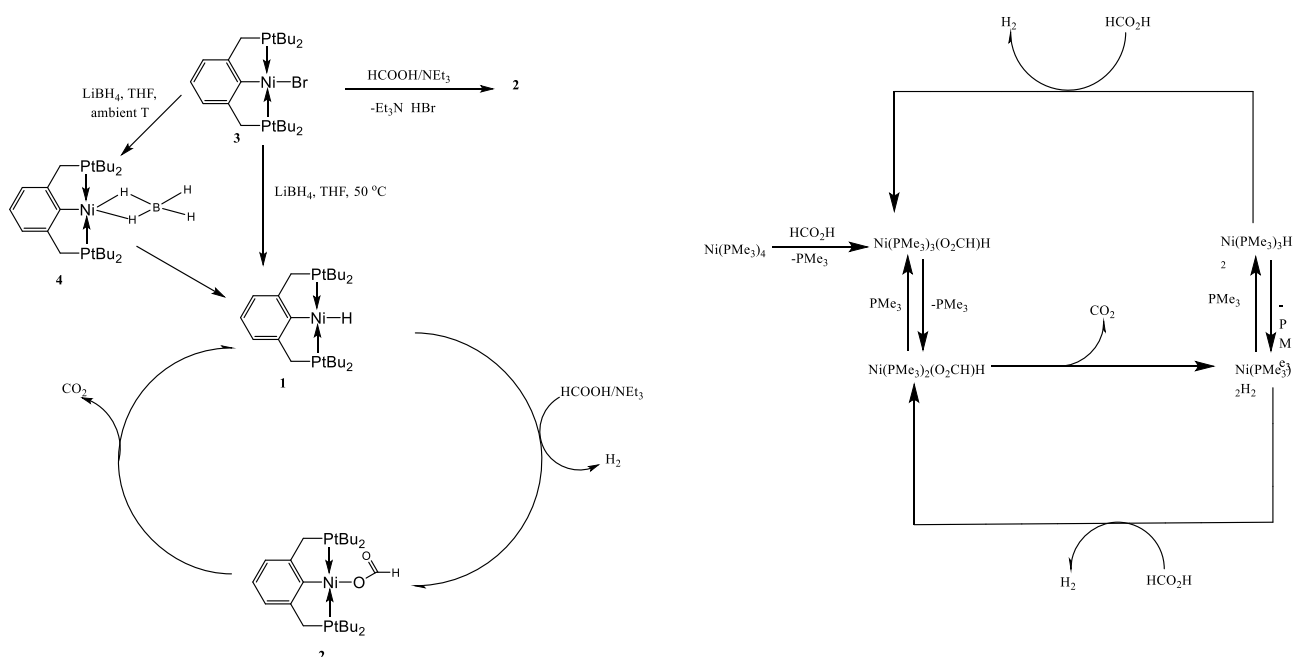
Εικόνα 22: Δομή του καταλύτη (tBu-PNP)Fe(H)₂(CO)[54]

Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα δοκιμάστηκε στην αφυδρογόνωση του FA σε διαλύτη τολουόλιο όπου πέτυχε αριθμό TON περισσότερους από 100.000 χωρίς όμως την προσθήκη κάποιου πρόσθετου. Αντιθέτως, το σύμπλοκο ⁱPrPN^HP σε 1,4-διοξάνη μπορεί να επιτύχει TON=980.000 μόνο όμως με την προσθήκη του οξέος κατά Lewis LiBF₄, το οποίο λειτουργεί ως συγκαταλύτης ενώ στις ίδιες καταλυτικές συνθήκες με το ⁱPrPN^{Me}P η τιμή αυτή δεν ξεπερνά τους 1.400 περίπου κύκλους εργασιών (Εικόνα 23) . Αν και έχει επισημανθεί ακόμα μία φορά όσον αφορά τον χρόνο ζωής του καταλύτη, η παρουσία κάποιου πρόσθετου στην αντίδραση FADH δεν την ευνοεί και πολύ θερμοδυναμικά ενώ παράλληλα περιορίζει την χρήση του σε τεχνολογίες κυψελών καυσίμου. Συμπερασματικά, η απόδοσή του αυτή οφείλεται στην τροποποίηση της δομής του καταλύτη που του προσφέρει μεγαλύτερη σταθερότητα, ενώ στα πλαίσια της ίδια έρευνας αναφέρεται ότι υπάρχουν ακόμα περιθώρια ως προς την βελτίωση του συγκεκριμένου καταλυτικού συστήματος [55].



Εικόνα 23: Σύγκριση των καταλυτών ⁱPrPN^HP (αριστερά) με τον ⁱPrPN^{Me}P (δεξιά) βάση της δομής τους [54]

Αν και κατά την ανάπτυξη καταλυτών μη ευγενών μετάλλων ως κυρίαρχο μεταλλικό κέντρο φαίνεται να είναι ο Fe(II), στην εξίσωση πιθανόν να εντάσσονται και νέα μεταλλικά κέντρα. Το Ni μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων, όπως απέδειξε ο Enthaler όπου χρησιμοποίησε το Ni ως κέντρο και έναν υποκαταστάτη «δαγκάνας» με την μορφή PCP και κατάφερε αφυδρογόνωση του FA με προσθήκη NEt₃. Μελέτες NMR απέδειξαν ότι το FA αντέδρασε με το υδρίδιο του καταλύτη Ni και έτσι οδήγησε στην κατανάλωσή του. Στην συνέχεια, όταν το Ni δοκιμάστηκε για FADH σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο παρουσία πρόσθετου nOctNMe, σε συνολικά 2h λειτουργίας το σύστημα είχε φτάσει TON=481 με το μειονέκτημα να είναι η ανίχνευση μικρής ποσότητας CO. Ακολουθώντας την έρευνα του Enthaler, οι Parkin et al κατάφεραν να αναπτύξουν έναν καταλύτη Ni μηδενικής οξειδωτικής βαθμίδας, Ni(PMe₃)₄, που έδειξε καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αφυδρογόνωση του HCOOH με TON=80 και TOF=1,7 h⁻¹. Αντίστοιχες μελέτες NMR, επιβεβαίωσαν την αντίδραση του HCOOH με τον καταλύτη σχηματίζοντας ως βασικό ενδιάμεσο το σύμπλοκο υδριδίου [Ni(PMe₃)₄H]⁺ (Εικόνα 24) [56].



Εικόνα 24: Καταλυτικός κύκλος καταλύτη Enthaler (αριστερά) και καταλύτη Parkin (δεξιά) [57][58]

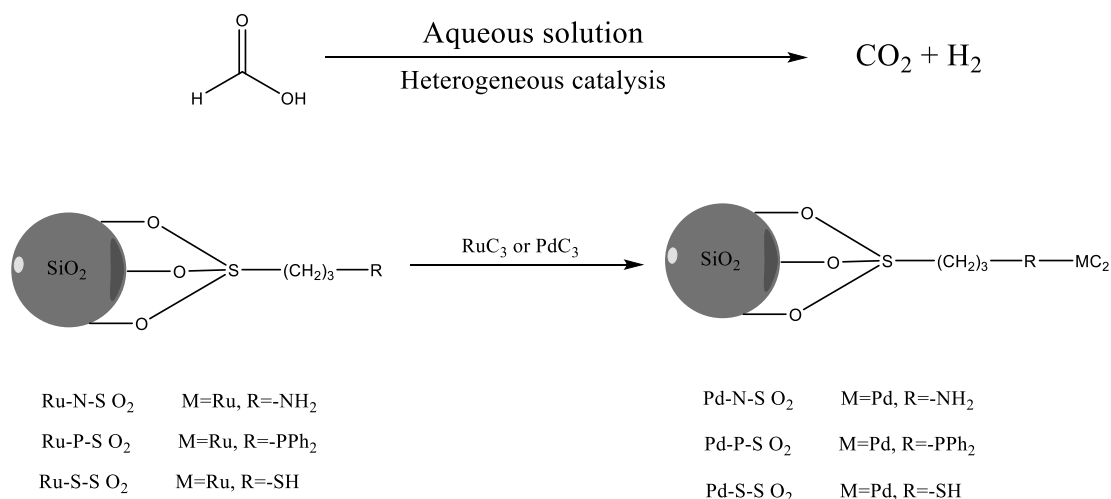
Το 2019, οι Tondreu et al συνέθεσαν τον καταλύτη [(tBuPNNOP)Mn(CO)₂]₂Br και πέτυχαν αφυδρογόνωση του FA σε διαλύτη χλωροβενζόλιο με προσθήκη NEt₃ στους

80°C παρουσιάζοντας συνολικά TON=20.000 και TOF=8.500 h⁻¹. Σύμφωνα με τον ίδιο τον ερευνητή, ο συγκεκριμένος καταλύτης μπορεί να ανακυκλωθεί έως 5 φορές. Έναν χρόνο αργότερα οι Beller et al απέδειξαν ότι η χρήση υποκαταστατών ιμιδαζολίου με καταλύτες Mn μπορεί να αποβεί αρκετά αποδοτική σε ότι αφορά την δραστικότητα τους στην αφυδρογόνωση του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Mn έφερε υποκαταστάτη πυριδυλο-ιμιδαζολίνης και κατάφερε να επιτύχει παραγωγή αερίων συνολικού όγκου 14L (TON=5736) σε διάλυμα H₂O/τριγλύμης. Το σύστημα παρέμεινε ενεργό για 3 ημέρες όμως παρατηρήθηκε ότι καθώς η τιμή του pH αυξανόταν με την κατανάλωση του FA, η απόδοση του καταλύτη μειωνόταν και έτσι υπήρχε σχετική ρύθμισή του χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH [56].

1.6.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από ετερογενή συστήματα

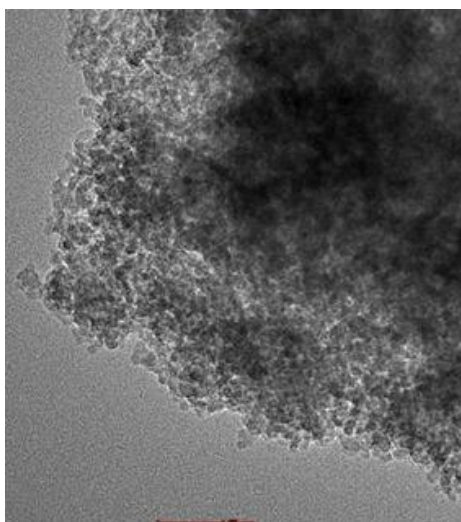
1.6.4.1 Ετερογενείς καταλύτες ευγενών μετάλλων

Η μετάβαση από τους ομογενείς στους ετερογενείς καταλύτες είχε ως κινητήρια δύναμη την δυνατότητα ανάκτησης και ανακύκλωσής τους. Οι ετερογενείς καταλύτες δημιουργούνται ύστερα από την ακινητοποίησή τους σε κάποια στερεή μήτρα, όπως για παράδειγμα το SiO₂ (σίλικά). Πρόκειται για ένα πορώδες υλικό που είναι χημικά και θερμικά σταθερό με ομοιόμορφο μέγεθος και κατανομή πόρων, υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή ικανότητα προσρόφησης, γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες που έχουν ωθήσει σε διευρυμένη χρήση του SiO₂ ως υλικό για την ανάπτυξη ετερογενών συστημάτων. Ένα τέτοιο παράδειγμα χρήσης της είναι η ανάπτυξη των καταλυτών Pd-S-SiO₂ και Ru-S-SiO₂ (Εικόνα 25) από τους Zhao et al το 2011. Προκειμένου να γίνει η ακινητοποίηση των μετάλλων πάνω στο υλικό έγινε πρώτα επεξεργασία της επιφάνειάς του με το 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξύ σιλάνιο (ή το αντίστοιχο, 3-αμινοπροπυλ-τριμεθοξύ σιλάνιο) και στην συνέχεια ακινητοποιήθηκαν υπό μορφή αλάτων τα μεταλλικά κέντρα Ru- και Pd- (RuCl₃ και PdCl₂ αντίστοιχα) [59].



Εικόνα 25: Πορεία σύνθεσης των καταλυτών Pd-S-SiO₂, Ru-S-SiO₂[59]

Τα παραπάνω συστήματα δοκιμάστηκαν στην αντίδραση FADH σε υδατικό διάλυμα HCOOH 4M παρουσία HCOONa στους 85 °C, επιτυγχάνοντας συνολικά TOF λίγο παραπάνω από τα 700 h⁻¹, ενώ αργότερα παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη θεικών αλάτων στο διάλυμα της κατάλυσης (πχ Na₂SO₄, K₂SO₄) επιτάχυναν την πορεία της αντίδρασης κατά ένα ποσοστό 30-70% [59]. Το 2016 οι Jin et al ανέπτυξαν με την σειρά τους έναν καταλύτη Pd τροποποιημένο με MnOx, χρησιμοποιώντας πάλι ως υλικό υποστήριξης μεσοπορώδη SiO₂ η οποία έφερε όμως NH₂ άκρα. Ανάμεσα στις προσπάθειες αξιολόγησης του συστήματος μελέτησαν και την επίδραση που είχε το μέγεθος των πόρων του υλικού από όπου και αποδείχθηκε ότι το υλικό το οποίο είχε μεγαλύτερο μέγεθος πόρων παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική απόδοση ως προς την αφυδρογόνωση του υδατικού διαλύματος FA, χωρίς να απαιτεί την προσθήκη πρόσθετων. Το συγκεκριμένο σύστημα πρόβαλε εκλεκτικότητα 99,9% με TOF=593h⁻¹ σε θερμοκρασία δωματίου. Σύμφωνα με τους συγγραφείς βέβαια η απόδοση του συστήματος δεν οφειλόταν μόνο στο μέγεθος των πόρων αλλά και στην παρουσία NH₂-ομάδων [60].



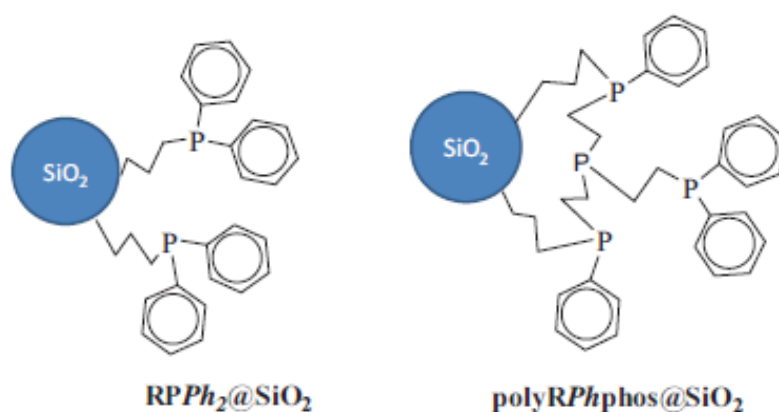
Εικόνα 26: SEM του καταλύτη Pd-MnOx [60]

Εκτός όμως του SiO_2 που χρησιμοποιείται ως μήτρα ετερογενών καταλυτών, καθώς η έρευνα για ανάπτυξη νέων καταλυτών αυξανόταν, ανακαλύπτονταν και εντάσσονταν νέα είδη υλικών υποστήριξης όπως είναι τα νανοσωματίδια (NPs). Επιπλέον, έχει γίνει ευρέως γνωστό ότι με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στην ενεργή φάση του καταλύτη μπορούμε να επηρεάσουμε και να τροποποιήσουμε γενικά χαρακτηριστικά του όπως είναι η προσρόφηση, η διασπορά του μετάλλου και το μέγεθος των σωματιδίων. Για αυτό σε καταλύτες Pd@NPs που έχουν αποδειχθεί ότι καταφέρνουν αφυδρογόνωση του FA έγινε προσπάθεια προσθήκης δεύτερου μεταλλικού κέντρου όπως Au ή Ag τα οποία αποδείχθηκαν μέτριας καταλυτικής ικανότητας. Με σκοπό όμως να βελτιωθεί η απόδοσή τους έγινε προσθήκη $\text{CeO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$ η οποία δημιούργησε περισσότερα κατιόντα Pd (λόγω του CeO_2). Ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης προσθήκης δημιουργήθηκε μία ενεργή επιφάνεια στον καταλύτη όπου οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή H_2 μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων [61].

1.6.4.2 Ετερογενείς καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

Από τις πρώτες αναφορές που έγιναν σχετικά με την ανάπτυξη ετερογενών συστημάτων μη ευγενών μετάλλων προήλθε από την εργαστηριακή μας ομάδα με την Stathi et al, με την ακινητοποίηση δύο ειδών φωσφινικών υποκαταστατών πάνω σε μήτρα SiO_2 με αποτέλεσμα να οδηγηθούμε στα εξής υβριδικά σύμπλοκα: $\text{RPh}_2@\text{SiO}_2$ και $\text{polyRPhphos}@\text{SiO}_2$. Τα εν λόγω συστήματα δοκιμάστηκαν για την καταλυτική παραγωγή H_2 από FA σε θερμοκρασιακό εύρος 60-90 °C με την προσθήκη του ενεργού κέντρου Fe(II) υπό την μοριακή μορφή $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, όπου στην βέλτιστη θερμοκρασία των 90 °C είχε $\text{TOF}=6396 \text{ h}^{-1}$ και $\text{TOF}=7600 \text{ h}^{-1}$ αντίστοιχα. Μέσω

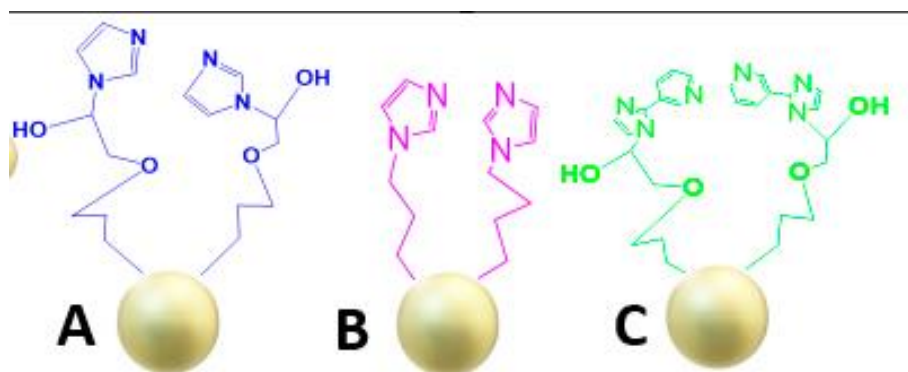
μελέτης της φασματοσκοπίας EPR (Electron paramagnetic resonance spectroscopy) αποδείχθηκε ότι τόσο στο ομογενές όσο και στο ετερογενές σύστημα το άτομο του Fe είχε παρόμοιες παραμέτρους δέσμησης κάτι που υποδεικνύει την μερική ένταξη του Fe στο υποκαταστάτη, επιτρέποντας έτσι την δέσμηση του υποστρώματος. Η ετερογενοποίηση του συστήματος αύξησε τα συνολικά TOF κατά 170% σε σύγκριση με τα ομογενή του συστήματα. Επιπλέον η θερμοδυναμική μελέτη Arrhenius που έγινε, παρουσίασε ενέργεια ενεργοποίησης του συστήματος +43kJ/mol και +51kJ/mol αντίστοιχα, έναντι του παρόμοιου ομογενούς συστήματος του Beller όπου ήταν +77kJ/mol [62].



Εικόνα 27: Ετερογενείς καταλύτες Fe για FADH από Stathi et al[62]

Κινούμενοι στο ίδιο φάσμα ερευνών, οι Solakidou, Theodorakopoulos et al, ανέπτυξαν και παρουσίασαν την ιδέα των καταλυτών 2 υποκαταστατών όπου ο ένας εκ των δύο υποκαταστατών ήταν μια φωσφίνη, PP₃, και ο δεύτερος ήταν μια βάση Schiff (L₂) και ως μεταλλικό τους κέντρο ήταν ο Fe(II). Προκειμένου να υπάρξει μια βάση σύγκρισης, κατασκευάστηκε το εν λόγω σύμπλοκο φέροντας ως κέντρο του το Ru, όπου και για πρώτη φορά παρατηρήθηκε πως το σύστημα μη ευγενούς μετάλλου είχε μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση από ότι το αντίστοιχο του ευγενούς (PP₃RuL₂: TONs>17.367 και PP₂FeL₂: TONs>29.372). Η καταλυτική διεργασία έλαβε χώρα στους 90°C με την μορφή ετερογενοποιημένου συστήματος καθώς οι βασικοί καταλύτες που αναφέρθηκαν και παραπάνω είναι ομογενείς, έγινε όμως χρήση ενός ετερογενούς συγκαταλύτη NH₂@SiO₂ θέτοντα έτσι την βάση για την διεύρυνση συστημάτων 2 υποκαταστατών όπου πετυχαίνουν αφυδρογόνωση HCOOH έχοντας υψηλή απόδοση, χρησιμοποιώντας μέταλλα που βρίσκονται σε αφθονία στην Γη [40].

Τέλος, η ερευνητική μας ομάδα το 2023 με τους Gkatzouras et al έδειξε ότι μέσω της ακινητοποίησης υποκαταστάτη ιμιδαζολίου πάνω σε νανοσωματίδια SiO_2 (Imidazole@ SiO_2 -IGOPS) σε διαλύτη ανθρακικό προπυλένιο, μεταλλικό κέντρο Fe(II) ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και προσθήκη PP_3 , στους 80°C επιφέρει $\text{TOF}=5.571\text{ h}^{-1}$ αφυδρογόνωσης συνολικά 9mL FA. Το εν λόγω σύστημα είχε συνολικά 3 χρήσεις (δηλαδή 2 ανακυκλώσεις) με τον ρυθμό παραγωγής να μειώνεται αισθητά στην 3^η χρήση, από 52 mL/min σε 6,7 mL/min. Ύστερα από περαιτέρω μελέτη, η μείωση της ικανότητας αφυδρογόνωσης του ετερογενούς καταλύτη αποδόθηκε σε δύο κύριες αιτίες: (1) Το καταλυτικό σύστημα τροφοδοτούνταν διαρκώς με ποσότητα FA, η οποία όμως περιείχε 2,5% H_2O , η παρουσία του οποίου επηρέαζε την απόδοση. Ακολούθησε μια σειρά διερευνητικών πειραμάτων κατά τα οποία προσθέτονταν διαρκώς στο σύστημα μικρές ποσότητες H_2O , επιβεβαιώνοντας την αρχική υπόθεση, καθώς η παραγωγή αερίων μειώθηκε με τα πρώτα 200μL H_2O και σταμάτησε εντελώς στον συνολικό όγκο 400μL H_2O , (2) Μέσα από την φασματοσκοπική μελέτη FTIR και Raman και από την σύγκριση του IGOPS με τα συστήματα IPS και Impyridine@ SiO_2 , έγινε αντιληπτό ότι υπήρχε διαρροή ιόντων Fe^{2+} μέσω της εξασθένησης του δεσμού C-O-C, γεγονός που δικαιολογεί πλήρως την μείωση της απόδοσης του συστήματος κατά την 3^η χρήση [63].

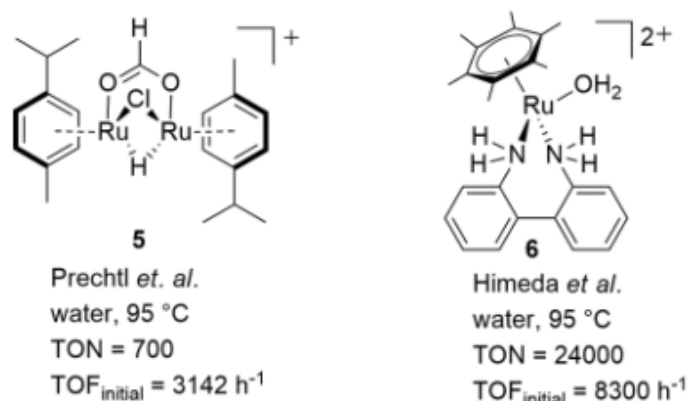


Εικόνα 28: Ετερογενείς καταλύτες Fe από Gkatzouras et al (A)IGOPS, (B)IPS, (C)Impyridine@ SiO_2 [63]

1.6.5 Συστήματα αφυδρογόνωσης φορμαλδεΰδης

Ανάλογα με την αφυδρογόνωση του υποστρώματος του μυρμηκικού οξέος, μπορεί να επιτευχθεί και η αφυδρογόνωση της φορμαλδεΰδης, ενός ακόμα πολλά υποσχόμενου LOHCs, ακολουθώντας παρόμοια ιδεολογία για την ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων. Οι πρώτοι που επιχείρησαν την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από υδατικό διάλυμα φορμαλδεΰδης ήταν οι Precht et al με την ανάπτυξη καταλυτών που

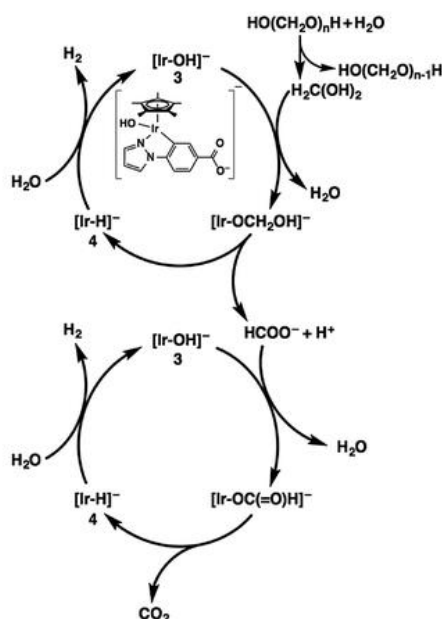
διέθεταν δύο μεταλλικά κέντρα Ru, $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ και $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})\}_2(\mu\text{-HCOO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]^+$, στους 95 °C [38] και αργότερα ακολούθησαν οι καταλύτες Ir(III) και Ru(II) με υποκαταστάτη $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$, όπου συγκεκριμένα ο Grutzmacher κατάφερε να μελετήσει το σύστημα Ru(II) έχοντας ως τελικές αποδόσεις $\text{TON}=1787$ και $\text{TOF}>20.000$, παρόλο που για την επίτευξη της αντίδρασης χρειάστηκαν ισχυρές αλκαλικές συνθήκες σε διάλυμα $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ [64]. Λίγο αργότερα οι Himeda et al ανέφεραν ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο Ru-arene με σκοπό την αφυδρογόνωση του υδατικού διαλύματος της φορμαλδεΐδης χωρίς την προσθήκη πρόσθετων, έχοντας ως αποτέλεσμα συνολικά TON γύρω στις 24.000. Όλα αυτά αποτέλεσαν την απαρχή αλλά και την απόδειξη ότι εκτός από την παραγωγή H_2 από HCOOH αντίστοιχα μπορεί να υφίσταται και η παραγωγή από κάποιο άλλο υπόστρωμα, αρκετά ενεργειακά υποσχόμενο, έχοντας ως βασική προϋπόθεση την ανάπτυξη σωστών συστημάτων με κατάλληλες συνθήκες [65].



Εικόνα 29: Οι πρώτοι καταλύτες αφυδρογόνωσης του υποστρώματος HCHO [65],[38]

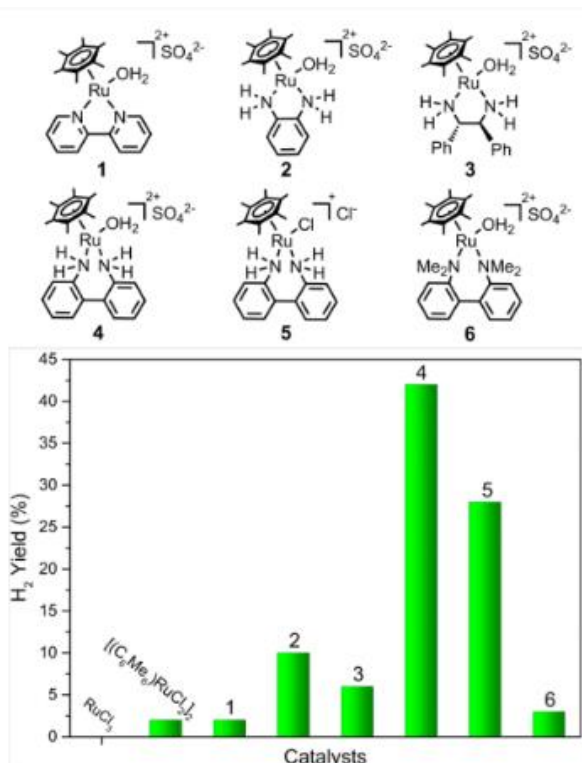
Αφού προηγουμένως είχαν τεθεί οι βάσεις για τον σχηματισμό τέτοιου είδους καταλυτικών συστημάτων, το 2014 συντέθηκε από τους Suenobu et al ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο Ir, $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(4\text{-(1H-pyrazol-1-yl)benzoic acid}(\text{H}_2\text{O}))_2\text{SO}_4]$, με σκοπό την αφυδρογόνωση της παραφορμαλδεΐδης σε νερό όπου όπως έχει ήδη αναφερθεί η παραφορμαλδεΐδη είναι πολυμερές της φορμαλδεΐδης και σχηματίζεται σταδιακά από τα υδατικά της διαλύματα. Ο καταλυτικός κύκλος του συστήματος απαρτίζεται από την αναγωγή του συμπλόκου από την παραφορμαλδεΐδη σε βασικές συνθήκες για την παραγωγή FA και τον σχηματισμό του υδριδο-συμπλόκου, το οποίο αντιδρά με πρωτόνια και παράγει H_2 , ενώ αργότερα το FA διασπάται περαιτέρω σε H_2

και CO₂, οπότε συνολικά η αναλογία των παραγόμενων αερίων είναι 2:1 (Εικόνα 30). Υπό ατμόσφαιρα N₂ σε pH 11 ο αριθμός των TON βάση του καταλύτη Ir (5μM) σε 14 h λειτουργίας και θερμοκρασία 298K άγγιξε τα 21. Στην ίδια τιμή παρέμεινε και όταν η συγκέντρωσή του διπλασιάστηκε ενώ αύξηση στα 51 σημειώθηκε μόνο στην θερμοκρασία των 333K [66].



Εικόνα 30: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης HCHO από το σύστημα Ir από Fukuzumi et al [66]

Καθώς το συγκεκριμένο πεδίο αναπτυσσόταν ταχύτατα, λίγα χρόνια αργότερα οι Wang et al προσπάθησαν να δημιουργήσουν ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο Ru το οποίο θα έχει υψηλές αποδόσεις στην παραγωγή H₂ από υδατικό διάλυμα φορμαλδεΐδης, σε ήπιες συνθήκες χωρίς παρουσία πρόσθετων. Στην προσπάθειά τους αυτή διερεύνησαν διάφορους υποκαταστάτες προς σχηματισμό καταλυτικού συμπλόκου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 31, με τον καλύτερο αποδοτικά να είναι ο καταλύτης 4, υπογραμμίζοντας την σημασία ύπαρξης N-H ομάδων στο καταλυτικό σύστημα [65].

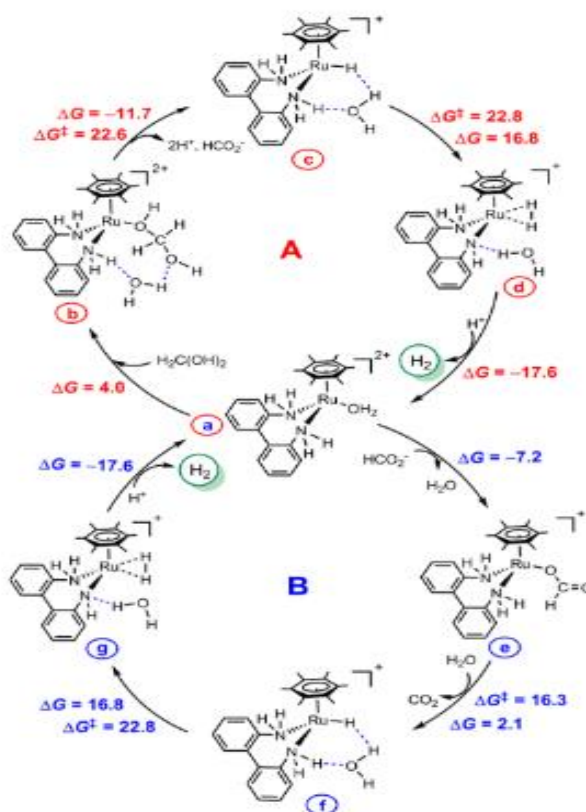


Εικόνα 31: Καταλύτες των Wang et al με τις ανάλογες καταλυτικές τους αποδόσεις.

Συνθήκες αντίδρασης: φορμαλδεϋδη (0.5mmol), καταλύτης Ru (10μmol), 5mL H₂O, 50 °C, 7h λειτουργίας [65].

Με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση της πορείας της αντίδρασης, έγινε αναλυτική καταγραφή της αφυδρογόνωσης κατά την οποία παρατηρήθηκε ότι παρουσία του καταλύτη 4 υπήρξε αυξημένος ρυθμός παραγωγής H₂ που οφειλόταν στην αναλογία μυρμηκικού οξέος/μυρμηκικού ανιόντος που προέρχεται από την μεθανοδιόλη, ενώ μετά από 1h λειτουργίας, η απόδοση έφτασε στα υψηλότερα επίπεδα (49%). Ύστερα, ακολούθησε η διάσπαση του μυρμηκικού οξέος, όπως επιβεβαιώνει και η αύξηση της απόδοσης στο 95% στις 7h λειτουργίας όπου είχαμε και την υψηλότερη δραστηριότητα του καταλύτη. Όλα τα παραπάνω επαληθεύτηκαν με χρωματογραφία GC σύμφωνα πάντα με τους συγγραφείς. Τα αποτελέσματα όλα δείχνουν ότι η αφυδρογόνωση της HCHO συμβαίνει κατά βάση σε 2 στάδια, σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο της Εικόνας 31, δηλαδή στο 1^ο στάδιο η παραγωγή του αερίου προέρχεται από την μετατροπή της μεθανοδιόλης σε HCOOH και πρόκειται για παραγωγή καθαρού H₂, ενώ στο 2^ο στάδιο είναι αποτέλεσμα FADH με την αναλογία H₂:CO₂ να είναι 1:1. Η μελέτη του pH αντίστοιχα φανέρωσε την ίδια πορεία, η οποία διεξάγεται στα όρια 7-2 με την παραγωγή από το μυρμηκικό οξύ να ξεκινά σε pH<5. Τέλος αξίζει να σημειωθεί

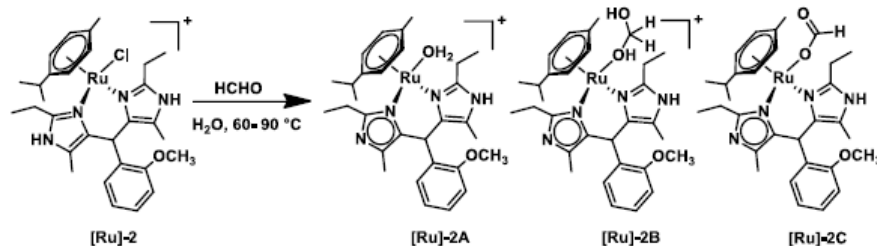
ότι το εν λόγω σύστημα είχε $\text{TOF}=8.300 \text{ h}^{-1}$ χωρίς να υπάρξει η παραμικρή ανίχνευση CO [65].



Εικόνα 32: Καταλυτικός κύκλος όπως μελετήθηκε από τους Wang et al[65]

Σε πιο πρόσφατες μελέτες για την δημιουργία τέτοιων συστημάτων, αναπτύχθηκαν αποδοτικά συστήματα arene-Ru(II) που έφεραν υποκαταστάτες ιμιδαζολίου με βάσεις μεθυλο-ομάδων για να πετύχουν την παραγωγή H_2 από φορμαλδεΰδη και παραφορμαλδεΰδη σε νερό. Σημαντικό ρόλο στην επίτευξη των αποδόσεών τους ($\text{TON}=20.108$ και $\text{TOF}=4.045\text{h}^{-1}$) έπαιξε η επιλογή του υποκαταστάτη όπου όπως έδειξαν μετρήσεις NMR, είχαν την δυνατότητα να σχηματίζουν ενδιάμεσα είδη σημαντικά για την πορεία της αντίδρασης όπως για παράδειγμα Ru-νερό, Ru-μεθανοδιόλη, Ru-μυρμηκικού ανιόντος ή Ru-υδριδίου που συμμετείχαν στην αφυδρογόνωση του υποστρώματος και επομένως να παράξουν σημαντικές πληροφορίες για την μηχανιστική πορεία του κύκλου. Για παράδειγμα, ο αρχικός καταλύτης (Ru-2) θερμάνθηκε μαζί με νερό σε θερμοκρασία 50°C για 5min με αποτέλεσμα να σχηματισθεί το ενδιάμεσο Ru-νερό (Ru-2A). Στην συνέχεια, το μείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και προστέθηκε φορμαλδεΰδη (2mmol) έχοντας ως απόρροια τον σχηματισμό του 2^{ου} ενδιάμεσου, Ru-μεθανοδιόλη (Ru-2B), ενώ η

αλλαγή του χρώματος από καφέ σε κόκκινο-πορτοκαλί έγινε αισθητή. Παρόλα αυτά, από ανάλυση φασματοσκοπίας μάζας μετά από σύντομο χρονικό διάστημα, το συγκεκριμένο ενδιάμεσο δεν εντοπίστηκε καθώς την θέση του φαίνεται να είχε πάρει ο σχηματισμός του Ru-μυρμηκικού ανιόντος (Ru-2C) το οποίο είναι υπεύθυνο για την απελευθέρωση μορίου H_2 . Για τον λόγο αυτό, το σύμπλοκο Ru-2B χαρακτηρίζεται ως το ενδιάμεσο που καθορίζει τον ρυθμό παραγωγής αερίων του συστήματος [39].

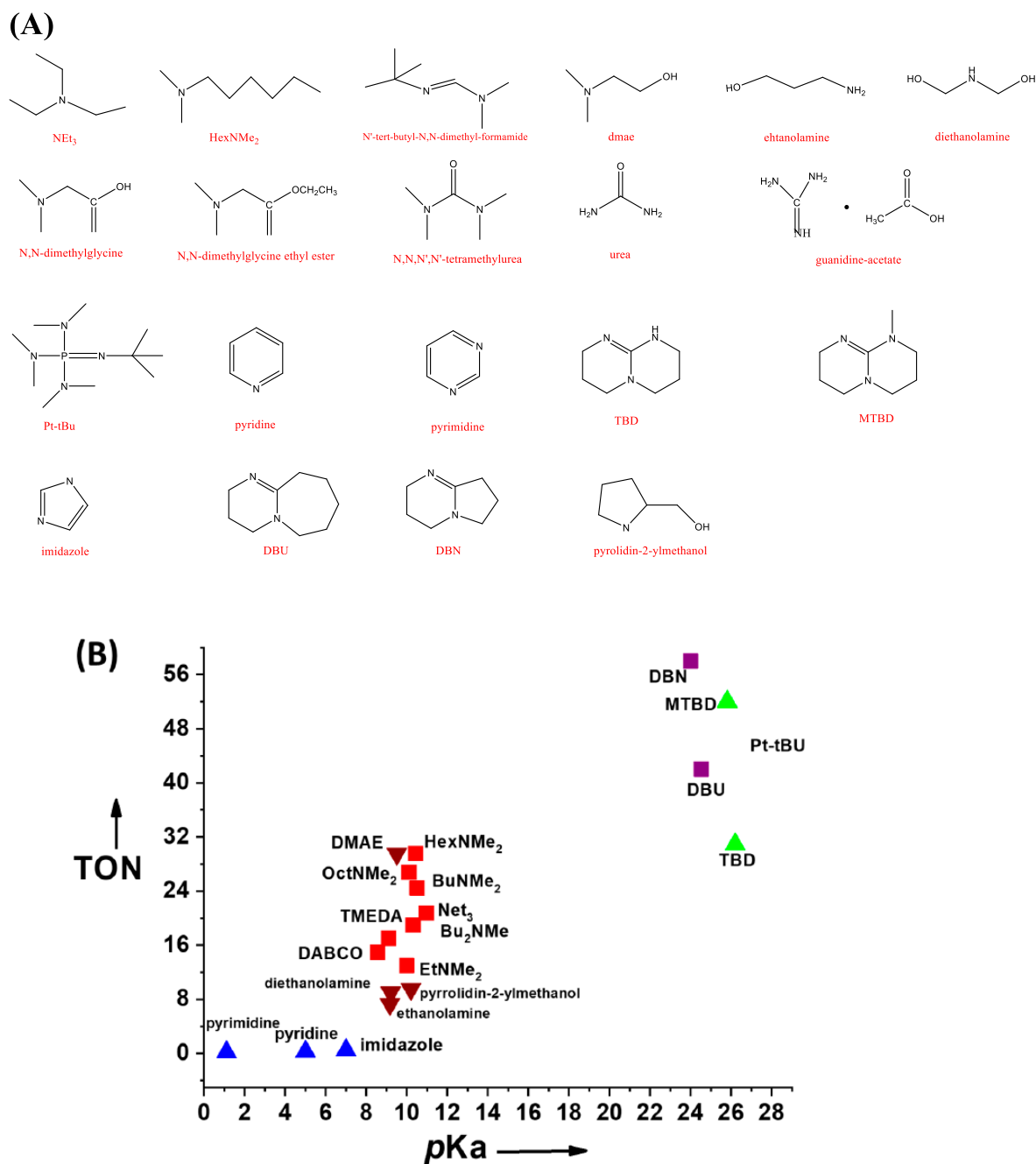


Εικόνα 33: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του καταλύτη Ru-2 και των ενδιάμεσων [39]

Αν και η ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή H_2 από $HCHO$ είναι σχετικά δύσκολη να ανθίσει καθώς οι συνθήκες της αντίδρασης απαιτούν ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον, γεγονός που μειώνει την δραστηριότητα του καταλύτη σε περιβάλλον φορμαλδεΰδης, οι Zhang et al την φετινή χρονιά, το 2024, προσπάθησαν να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα των ομογενών και των ετερογενών συστημάτων και έτσι ακινητοποίησαν το σύμπλοκο $Ru(p\text{-cymene})Cl_2$, που είχε προηγουμένως μελετηθεί από τους Pechtl et al και κατάφεραν να πετύχουν υψηλές αποδόσεις, πάνω σε ομοιοπολικό πλαίσιο τριαζίνης CTF (Covalently Triazine Framework). Η ανάλυση XPS έδειξε ότι ο καταλύτης που αποτελείται από Ru, Cl, N και C κατάφερε να αγκιστρωθεί με την ανάπτυξη δεσμού στο N άκρο της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης. Η δραστηριότητα του ετερογενούς συμπλόκου επαληθεύτηκε κατά την καταλυτική αντίδραση, με τις συνολικές τιμές των TOF να φτάνουν τα 1.650 h^{-1} στους $90\text{ }^\circ\text{C}$. Η καταλυτική παραγωγή H_2 από φορμαλδεΰδη σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερης σημασίας και τα αποτελέσματά της μπορούν να εφαρμοστούν στην βιομηχανία για χρήση τους κατά την μεταστροφή στην καθαρή ενέργεια [67].

1.7 Αποπρωτονίωση μυρμηκικού οξέος

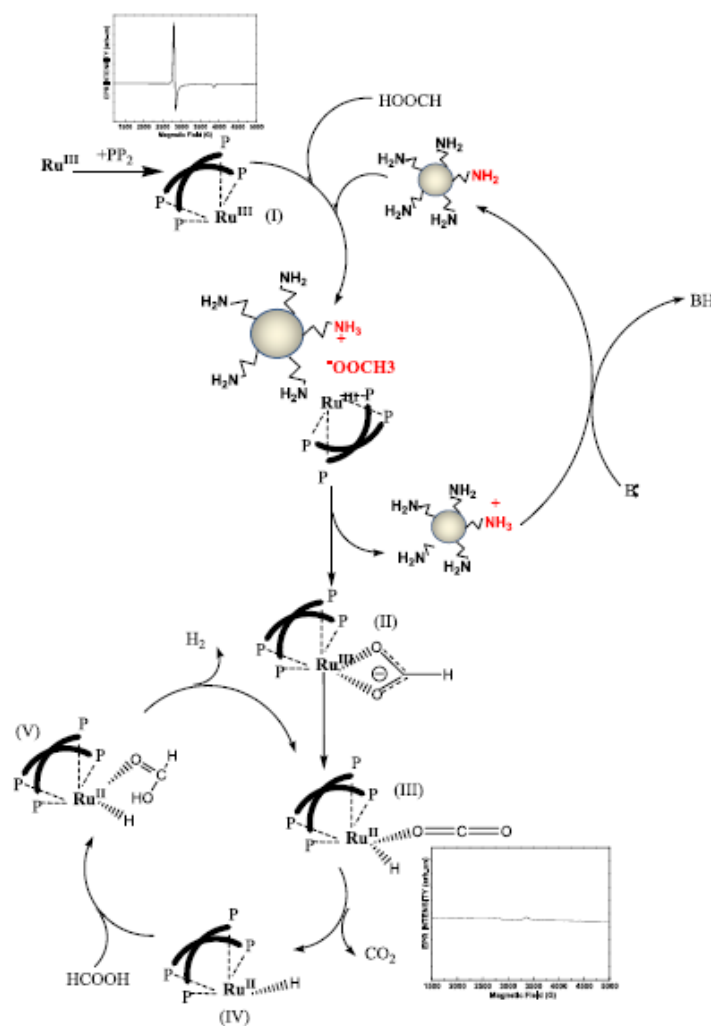
Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.4.1, ως καθοριστικό στάδιο στον κύκλο FADH είναι ο σχηματισμός του HCOO^- μέσω της αποπρωτονίωσης του FA, έτσι ώστε μέσω ένταξης να δημιουργηθεί το σύμπλοκο μεταλλικού υδριδίου που ουσιαστικά είναι και αυτό που θα συμμετέχει στην καταλυτική διεργασία. Υπό αυτή την έννοια, είναι άκρως σημαντικό το ανιόν του μυρμηκικού οξέος να είναι πάντα διαθέσιμο και έτσι ο καταλυτικός κύκλος να συνεχίζεται εσαεί έχοντας μια ικανοποιητική καταλυτική απόδοση. Για τον λόγο αυτό, υπάρχουν συστήματα τα οποία βοηθούν στην αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος και λειτουργούν ως πρόσθετα στην καταλυτική διεργασία όπως για παράδειγμα το μυρμηκικό νάτριο (HCOONa -Sodium Formate) το οποίο σε μικρές ποσότητες είναι ωφέλιμο και προωθεί τον σχηματισμό του HCOO^- , σε υψηλές συγκεντρώσεις όμως οδηγεί την αντίδραση στον σχηματισμό διττανθρακικών ανιόντων ως παραπροϊόν της, η παρουσία των οποίων είναι επιζήμια για την αφυδρογόνωση. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως, η ανιονική μορφή των υποκαταστατών μπορεί να λειτουργήσει ως βάση στο εσωτερικό σύστημα και έτσι να μην χρειαστεί επιπλέον προσθήκη μορίων που συνδράμουν στην καταλυτική αντίδραση. Σε αυτά τα συστήματα το στάδιο κλειδί είναι ο ιονισμός του υποκαταστάτη που επηρεάζεται από το pH του διαλύματος, με τον Fukuzumi να έχει διεξαγάγει εξονυχιστική έρευνα στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων που ρυθμίζουν το pH. Στην προσπάθεια για διαφορετική προσέγγιση του ζητήματος της ενεργοποίησης του FA διερευνήθηκε η χρήση οργανικών βάσεων ως πρόσθετα ή ακόμη και ως διαλύτες (Εικόνα 34 Α). Την αρχή της έρευνας αυτής επιμελήθηκαν οι Boddien et al όπου διερεύνησαν την επιρροή που είχαν διάφορες οργανικές βάσεις στην καταλυτική απόδοση ενός καταλύτη Ru. Μεταξύ αυτών των βάσεων δοκιμάστηκαν διάφορες αμίνες, πυριδίνες και η ουρία ως πρόσθετα με το καλύτερο καταλυτικό αποτέλεσμα να εντοπίζεται σε τριτοταγείς αλκυλαμίνες όπως η τριαιθυλαμίνη. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα αποτελέσματα θεωρήθηκε ότι η χρήση των αμινών ως πρόσθετα «θυσιάζεται», καθώς για κάθε 1 μόριο FA που θα αποπρωτονιωθεί και θα ενσωματωθεί στον καταλυτικό κύκλο απαιτείται 1 μόριο αμίνης ενώ ταυτόχρονα η χημική τους σταθερότητα είναι αμφίβολη, ειδικά όταν το καταλυτικό σύστημα βρίσκεται υπό διαρκή λειτουργία [68].



Εικόνα 34: (A) Οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν ως συγκαταλύτες στην προσπάθεια αποπρωτονίωσης FA, (B) Διάγραμμα συσχέτισης pKa και συνολικών TON που πέτυχαν τα παραπάνω συστήματα [68]

Στηριζόμενη στην έρευνα αυτή η ερευνητική μας ομάδα το 2018 με τους Solakidou et al ανέπτυξε ένα ετερογενές σύστημα όπου άμινο άκρα ακινητοποιήθηκαν πάνω σε μήτρα SiO₂ (NH₂@SiO₂) και χρησιμοποιήθηκε ως συγκαταλύτης στο ομογενές σύστημα Ru/PP₃ έχοντας ως υπόστρωμα το FA. Το σύστημα αυτό φαίνεται να αύξησε κατά 700% τον αριθμό των TON, όταν αυτός συγκρίνεται με το απλό ομογενές του

σύστημα, ενώ παράλληλα με την θερμοδυναμική ανάλυση αποκαλύφθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε από 49kJ/mol σε 28kJ/mol. Αποδείχθηκε, λοιπόν, ότι το $\text{NH}_2@\text{SiO}_2$ δρα αφενός διατηρώντας την ιδιότητα του συγκαταλύτη βοηθώντας στην αποπρωτονίωση του FA προς σχηματισμό HCOO^- , αλλά αφετέρου συνδράμει στον σχηματισμό των ειδών Ru^{II} -hydrate προωθώντας την κατανάλωση του παραπάνω ανιόντος με βάση τον καταλυτικό κύκλο που φαίνεται στην Εικόνα 35. Το σπουδαίο της παραπάνω έρευνας είναι ότι το συγκεκριμένο υλικό μπορούσε να χρησιμοποιηθεί 4 φορές με λιγότερο από 5% μείωση της συγκαταλυτικής του απόδοσης ύστερα από κάθε χρήση, εντάσσοντας για πρώτη φορά βιβλιογραφικά ένα ετερογενές συγκαταλυτικό σύστημα που είναι αρκετά αποδοτικό, με χαμηλό κόστος και εύκολο στον χειρισμό που μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα τις μεγάλες ποσότητες βάσεων που χρησιμοποιούνται προκειμένου να είναι αποδοτικά τα καταλυτικά συστήματα [69].



Εικόνα 35: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος του συστήματος $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3/\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$ [69]

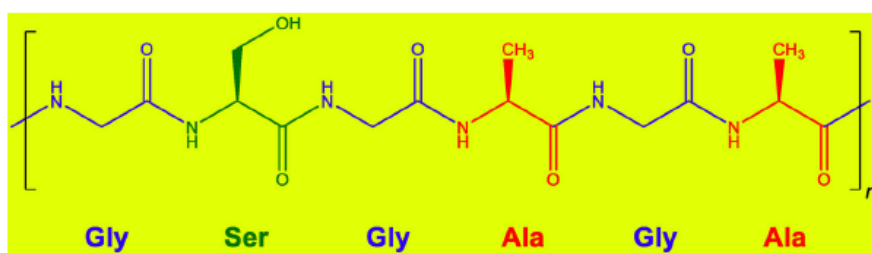
1.8 Το μετάξι (Silk fibroin-SF)

Προκειμένου να υπάρξει μία συνοχή με τα πειραματικά δεδομένα της συγκεκριμένης διατριβής κρίθηκε σκόπιμο αλλά και αναγκαίο να αναφερθούν κάποιες πληροφορίες για το υλικό που χρησιμοποιείται. Με αυτόν τον τρόπο θα υποστηριχθούν και κάποια δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά την πειραματική μελέτη.

Το μετάξι που προέρχεται από μεταξοσκώληκα, και πιο συγκεκριμένα από τον μεταξοσκώληκα *Bombyx mori*, είναι το πλέον εκτεταμένο παραγόμενο είδος μεταξιού το οποίο χρησιμοποιείται στην τομέα της κλωστοϋφαντουργίας για πάνω από 5000 χρόνια [70]. Σύμφωνα με τον C.L. Graig, ως μετάξι ορίζεται « οι ινώδες πρωτεΐνες που περιέχουν επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες αμινοξέων που αποθηκεύονται στον μεταξοσκώληκα ως υγρό και στην συνέχεια διαμορφώνονται σε ίνες κατά την έκκριση» [71]. Το κουκούλι του μεταξοσκώληκα αποτελείται από δύο είδη δομικών πρωτεϊνών που περιλαμβάνουν την εσωτερική κρυσταλλική φύση του ινώδους πυρήνα και την εξωτερική κολλώδη άμορφη σερίσινη, η οποία τις περισσότερες φορές αφαιρείται με την διαδικασία της αποκομμίσωσης (degumming) και για αυτό τον λόγο με τον όρο μετάξι αναφερόμαστε εσφαλμένα μόνο στον κεντρικό του πυρήνα, δηλαδή στο ινώδες. Το ινώδες του μεταξιού διαθέτει μεγάλο μοριακό βάρος (200-300 kDa ή και περισσότερο) με επαναλαμβανόμενα υδρόφοβα τμήματα το οποία διακόπτονται από πιο μικρά υδρόφιλα. Οι υδρόφοβες ομάδες συνδέονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα να δημιουργήσουν ένα πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους [70].

Ειδικότερα, η ινώδης πρωτεΐνη αποτελείται από ένα βαρύ (~370kDa) και ένα ελαφρύ (~26kDa) τμήμα αλυσίδας διαφορετικής αμφιφιλικότητας, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ένα και μόνο δισουλφιδικό δεσμό. Τα βασικά επαναλαμβανόμενα τμήματα αποτελούνται από γλυκίνη (Gly-45%), αλανίνη (Ala-30%) και από σερίνη (Ser-12%) με μία εκτιμώμενη αναλογία 3:2:1. Η βασική δομή αποτελείται από την αλληλουχία [Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser]_n, με τις αντίστοιχες πλευρικές ομάδες H, CH₃, H, CH₃, H και CH₂OH (Εικόνα 36) [72]. Εκτός όμως από τα δύο βασικά είδη αλυσίδων που αναφέρθηκαν, το ινώδες μπορεί να περιλαμβάνει και ένα ακόμα είδος γλυκοπρωτεΐνης, την P25 (25kDa) η οποία είναι συνδεδεμένη ομοιοπολικά με τις παραπάνω αλυσίδες. Η P25 φαίνεται πως ως κύριο σκοπό έχει την συνδρομή στην έκκριση και μεταφορά των βαρέων αλυσίδων του ινώδους ενώ παράλληλα διαδραματίζει και σημαντικό ρόλο στην διατήρηση της σταθερότητας της δομής. Η υψηλή περιεκτικότητα του ινώδους σε Gly του προσφέρει μεγαλύτερη μεταβλητότητα σε σχέση με την πλειοψηφία των

περισσότερων πρωτεϊνών. Τα περισσότερα μεταξωτά είδη, συμπεριλαμβανομένου και του *B.mori* είναι πολυμορφικά, ιδιαιτερότητα η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στην δευτεροταγή δομή του ανάλογα με το περιβάλλον της πρωτεΐνης. Το μεγάλο ποσοστό Gly λοιπόν, στο ινώδες δίνει την δυνατότητα ποικίλων διαμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε εύκολη μετάβαση από μία υδατοδιαλυτή μορφή σε ένα μη υδατοδιαλυτό β-φύλλο [70].



Εικόνα 36: Χημική δομή του ινώδους [70]

Το μετάξι είναι σχετικά φθηνό και εμπορικά διαθέσιμο, λόγοι οι οποίοι το καθιστούν ως ένα από τα επικρατέστερα υλικά για να χρησιμοποιηθεί στις παραδοσιακές κλωστοϋφαντουργικές τεχνικές, στα χειρουργικά ράμματα και σε πολλές ακόμα εφαρμογές. Ειδικότερα, το ινώδες του μεταξιού διαθέτει πολλά ελκυστικά και συνάμα σημαντικά χαρακτηριστικά τα οποία αναδεικνύουν και την χρησιμότητά του ως μήτρα για την σταθεροποίηση ενζύμων όπως οι μηχανικές του ιδιότητες, η εξαιρετική βιοσυμβατότητα, η υψηλή μικροβιακή αντοχή, η βιοαποικοδομησιμότητα και η σταθερότητά του, η οποία αφενός οφείλεται στο εκτεταμένο δίκτυο διασταυρούμενων δεσμών υδρογόνου αφετέρου στο συμπολυμερές με την συμπαγή δομή που προέρχεται από τα μεγάλα υδρόφοβα τμήματα της αλυσίδας και από τις μικρές υδρόφοβες περιοχές [73].

Χημικής ιδιότητες

Λόγω του ότι το μετάξι είναι μια πρωτεϊνική ίνα που αποτελείται από διάφορα αμινοξέα, οι ιδιότητές του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες των δραστικών ομάδων αλλά και με το μέγεθος των αλυσίδων. Τα αμινοξέα διαθέτουν τόσο όξινες θέσεις (COO^-) όσο και βασικές θέσεις (NH_3^+), δρώντας έτσι ως διπολικό ιόν. Το μετάξι φαίνεται να έχει καλή αντοχή στα οξέα, αλλά παρουσία θερμών πυκνών οξέων σπάνε οι πεπτιδικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων των αμινοξέων με αποτέλεσμα την καταστροφή της ίνας. Επιπλέον, δεδομένου ότι το μεταξωτό ινώδες περιέχει αμινοξέα με ουδέτερες, όξινες και βασικές πλευρικές ομάδες, οποιαδήποτε χρωστική μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την βαφή του με τις προτιμότερες να είναι οι όξινες βαφές όταν μέλημα είναι η διατήρηση της λάμψης του [74].

Μηχανικές ιδιότητες

1.Ελαστικότητα και ρεολογία

Το μετάξι είναι ισχυρή ίνα σε σχέση με τις συνθετικές ίνες όπως είναι το νάιλον ή οι πολυεστέρες. Πρόκειται για την μοναδική φυσική ίνα που βρίσκεται σε μορφή νήματος και διαθέτει καλή αντοχή και μακρά διάρκεια ζωής, ιδιότητα η οποία οφείλεται στο πολύ κρυσταλλικό πολυμερές και στα βήτα πολυμερή του. Ρεολογικά οι μεταξωτές ίνες εμφανίζουν καλή ανθεκτικότητα στον πρωτογενή και δευτερογενή ερπυσμό, με χαμηλή ικανότητα επιμήκυνσης. Στο σύνολό τους όμως οι μεταξωτές ίνες έχουν εξαιρετικά καλή ελαστική αποκατάσταση εννοώντας ότι εμφανίζει ανθεκτικότητα σε δυνάμεις που του ασκούνται χωρίς να χάνει την δομή ή την όψη του [74].

2.Υγρασία

Το μετάξι είναι μία υγροσκοπική κλωστοϋφαντουργική ίνα γεγονός που του επιτρέπει με την μορφή ακατέργαστου μεταξιού να απορροφά υγρασία ίση με το 11% του βάρους του, ποσοστό το οποίο μειώνεται στο 9% ύστερα από το degumming λόγω της απομάκρυνσης μεγάλου μέρους της σερίσινης. Το ποσοστό απορρόφησης υγρασίας από το μετάξι μπορεί να διαφοροποιηθεί ανάλογα με το αν συμβαίνει στο εξωτερικό ή εσωτερικό του τμήμα, καθώς το εξωτερικό και το μεσαίο στρώμα του μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με το εσωτερικό. Γενικώς οι μεταξωτές ίνες μπορούν να απορροφήσουν υγρασία από τον αέρα έως 30% τους βάρους τους χωρίς να φαίνεται η διαφορά [74].

Θερμικές ιδιότητες:

Ο μοριακός προσανατολισμός του μεταξωτού ινώδους συνδράμει στην θερμική σταθερότητα της ίνας. Κυρίως, οι άμορφες περιοχές του παίζουν καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά του όταν αυτό βρίσκεται υπό θερμικές συνθήκες. Όταν η μεταξωτή ίνα υποβάλλεται σε θερμικές κατεργασίες δεν παρατηρούνται αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του αλλά οι άμορφες περιοχές του προσανατολίζονται έντονα. Το μετάξι είναι θερμικά σταθερό σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C και είναι καλός μονωτής θερμότητας. Επιπλέον, οι μεταξωτές ίνες είναι μονωτές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ως αποτέλεσμα, κατά την τριβή δημιουργούνται θετικά στατικά

ηλεκτρικά φορτία. Η ιδιότητά του ως μονωτή σε συνδυασμό με την ικανότητά του να απορροφά υγρασία συνδράμουν στο να διαχέονται αποτελεσματικά καθ' όλο το μήκος του τα στατικά φορτία. Εν αντιθέσει σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας τα στατικά φορτία δεν διαχέονται δημιουργώντας προβλήματα [74].

1.8.1 Η σερισίνη

Η σερισίνη είναι ένα φυσικό πολυμερές που λειτουργεί ως μορφή κόλλας ενώνοντας τα δύο τμήματα του ινώδους για τον τελικό σχηματισμό του μεταξωτού νήματος. Το μόριο της σερισίνης είναι εξαιρετικά υδρόφιλο, αποτελείται από 18 αμινοξέα και το μοριακό του βάρος κυμαίνεται από 20-400kDa. Οι πολικές ομάδες (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και αμινομάδες) των πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων μαζί με την οργανική τους σύνθεση, την διαλυτότητα και την δομική τους οργάνωση επιτρέπουν και βοηθούν τον συμπολυμερισμό και τον συνδυασμό του με άλλα πολυμερή, τα οποία μαζί προσφέρουν μοναδικές ιδιότητες στην σερισίνη και έτσι δρα ως αντιοξειδωτικό, ως ενυδατικός παράγοντας και παράλληλα διαθέτει αντιβακτηριακή και αντιμικροβιακή προστασία καθώς και προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία [75].

1.8.1.1 Σύνθεση και μορφολογία σερισίνης

Η σερισίνη παράγεται από τον χειλικό αδένα το *B.mori*, ένα όργανο σε μορφή σωλήνα που εκτείνεται πλευρικά προς την πεπτική οδό ξεκινώντας από το χειλικό τμήμα προς την ουραία περιοχή. Η σερισίνη, όπως αναφέρθηκε ανήκει στην οικογένεια των πρωτεϊνών που δρουν με την μορφή της κόλλας με σκοπό να διατηρήσουν στον πρωτεϊνικό πυρήνα το ινώδες του μεταξιού. Παρουσία αυτής, οι ίνες του μεταξιού είναι σκληρές και ανθεκτικές και όταν αυτή αφαιρείται με την διαδικασία του degumming, διαδικασία που αναλύεται παρακάτω, οι ίνες του μεταξιού γίνονται μαλακές, λείες και στιλπνές. Δομικά, η σερισίνη είναι μια σφαιρική πρωτεΐνη που αποτελείται από τυχαία μορφή σπείρας β-φύλλων ενώ η απορρόφηση της υγρασίας και ο παράγοντας της θερμοκρασίας μπορούν να οδηγήσουν σε τυχόν μεταβολές αυτής. Σε θερμοκρασίες 50-60 °C ή υψηλότερες η σερισίνη γίνεται διαλυτή ενώ σε χαμηλότερες η διαλυτότητα μειώνεται και η δομή της τυχαίας σπείρας μετατρέπεται σε β-φύλλα [75].

Στο μεταξωτό νήμα, η σερισίνη σχηματίζει 3 στρώματα γύρω από το μεταξωτό ινώδες: **(1) την εξωτερική στοιβάδα, (2) την μεσαία στοιβάδα, και την (3) την εσωτερική στοιβάδα** και τα κριτήρια διαχωρισμού τους είναι η υδατοδιαλυτότητα της κάθε

στοιβάδας σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασιών, πίεσης και τιμές pH. Η εξωτερική στοιβάδα είναι εύκολα υδατοδιαλυτή σε νερό υπό βρασμό ενώ η εσωτερική στοιβάδα που είναι και η μοναδική στοιβάδα που είναι πιο κοντά στο μεταξωτό ινώδες μπορεί να διαλυθεί σε νερό σε θερμοκρασία 120 °C με την προσθήκη Na_2CO_3 που χρησιμοποιείται για να ρυθμίσει το pH προς την αλκαλική περιοχή. Η εσωτερική, η μεσαία και η εξωτερική στοιβάδα αποτελούν το 15%, 10,5% και 4,5% του συνολικού μεταξωτού ινώδους αντίστοιχα και διαφέρουν αναμφισβήτητα εκτός από την διαλυτότητάς του στο νερό και ως προς την σύνθεση των αμινοξέων τους [76]. Όσο αφορά την σύνθεση των αμινοξέων της κάθε στοιβάδας αξίζει να σημειωθεί ότι η ενδιάμεση και η εξωτερική αποτελούνται από τα ίδια αμινοξέα, σερίνη, θρεονίνη, γλυκίνη και ασπαρτικό οξύ ενώ παράλληλα εντοπίζεται και μεγάλο ποσοστό αζώτου [75], ενώ η εσωτερική στοιβάδα όσο πιο κοντά και πιο ισχυρά συνδεδεμένη είναι με τον εσωτερικό πυρήνα του ινώδους τόσο πιο παρόμοια σύνθεση αμινοξέων έχει με το νήμα του μεταξιού [76].

1.8.1.2 Ιδιότητες μορίου σερισίνης

Οι πιο σημαντικές βιολογικές ιδιότητες της σερισίνης εστιάζουν στην βιοσυμβατότητά της, στις αντιφλεγμονώδεις, αντιβακτηριακές και αντιοξειδωτικές της ικανότητες καθώς και στην προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Βιοσυμβατότητα:

Η βιοσυμβατότητα της σερισίνης έχει μελετηθεί και έχει αποδειχθεί σε ευρεία κλίμακα καθώς το συγκεκριμένο πρωτεϊνικό είδος είναι ανοσολογικά αδρανές. Η ύπαρξη της σερισίνης στο μετάξι δεν προάγει την κυτταροτοξικότητα αποδεικνύοντας ότι δεν αποτελεί κίνδυνο για την ασφάλεια των κυττάρων και δεν πυροδοτεί αντίστοιχες ανοσολογικές αντιδράσεις. Οι παραπάνω ιδιότητες αποδείχθηκαν και πειραματικά από έρευνες των Gil et al. όπου και διαπιστώθηκε ότι η παρουσία της πρωτεΐνης της σερισίνης στο μεταξωτό ινώδες δεν προκαλεί ενεργοποίηση των μακροφάγων, ενώ ταυτόχρονα μελέτες που έγιναν από τους Chlapanidas et al. στην προσπάθεια κατανόησης της δραστηριότητας της σερισίνης όπου επιλέχθηκαν νήματα από διαφορετικά στελέχη μεταξοσκώληκα, απέδειξαν ότι η σερισίνη συνδράμει στην μείωση της *in vitro* έκκρισης της ιντερφερόνης γ , ενός βιολογικού δείκτη που έχει

κατονομαστεί ως υπαίτιος για έναν αριθμό διαφορετικών παθολογικών καταστάσεων [77].

Αντιβακτηριακές και αντιοξειδωτικές ικανότητες:

Ένα υλικό χαρακτηρίζεται πως έχει αντιβακτηριακή δράση όταν κατέχει την ικανότητα να καταστέλλει την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των βακτηρίων. Η σύνδεση της σερισίνης με την αντιβακτηριακή της δράση οφείλεται στην παρουσία κυστεΐνης στο μόριό της, ενός μη φορτισμένου αμινοξέος το οποίο φέρει σουλφυδρο-ομάδες. Οι σουλφυδρο-ομάδες με την σειρά τους, μπορούν να αναπτύξουν ασθενείς δεσμούς υδρογόνου με το οξυγόνο ή το άζωτο, οδηγώντας στην δημιουργία μίας εξαιρετικά δραστικής ένωσης που επηρεάζει διάφορες ενζυμικές αντιδράσεις και μεταβολικές λειτουργίες των μικροοργανισμών. Η συγκεκριμένη της δράση έχει αποδειχθεί έναντι των θετικών και αρνητικών Gram βακτηρίων καθώς σύμφωνα με τους Amar και KumarVootla, η σερισίνη δρα ενάντια στα *E.coli*, *Staphilococcus aureus* και παράλληλα ενάντια στους μύκητες *Candida albicans* και *Aspergillus flavus*. Σε παράλληλες έρευνες, οι Jassim και Al-Saree διαπίστωσαν ότι η παρουσία σερισίνης σε συγκεντρώσεις 10-20 mg/ml είχε ανασταλτική δράση στην ανάπτυξη των *E.coli*, *Streptococcus pneumoniae* και *Pseudomonas aeruginosa* [77].

Λαμβάνοντας υπόψιν την αντιβακτηριακή δράση της σερισίνης, το συγκεκριμένο πρωτεϊνικό μόριο ελέγχθηκε και ως προς τις αντιοξειδωτικές του ικανότητες. Τα δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species-ROS) σχηματίζονται κατά την διάρκεια του φυσιολογικού κυτταρικού μεταβολισμού, αλλά καθίστανται επικίνδυνα και τοξικά για την υγεία του οργανισμού όταν υπάρξουν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τόσο οι ελεύθερες ρίζες όσο και τα ROS είναι ασταθείς και αντιδρούν εύκολα με άλλες ομάδες ή ουσίες στο σώμα προκαλώντας τραυματισμούς των ιστών και των κυττάρων που ευθύνονται για πολλές ασθένειες, όπως καρκίνο, κίρρωση κλπ. Η σερισίνη είναι γνωστή για τις αντιοξειδωτικές της ικανότητες οι οποίες απορρέουν από την ιδιότητά της να απορροφά τα ROS και από την ανασταλτική της δράση ενάντια στην υπεροξείδωση των λιπιδίων [77].

Τα υπεροξείδια των λιπιδίων προέρχονται από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία είναι ασταθή και μπορούν να διασπαστούν σε μηλονική διαλδεΰδη, τα επίπεδα της οποίας συνδέονται με παράγοντες που προκαλούν καρδιαγγειακό κίνδυνο, υπέρταση, διαβήτη, υπερλιπιδαιμία. Οι Kato et al διεξήγαγαν για πρώτη φορά in vitro πειράματα,

με σκοπό να αποδείξουν τις αντιοξειδωτικές της ικανότητες, διαπιστώνοντας ότι το συγκεκριμένο πρωτεϊνικό μόριο διαθέτει ανασταλτική δράση ως προς την τυροσινάση, ένα ένζυμο που προκαλεί το μαύρισμα των τροφίμων και την σύνθεση της μελαμίνης και ο ρόλος του έχει συνδεθεί με περιπτώσεις καρκίνου και άλλων νευροεκφυλιστικών ασθενειών. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες της σερισίνης οφείλονται στο υψηλό περιεχόμενο σερίνης και θρεονίνης, των οποίων οι υδροξυλομάδες δρουν ως χηλικά αντιδραστήρια για δέσμευση χαλκού και σιδήρου. Τέλος, μελέτες που έγιναν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η αντιοξειδωτική δράση της σερισίνης οφείλεται και στην παρουσία πολυφαινόλων και φλαβονοειδών στο μόριό της [75].

Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία

Η σερισίνη έχει αναφερθεί επίσης ότι διαθέτει φωτοπροστατευτική δράση, δεδομένου ότι μπορεί να απορροφήσει την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και να αποτρέψει την οξειδωτική βλάβη, διατηρώντας παράλληλα την οξειδοαναγωγική ισορροπία. Η σερισίνη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, διαθέτει αμινοομάδες πλούσιες σε υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο οι οποίες διευκολύνουν την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε μήκη κύματος μικρότερα των 200nm [77].

1.8.2 Η αποκομμίωση του μεταξιού (Degumming process of silk)

Για την εξαγωγή του ινώδους του μεταξιού από τις μεταξωτές ίνες απαιτείται η πραγματοποίηση μίας διαδικασίας η οποία ονομάζεται αποκομμίωση του μεταξιού (degumming). Σκοπός της παραπάνω διαδικασίας είναι να προηγηθεί μία προεργασία του μεταξιού, μέσω της οποίας θα αφαιρεθεί η εξωτερική πρωτεΐνη της σερισίνης δίνοντας έτσι ένα ινώδες με βελτιωμένες ιδιότητες. Το ινώδες που θα παραχθεί λόγω των νέων ιδιοτήτων που διαθέτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αξιόλογες εφαρμογές όπως στους βιοδείκτες, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στους αισθητήρες καθώς και σε περιπτώσεις χορήγησης φαρμάκων. Η ικανότητα βιοαποικοδόμησης που διαθέτει το μετάξι το καθιστά κατάλληλο για χρήση στον τομέα της βιοϊατρικής όπως σε περιπτώσεις ραμμάτων αλλά και σε περιπτώσεις χορήγησης φαρμάκων [78].

Οι όροι “degumming ή διαφορετικά “boiling-off” έχουν ενταχθεί εδώ και χρόνια στην βιβλιογραφία και χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την απομάκρυνση όχι μόνο της σερισίνης από το μεταξωτό ινώδες όπως έχει προαναφερθεί αλλά και την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων και της βρωμιάς που ίσως έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνειά του κατά την διάρκεια οποιασδήποτε κατεργασίας έχει προηγηθεί. Με την

διαδικασία της αποκομμίωσης μπορούν επίσης να αφαιρεθούν χρωστικές ουσίες και ορυκτές ύλες κατά την διάρκεια και μόνο του βρασμού. Δεδομένου όμως ότι οι χρωστικές και οι ακαθαρσίες της επιφάνειας αποτελούν ένα μικρό ποσοστιαίο τμήμα του μεταξιού και μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω του βρασμού, η διαδικασία της αποκομμίωσης φαίνεται να αφορά ξεκάθαρα την σερισίνη αφού λειτουργεί ως διαδικασία διάσπασης των πεπτιδικών δεσμών της, είτε με υδρολυτική είτε με ενζυμική μέθοδο και στην συνέχεια ακολουθεί η απομάκρυνση από το ινώδες και η διαλυτοποίησή της στο νερό. Η απομάκρυνση της σερικίνης έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ινώδους μεταξιού με λαμπερή όψη και πιο ομαλή υφή. Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την αποκομμίωση διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες [79]:

(Α) Εκχύλιση με νερό (Extraction with water)

(Β)Βρασμός με την χρήση απορρυπαντικών (Boiling with water)

(Γ)Αποκομμίωση με αλκάλια (Degumming with alkali)

(Δ)Ενζυμική αποκομμίωση (Enzymatic degumming)

(Ε)Αποκομμίωση σε όξινες συνθήκες (Degumming in acidic solutions)

Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την αποκομμίωση του μεταξιού είναι η μέθοδος των αλκαλίων και συγκεκριμένα του Na_2CO_3 λόγω της καλής χρήσης του. Το Na_2CO_3 απορροφάται από την σερισίνη, μετατρέποντας τα $-\text{COO}^-$ άκρα της σε $-\text{COONa}^+$ και οδηγώντας σε αύξηση της διαλυτότητάς της. Επιπλέον, λόγω της ικανότητας ενυδάτωσης του Na^+ , όταν αυτό συνδυάζεται με την σερισίνη πολλά μόρια νερού μπορούν να εισέλθουν σε αυτήν οδηγώντας στην πλήρη διόγκωσή της και στην περαιτέρω αύξηση της διαλυτότητάς της, αναγκάζοντας έτσι την σερισίνη να απομακρυνθεί από το ινώδες του μεταξιού. Η αποκομμίωση του μεταξιού με την χρήση αλκαλίων είναι μία ισχυρή, απλή και αποτελεσματική μέθοδος αφαίρεσης της σερισίνης από το ινώδες, η οποία οδηγεί σε μετάξι με περισσότερη λευκότητα [80] αλλά παράλληλα χρήζει ιδιαίτερης προσοχής καθώς αν δεν τηρηθούν τα επιτρεπτά όρια του pH 9,5-10,5 της εν λόγω μεθόδου τότε μπορούμε να οδηγηθούμε είτε σε μικρότερο ρυθμό αποκομμίωσης του μεταξιού γεγονός το οποίο είναι συνυφασμένο με την παράταση της διαδικασίας επηρεάζοντας άμεσα την ακεραιότητά του (pH<9.5) είτε να προκληθεί βλάβη στην επιφάνεια του μεταξιού οδηγώντας σε ανομοιόμορφες και κατεστραμμένες ίνες (pH>10.5) [78].

Στην συνέχεια των παραπάνω σημειώνεται ότι ύστερα από την διαδικασία της αποκομμίωσης παρατηρείται μείωση του μέσου μοριακού βάρους και καλύτερη κατανομή του καθ' όλη την έκταση της επιφάνειάς του. Επίσης η περιεκτικότητα του SF σε β-φύλλο δεν επηρεάζεται από όλη την προεργασία γεγονός το οποίο αποδεικνύεται από το ότι η κύρια αποικοδόμηση της σερισίνης γίνεται από τα C-τερματικά άκρα της βαριάς αλυσίδας στο οποίο οδηγούμαστε από την μετατόπιση σε λιγότερο όξινες θέσεις μέσω του Na_2CO_3 . Επιπλέον, η ελαστική συμπεριφορά του μεταξιού που συνδέεται με την άμορφη φάση του καθώς και με τους κρυστάλλους του β-φύλλου αλλά και η δύναμη θραύσης που επηρεάζεται από την καταστροφή των κρυσταλλικών μονάδων, είναι κάποιες από τις ιδιότητες του μεταξιού οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν είτε με θετικό είτε με αρνητικό πρόσημο μέσω της διαδικασίας του degumming. Τέλος, αλλαγές που μπορούν τυχόν να επέλθουν στην σύνθεση των αμινοξέων της πρωτεΐνης ίσως έχουν ως αποτέλεσμα μικρές αλλά άλλοτε σημαντικές διαφορές στον δείκτη διάθλασης. Όλες οι παραπάνω μεταβολές στις ιδιότητες του SF που μπορούν να συμβούν και μόνο από την προεργασία του degumming επηρεάζουν την απόδοση του υλικού σε διάφορες εφαρμογές κυρίως βιοϊατρικού περιεχομένου και ανοίγουν τον δρόμο για περαιτέρω μεταβολές των ιδιοτήτων του οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν προς όφελος της εκάστοτε χρήσης [81].

2.ΣΚΟΠΟΣ

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω βιβλιογραφικά δεδομένα και αξιολογώντας την συνεισφορά της ερευνητικής μας ομάδας στην ανάπτυξη καταλυτών για την αφυδρογόνωση C1-υποστρωμάτων, κρίθηκε σκόπιμο και ωφέλιμο η παρούσα διατριβή να στοχεύει:

- Στην ανάπτυξη ακινητοποιημένων υποκαταστατών στην επιφάνεια υφάσματος μεταξιού, αποκομμωμένου ή μη, και στον χαρακτηρισμό και αξιολόγησή τους με σκοπό την ανάπτυξη νέων ετερογενών καταλυτών Fe^{II} για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος
- Στην ανάπτυξη και μελέτη των αντίστοιχων υποκαταστατών στην επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας με σκοπό την αξιολόγηση του συστήματος στην ικανότητα αφυδρογόνωσης C1-υποστρωμάτων, όπως μυρμηκικό οξύ και φορμαλδεΰδη, καθώς και στην ενίσχυση των ιδιοτήτων του μέσω τροποποίησης της επιφάνειάς του
- Στην ανάπτυξη των αντίστοιχων ομογενών συστημάτων για λόγους σύγκρισης ομογενών και ετερογενών καταλυτών
- Τέλος, εισαγωγή στην βιβλιογραφία μίας εκτενούς μελέτης που αφορά την αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος μέσω ακατέργαστου φυσικού μεταξιού (SF) το οποίο αυξάνει την απόδοση ομογενών και ετερογενών συστημάτων, όπως θα δειχθεί στην συνέχεια.

3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια-Διαλύτες

Όλες οι οργανικές ενώσεις, τα μέταλλα και οι διαλύτες προέρχονται από εμπορικά διαθέσιμες πηγές με την υψηλότερη δυνατή καθαρότητα και έχουν φυλαχθεί σε θερμοκρασία 4-7°C.

Πίνακας Α: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομασία	Χημικός Τύπος	Κωδικός	Προέλευση
Ιμιδαζόλιο	C ₃ H ₄ N ₂	288-32-4	Sigma-Aldrich
3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	2530-87-2	Sigma-Aldrich
3-διφαινυλφωσφίνο-1-προπυλαμίνη	C ₁₅ H ₁₈ NP	16605-03-1	Sigma-Aldrich
Εξαένυδρο-τετραθοροβορίδιο-σιδήρου (II)	Fe(BF ₄)•6H ₂ O	401668	Sigma-Aldrich
Τρις[(2-διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη	P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃	327697	Sigma-Aldrich
Τριμεθοξυ-οκτυλ-σιλάνιο	CH ₃ (CH ₂) ₇ Si(OCH ₃) ₃	3069-40-7	Sigma-Aldrich

Πίνακας Β: Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Διαλύτης	Κωδικός
Μεθανόλη	34860
Αιθανόλη	1009832500
Διαιθυλεθέρας	5.89589
Ανθρακικό προπυλένιο	108-32-7
Μυρμηκικό οξύ	1116701000
Φορμαλδεΰδη	8187081000
Διχλωρομεθάνιο	270997

Μέθοδοι χαρακτηρισμού

➤ Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR spectroscopy):

Με την χρήση της φασματοσκοπίας IR μελετάται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται ο τύπος δόνησης των ομοιοπολικών δεσμών από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας IR. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί των οργανικών μορίων δεν είναι άκαμπτοι αλλά κινούνται διαρκώς. Σε θερμοκρασία δωματίου τα οργανικά μόρια βρίσκονται σε συνεχή κίνηση με τους αντίστοιχους δεσμούς να εμφανίζουν δονήσεις τύπου τάσεως, κάμψης και συστροφής. Πιο συγκεκριμένα, η δόνηση τάσεως, η οποία συναντάται πιο συχνά στην παρούσα διατριβή, συμβαίνει κατά μήκος της γραμμής του δεσμού και μεταβάλλει το μήκος του, ενώ οι δονήσεις κάμψης δεν συμβαίνει κατά μήκος της γραμμής του δεσμού αλλά συμβάλλει στην αλλαγή της γωνίας του δεσμού. Ο τρόπος λειτουργίας βασίζεται σε μία δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσα από το δείγμα και ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το δείγμα, ενώ η υπόλοιπη ακτινοβολία το διαπερνά. Μία άλλη δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας περνάει μέσα από την κυψελίδα με το κενό, δηλαδή χωρίς δείγμα και χωρίς απορρόφηση. Ο ανιχνευτής του οργάνου καταγράφει και συγκρίνει την ακτινοβολία που διαπερνά το δείγμα με εκείνη που διέρχεται απουσία του. Τυχόν συχνότητες που απορροφώνται από το δείγμα εμφανίζονται λόγω διαφοράς μεταξύ τους. Ο υπολογιστής απεικονίζει το αποτέλεσμα ως γράφημα που δείχνει την διαπερατότητα συναρτήσει του κυματάριθμου [82].

➤ Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί μια αναλυτική τεχνική όπου το σκεδαζόμενο φως χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ενεργειακών δονήσεων του δείγματος, παρέχοντας πληροφορίες τόσο για την δομή όσο και για την χημική σύσταση μέσω της ταυτοποίησης του λεγόμενου «αποτυπώματος Raman». Όταν το φως σκεδάζεται από το μόριο, το ταλαντευόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο ενός φωτονίου προκαλεί πόλωση του ηλεκτρονιακού νέφους του μορίου, αφήνοντας το μόριο σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση με την ενέργεια του φωτονίου να μεταφέρεται στο μόριο. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ο σχηματισμός ενός συμπλόκου μεταξύ του φωτονίου και του μορίου, το οποίο συνήθως ονομάζεται εικονική κατάσταση του μορίου, η οποία όμως δεν είναι σταθερή και το φωτόνιο επανεκπέμπεται σχεδόν αμέσως. Στην πλειονότητα των φαινομένων σκέδασης, η ενέργεια του μορίου παραμένει αμετάβλητη ύστερα από την

αλληλεπίδραση με το φωτόνιο, οπότε η ενέργεια και το μήκος κύματος του σκεδαζόμενου φωτονίου είναι ίση με εκείνη του προσπίπτοντος. Αυτό ονομάζεται σκέδαση Rayleigh και είναι η κυρίαρχη διαδικασία. Σε μία πιο σπάνια περίπτωση, μπορεί να προκύψει μια μορφή ανελαστικής σκέδασης, ονομαζόμενη σκέδαση Raman, όπου υπάρχει μεταφορά ενέργειας μεταξύ του μορίου και του σκεδαζόμενου φωτονίου. Αν το μόριο αποκτήσει ενέργεια από το φωτόνιο κατά την διάρκεια της σκέδασης (υψηλότερο δονητικό επίπεδο), τότε το σκεδαζόμενο φωτόνιο χάνει ενέργεια και το μήκος κύματός του αυξάνεται, διαδικασία που ονομάζεται σκέδαση Stokes Raman. Στην αντίθετη περίπτωση το μήκος κύματος μειώνεται, διαδικασία που ονομάζεται σκέδαση Anti-Stokes Raman [83]. Αφού γίνουν πλήρως κατανοητές οι σκεδάσεις Raman, δημιουργείται και ερμηνεύεται το αντίστοιχο φάσμα όπου κάθε κορυφή του ανταποκρίνεται σε διαφορετική συχνότητα φωτός που απορροφάται από το δείγμα και διεγείρει μία δόνηση. Δεδομένου ότι οι συχνότητες αυτές είναι μοναδικές για κάθε μόριο και για το είδος των δεσμών που περιέχει, μέσω του φάσματος Raman δημιουργείται το λεγόμενο «χημικό του αποτύπωμα» που μας επιτρέπει να αναγνωρίσουμε και να ποσοτικοποιήσουμε μία μεγάλη ποικιλία ουσιών [84].

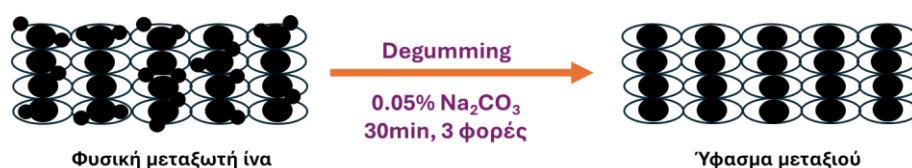
➤ **Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG-DTA)**

Η διαφορική θερμική ανάλυση με θερμοβαρυμετρία (TG-DTA) αποτελείται από έναν θερμικό αναλυτή που μπορεί να χαρακτηρίσει πολλαπλές θερμικές ιδιότητες ενός δείγματος σε ένα μόνο πείραμα. Το στοιχείο του TG μετρά τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα αποσύνθεση, αναγωγή ή οξείδωση, μετρά ταυτόχρονα τις μεταβολές βάρους που προέρχονται από την διάσπαση, την οξείδωση ή οποιαδήποτε άλλη φυσική ή χημική μεταβολή που μπορεί να αποφέρει ως αποτέλεσμα την απώλεια ή την αύξηση βάρους του δείγματος. Από την άλλη, το στοιχείο του DTA δείχνει αν οι διεργασίες αποσύνθεσης είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες, μετρώντας τις θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε αλλαγές φάσης [85].

3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός τροποποιημένων υλικών μήτρα μετάξι (SF)

3.1.1 Η αποκομμίωση του μεταξιού (Degumming)

Αρχικά το ύφασμα του μεταξιού κόβεται σε 3 τμήματα διαστάσεων 0,9×3,3cm, μάζας περίπου και όσο πιο κοντά γίνεται στα 15mg το καθένα. Στην συνέχεια, σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 100ml H₂O με 50mg Na₂CO₃ (δημιουργώντας ένα stock ένυδρου διαλύματος Na₂CO₃ με 0,05% κ.β Na₂CO₃) όπου προστέθηκαν τα 3 πανάκια μεταξιού και αφέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση σε αναρροή (reflux) για 30 min στους 90°C. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για συνολικά 3 φορές με χρήση καινούριου stock διαλύματος κάθε φορά.



Εικόνα 37: Απεικόνιση της διαδικασίας της αποκομμίωσης

Αφού ολοκληρώθηκε το παραπάνω στάδιο, τα τμήματα μεταξιού αφαιρούνται από την φιάλη και τοποθετούνται σε διηθητικό χαρτί πάνω σε ύαλο. Ακολουθούν οι διαδοχικές εκπλύσεις τους σε ποτήρι ζέσεως με ποσότητα περίπου 15ml H₂O προκειμένου να απομακρυνθεί από την επιφάνειά τους τυχόν περίσσεια Na₂CO₃. Κάθε φορά γινόταν προσθήκη νέου απιονισμένου H₂O, στάδιο το οποίο έγινε 3 φορές συνολικά. Ως τελικό βήμα, τα 3 πανάκια μεταξιού ξηράνθηκαν υπό κενό στους 40°C για 24h.

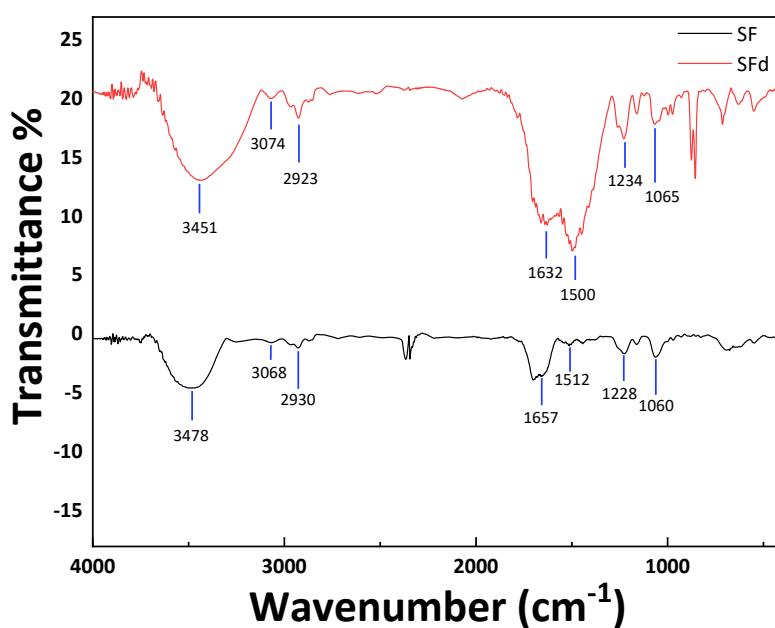
Φασματοσκοπική μελέτη:

Το αποκομμιωμένο μετάξι (SFd) καθώς και το ακατέργαστο ύφασμα του μεταξιού (SF) χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά με φασματοσκοπία υπερύθρου IR και μελετήθηκαν περαιτέρω με την βοήθεια της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TG-DTA.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Οι κορυφές που εντοπίζονται στα 3478 cm⁻¹ για το SF και στα 3451 cm⁻¹ για το SFd οφείλονται στις δονήσεις τάσεως του O-H. Οι πολλαπλές κορυφές που παρατηρούνται από 2923-3074 cm⁻¹ και στα δύο φάσματα αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως αρωματικών και αλειφατικών C-H. Όσο αφορά τις βασικές κορυφές του ινώδους του μεταξιού αυτές σχετίζονται με την ύπαρξη δονήσεων των δεσμών των πρωτεϊνών που βρίσκονται στην επιφάνεια του και διαχωρίζονται ως εξής: δονήσεις τάσεως C=O για το Αμίδιο Ι στην περιοχή 1700-1619 cm⁻¹, δονήσεις τάσεως C-N και δονήσεις

παραμορφώσεως N-H για το Αμίδιο II στην περιοχή $1540\text{-}1514\text{ cm}^{-1}$ και δονήσεις τάσεως C-N και δονήσεις παραμορφώσεως N-H για το Αμίδιο III στην περιοχή $1230\text{-}1216\text{ cm}^{-1}$. Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψη οδηγηθήκαμε στον εντοπισμό των κορυφών αυτών για το SF στα 1657 cm^{-1} για το Αμίδιο I, στα 1512 cm^{-1} για το Αμίδιο II και στα 1228 cm^{-1} για το Αμίδιο III. Στην περίπτωση του SFd οι κορυφές αυτές εντοπίζονται λίγο μετατοπισμένες, ως επί το πλείστον σε μικρότερους κυματάριθμους και μάλιστα η εικόνα του ίδιου του φάσματος είναι διαφοροποιημένη πιθανόν λόγω της αφαίρεσης του εξωτερικού πρωτεϊνικού περιβλήματος, της σερίσινης, και έτσι η κορυφή για το Αμίδιο I εμφανίζεται στα 1632 cm^{-1} , για το Αμίδιο II στα 1500 cm^{-1} και για το Αμίδιο III στα 1234 cm^{-1} . Τέλος, και στα δύο φάσματα εντοπίζεται μία κορυφή στα 1060 cm^{-1} και στα 1065 cm^{-1} για το SF και SFd αντίστοιχα που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-OH [86],[87] .



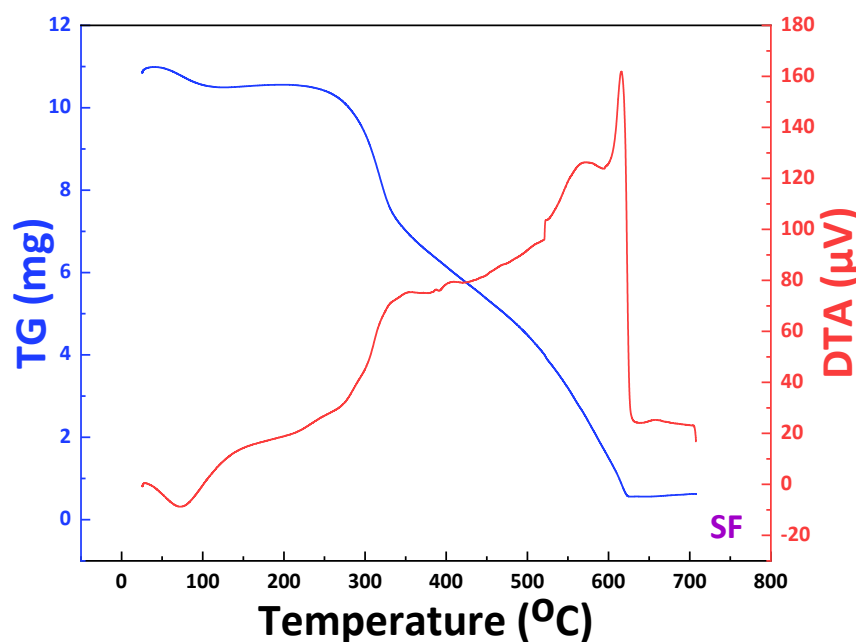
Σχήμα 1: Φάσμα FT-IR του φυσικού μεταξιού SF (μαύρη γραμμή) και του αποκομιωμένου μεταξιού SFd (κόκκινη γραμμή)

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικά οι αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών για τα SF και SFd

	$\nu(\text{O-H})$	C-H stretching	Αμίδιο I	Αμίδιο II	Αμίδιο III	$\nu(\text{C-OH})$
SF	3478	3068, 2930	1657	1512	1228	1060
SFd	3451	3074, 2923	1632	1500	1234	1065

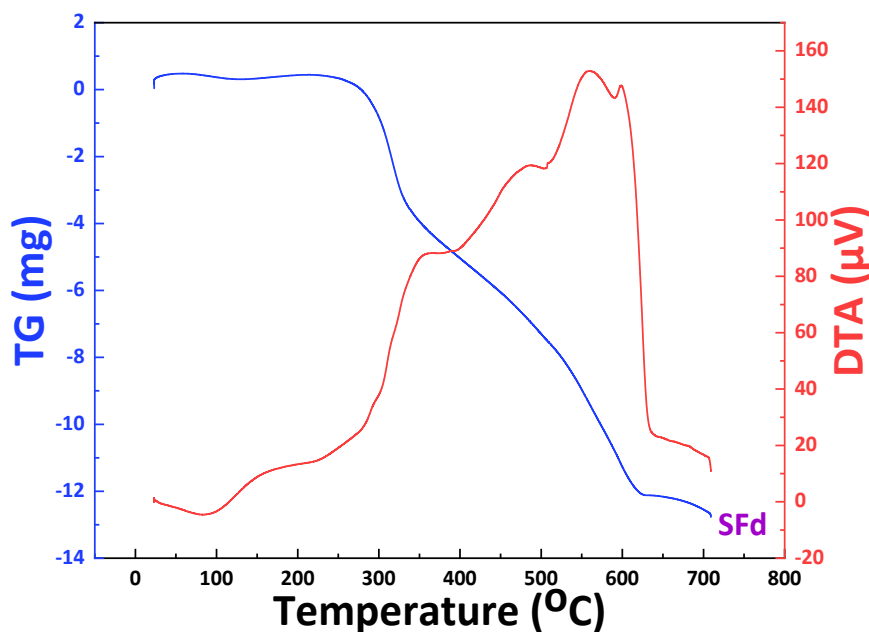
➤ Θερμοβαρυνμετρική ανάλυση (TG-DTA)

Η θερμική ανάλυση τόσο του αποκομιωμένου μεταξιού (SFd) όσο και του εμπορικά διαθέσιμου μεταξιού (SF) έγινε υπό ροή αέρα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 25-700 °C και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Ως προς την ανάλυσή του, η μπλε γραμμή του TG αφορά καθ' όλο το μήκος της την απώλεια μάζας του υλικού από τους 100-700 °C, ενώ η κόκκινη γραμμή του DTA αφορά την καταγραφή εξώθερμων, ενδόθερμων μεταβολών κατά την διάρκεια της θερμικής ανάλυσης. Αναλυτικότερα, σχετικά με το SF μια μικρή ενδόθερμη μεταβολή παρατηρείται σε θερμοκρασία 70-80 °C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας, ενώ η ευρεία καύση του υλικού που συμβαίνει σε θερμοκρασία 500-625°C ακολουθείται από εξώθερμη μεταβολή. Σε θερμοκρασίες 200-380°C αποδομούνται αρχικά οι πλευρικές ομάδες των αμινοξικών καταλοίπων του SF, ενώ σε $T > 400^\circ\text{C}$ γίνεται η καύση του υπόλοιπου οργανικού μέρους του μεταξιού. Πιο συγκεκριμένα μεταξύ των 200-380 °C, η απώλεια βάρους στο SF άγγιξε το 36,6%, ποσοστιαία αναφορά η οποία θα φανεί χρήσιμη στην συνέχεια.



Σχήμα 2: Θερμογράφημα του φυσικού μεταξιού SF

Στην συνέχεια αξιολογώντας την θερμική συμπεριφορά του αποκομμιωμένου μεταξιού SFd, παρατηρούμε ανάλογο θερμοκρασιακό προφίλ. Αναλυτικότερα, για $T=200-380^{\circ}\text{C}$ η αντίστοιχη απώλεια βάρους για το SFd ανήλθε σε ποσοστό 31,6%. Το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο για το SF κάτι που αποδίδεται στην απομάκρυνση της σερισίνης σε αυτό. Τέλος, κάτι το οποίο ισχύει για κάθε θερμική ανάλυση που έγινε είναι ότι στο τέλος κάθε καύσης παρατηρείται στερεό υπόλοιπο που αποδίδεται στο ανόργανο περιεχόμενο του μεταξιού, το οποίο συνυπάρχει με το πρωτεϊνικό με την μορφή κυρίως αλάτων [86].

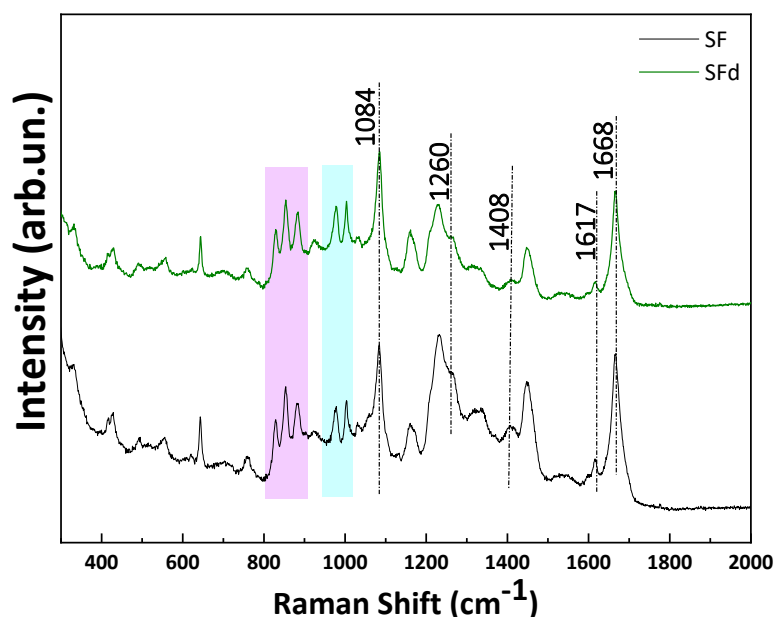


Σχήμα 3: Θερμογράφημα αποκομιωμένου μεταξιού SFd

➤ Φασματοσκοπία Raman

Με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman λήφθηκαν πληροφορίες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν σε παρακάτω ενότητες για σκοπούς σύγκρισης και επιπλέον διερεύνησης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5, συγκρίνονται τα SF και SFd και εντοπίζονται κοινές κορυφές και για τα δύο δείγματα που ανταποκρίνονται πλήρως στην μορφολογία του μεταξιού. Για παράδειγμα η κορυφή στα 1668 cm^{-1} αντιστοιχεί στην δόνηση τάσεως του καρβονυλικού δεσμού C=O στο Αμίδιο I, ενώ ο μικρός «ώμος» της κορυφής στα 1260 cm^{-1} αποδίδεται στο Αμίδιο III, υποδεικνύοντας την ύπαρξη δευτεροταγούς δομής πολυπεπτιδίων και πρωτεϊνών. Επίσης, η μικρή σε ένταση κορυφή στα 1617 cm^{-1} αποτελεί απόδειξη της ύπαρξης καρβονυλικών δεσμών που οφείλονται στους αμιδικούς όσο και η κορυφή στα 1084 cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσεως του C-O του CH₂OH. Επιπλέον, στο φάσμα είναι σημειωμένες με ροζ ($800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) και πράσινο ($945\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$) χρώμα κάποιες περιοχές που συσχετίζονται με τις συμμετρικές δονήσεις τάσεως των δεσμών C-N-C και με τις δονήσεις τάσεως του δεσμού C-C της βασικής δομής του μεταξιού, αντίστοιχα. Τέλος, η παρουσία της σερισίνης στο SF δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί μέσω φασματοσκοπίας Raman, καθώς οι κορυφές της εντοπίζονται στις ίδιες περιοχές με άλλες πρωτεΐνες του μεταξιού όπως αναμένεται. Παρόλα αυτά, υπάρχει στα 1408 cm^{-1} μια κορυφή η οποία έχει μεγαλύτερη ένταση στο SF απ' ό τι στο SFd και αυτή μπορεί να αποδοθεί στην

συμμετρική δόνηση τάσης του C=O της σερισίνης ενισχύοντας την πορεία απομάκρυνσής της στο τελευταίο [87],[88].



Σχήμα 4: Φάσματα Raman για SF (μαύρη γραμμή) και SFd (πράσινη γραμμή)

3.1.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηριγμένου ιμιδαζολίου (Im) σε ύφασμα μεταξιού SF και SFd

Η συγκεκριμένη πορεία σύνθεσης εφαρμόστηκε έχοντας ως υλικό υποστήριξης τόσο το ύφασμα του μεταξιού όσο και το ίδιο το αποκομμιωμένο μετάξι. Η πορεία σύνθεσης και καθαρισμού χωρίζεται σε τρία βασικά βήματα.

ΒΗΜΑ 1° : Αντίδραση πρόδρομου σιλανίου με οργανικό υποκαταστάτη

Σε σφαιρική φιάλη και υπό ανάδευση προστίθενται 15ml MeOH με ποσότητα 1mmol (68 mg) ιμιδαζολίου. Στο αναδεδυμένο αυτό μίγμα προστέθηκε και 1mmol (220 μ l) 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυ-σιλανίου ($C_6H_{15}ClO_3Si$). Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24h υπό αναρροή (reflux) στους 60°C.

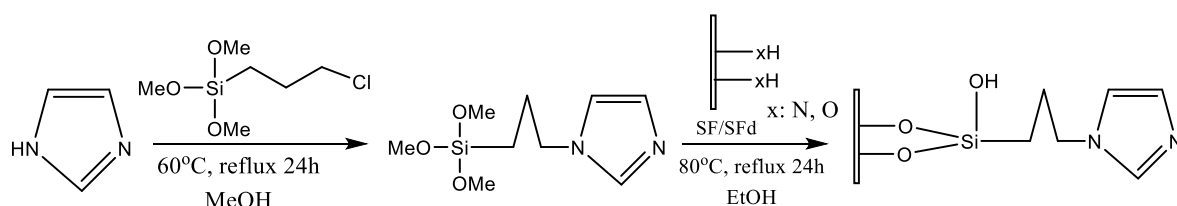
ΒΗΜΑ 2° : Προσθήκη υλικού υποστήριξης (SF, SFd)

Μετά το πέρας του πρώτου 24ώρου προστέθηκαν στη φιάλη τα 3 πανάκια μεταξιού μαζί με 5ml EtOH. Το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση για άλλες 24h στις ίδιες συνθήκες.

ΒΗΜΑ 3^ο : Καθαρισμός τροποποιημένων υλικών

Ως τελευταίο στάδιο της πορείας σύνθεσης ακολουθούν οι διαδοχικές εκπλύσεις του τροποποιημένου υλικού όπου περιλαμβάνει 2 φορές έκπλυση με 7ml MeOH για 7min, 2 φορές έκπλυση με 7ml EtOH για 7min και 1 φορά έκπλυση με 5ml C₂H₅O για 7min. Το υλικό ξηραίνεται στους 40 °C για 24h και φυλάγεται σε ξηραντήρα. Παρακάτω φαίνεται αναλυτικά η πορεία της σύνθεσης.

Αντίδραση 8: Αντίδραση σύνθεσης των τροποποιημένων υλικών SF@Im, SFd@Im

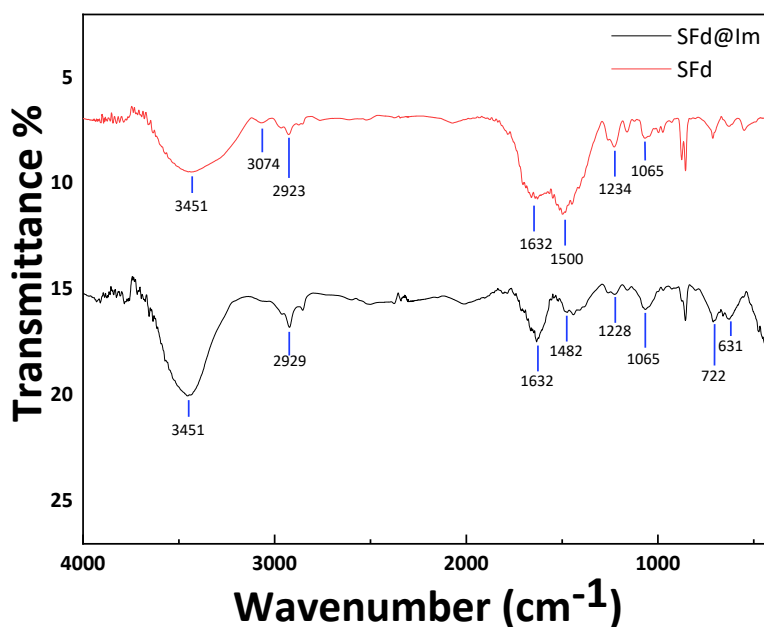


Φασματοσκοπική μελέτη

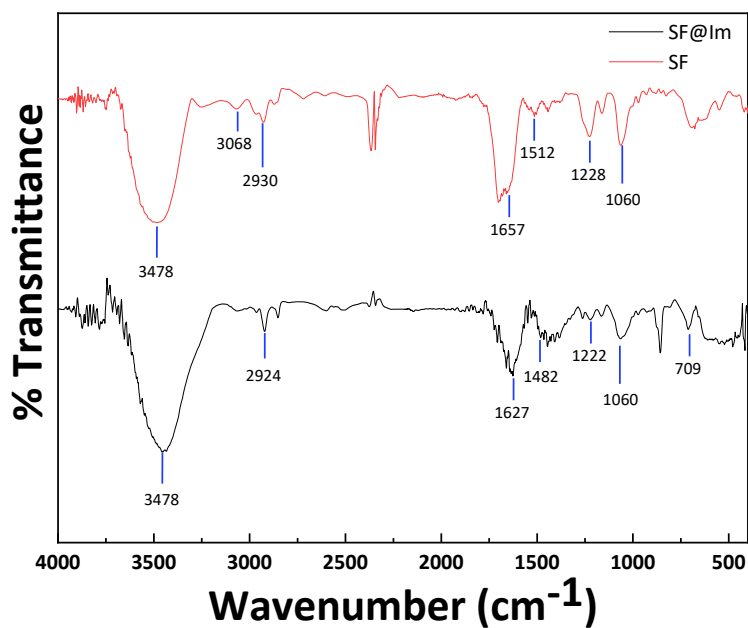
➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Ύστερα από την σύνθεση του πρώτου τροποποιημένου υλικού ακολούθησε ανάλογη φασματοσκοπική μελέτη υπερύθρου κατά την οποία εντοπίστηκε κορυφή στα 3451 cm⁻¹ που αποδίδεται στην δόνηση τάσεως του O-H όπως και κορυφές επίσης στα 3068-2929 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H. Οι βασικές κορυφές του μεταξιού εντοπίζονται στα 1632 cm⁻¹ για το Αμίδιο I και τις δονήσεις τάσεως C=O, στα 1482 cm⁻¹ για το Αμίδιο II και τις δονήσεις τάσεως C-N και δονήσεις παραμόρφωσης N-H και στα 1228 cm⁻¹ για το Αμίδιο III και τις δονήσεις τάσεως C-N και τις δονήσεις παραμόρφωσης του N-H. Όσο αφορά τον εντοπισμό βασικών και χαρακτηριστικών κορυφών που αποδεικνύουν την επιτυχή σύνδεση του ιμιδαζολίου στο μετάξι ως υλικό υποστήριξης, αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιες από αυτές αναμένεται να συμπίπτουν με κάποιες κορυφές του μεταξιού λόγω της πρωτεϊνικής φύσης του, όπως για παράδειγμα η κορυφή στα 1632 cm⁻¹ που αναμένεται να έχει κοινή συνεισφορά και από την δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=N του ιμιδαζολίου ενώ η κορυφή στα 1228 cm⁻¹ πρέπει να έχει συνεισφορά και από την καθαρή δόνηση τάσεως του δεσμού C-N. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 722 cm⁻¹ και στα 631 cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης του ιμιδαζολικού δακτυλίου του

ιμιδαζολίου [89],[63]. Όπως είναι εμφανές και στα Σχήματα 5 και 6, οι κορυφές που αφορούν δονήσεις τάσεως O-H στα 3451 cm^{-1} , δονήσεις τάσεως του C-H στα 2930 cm^{-1} και τις δονήσεις τάσεως C=O για το Αμίδιο I δεν παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ως προς την μορφολογία, την ένταση και τους κυματάριθμους μεταξύ αρχικού και τροποποιημένου υλικού. Αντιθέτως, κορυφές που αφορούν το Αμίδιο III και το Αμίδιο II και τις δονήσεις τάσεως C-N και παραμόρφωσης N-H στα $122\text{-}1234\text{ cm}^{-1}$ και $1482\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζουν αλλαγές στην έντασή και στους κυματάριθμους μεταξύ αρχικού και τροποποιημένου υλικού, επιβεβαιώνοντας την τροποποίηση που συνέβη στην επιφάνεια του υλικού. Τέλος, η εμφάνιση νέων κορυφών σχετίζεται με την ύπαρξη και την σύνδεση του οργανικού μορίου.



Σχήμα 5: Φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού SFd@Im (μαύρη γραμμή)



Σχήμα 6: Φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού SF@Im

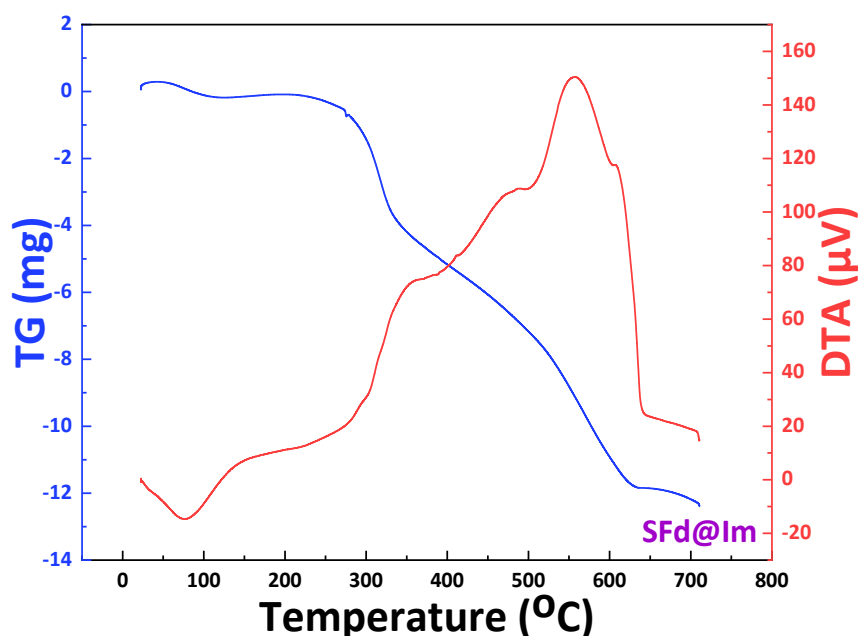
Πίνακας 4: Συγκεντρωτικά οι αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών για το SFd@Im και SF@Im

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	Αμίδιο I/ $\nu(\text{C=N})$	Αμίδιο II	Αμίδιο III/ $\nu(\text{C-N})$	Βενζολικός δακτύλιος
SFd@Im	3451	2929	1632	1482	1228	722, 631
SF@Im	3478	2924	1627	1482	1222	709

➤ Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG-DTA)

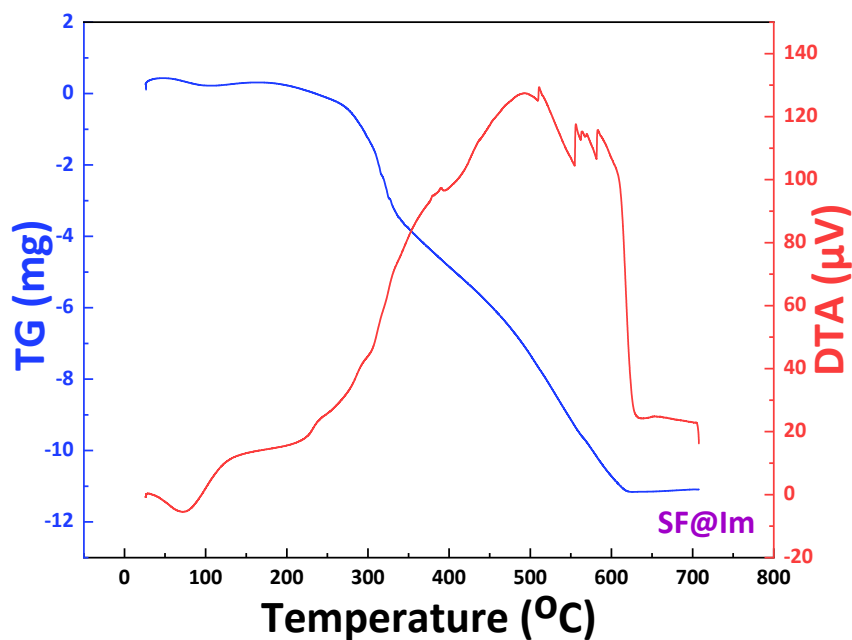
Παρακάτω φαίνεται το φάσμα θερμικής ανάλυσης του αποκομμιωμένου μεταξιού με υποκαταστάτη ιμιδαζολίου, όπου έγινε στην θερμοκρασιακή περιοχή των 25-700 °C υπό ροή αέρα και με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας της τάξης των 10 °C/min. Το θερμογράφημα φαίνεται να εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με τα προηγούμενα όπως είναι η απομάκρυνσης των διαλυτών στους 80 °C, εξ' ου και η παρουσία μίας μικρής

ενδόθερμης μεταβολής (κόκκινη γραμμή) σε αυτή την θερμοκρασία ενώ σε $T=500-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου γίνεται η ολική καύση του υλικού παρατηρούμε ισχυρές εξώθερμες μεταβολές. Πιο συγκεκριμένα στην περιοχή των $200-385\text{ }^{\circ}\text{C}$ γίνεται η απομάκρυνση τόσο του υποκαταστάτη όσο και των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων και το ποσοστό αυτό βρέθηκε ότι είναι ίσο με 33,8%. Στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας για το SFd βρέθηκε απώλεια βάρους ίση με 31,6% και η αφαίρεσή του από το αντίστοιχο ποσοστό του SFd@Im (33,8%) μας δίνει το ποσοστό απώλειας βάρους του ιμιδαζολίου που είναι ίσο με 2,2%. Αυτό αντιστοιχεί στην φόρτωση (loading) του Im πάνω στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης και είναι ίση με 0,1mmol οργανικού υποκαταστάτη/gr υλικού [63],[86].



Σχήμα 7: Θερμογράφημα τροποποιημένου υλικού SFd@Im

Αντίστοιχη ανάλυση έγινε και για το τροποποιημένο με ιμιδαζόλιο SF, δηλαδή, σε θερμοκρασίες $25-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό ροή αέρα και ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Στην περιοχή $T=200-385\text{ }^{\circ}\text{C}$ η απώλεια βάρους που παρατηρείται οφείλεται τόσο στο ιμιδαζόλιο όσο και στις πλευρικές ομάδες των αμινοξέων και είναι ίσο με 39,1%. Για το ίδιο εύρος θερμοκρασίας για το απλό SF υπολογίστηκε απώλεια βάρους ίση με 36,6% και η αφαίρεσή του από το αντίστοιχο ποσοστό του SF@Im (39,1%) υποδεικνύει την απώλεια βάρους που οφείλεται καθαρά στο ιμιδαζόλιο και είναι ίση με 2,5%, αντιστοιχώντας σε φόρτιση (loading) του Im 0,12mmol ανά gr υλικού.



Σχήμα 8: Θερμογράφημα τροποποιημένου υλικού SF@Im

3.1.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηρίγμενης 3-διφαινυλφωφινο-1-προπυλαμίνης (NPPH₂) σε ύφασμα μεταξιού

Η συγκεκριμένη πορεία σύνθεσης εφαρμόστηκε έχοντας ως υλικό υποστήριξης το αποκομμωμένο μετάξι. Η πορεία σύνθεσης και καθαρισμού χωρίζεται σε τρία βασικά βήματα.

ΒΗΜΑ 1^ο : Αντίδραση πρόδρομου σιλανίου με οργανικό υποκαταστάτη

Σε σφαιρική φιάλη και υπό ανάδευση προστίθενται 15ml MeOH με ποσότητα 1mmol (243 mg) 3-διαφινυλοφωφινο-1-προπυλαμίνης (NP(Ph)₂). Στο αναδευόμενο αυτό μίγμα προστέθηκε και 1mmol (220 μl) 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυ-σιλανίου (C₆H₁₅ClO₃Si). Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24h υπό αναρροή (reflux) στους 60°C.

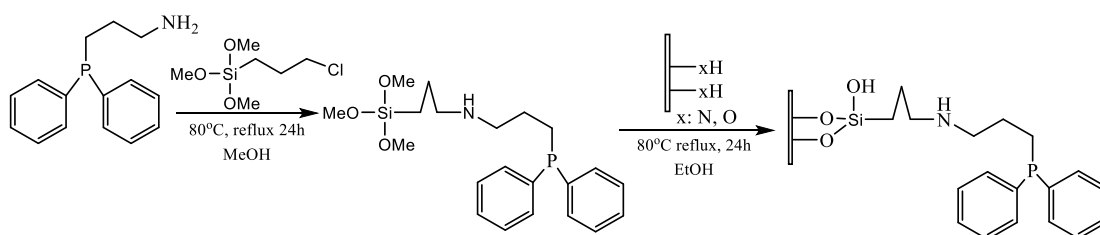
ΒΗΜΑ 2^ο : Προσθήκη υλικού υποστήριξης (SFd)

Μετά το πέρας του πρώτου 24ώρου προστέθηκαν στη φιάλη τα 3 πανάκια μεταξιού μαζί με 5ml EtOH. Το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση για άλλες 24h στις ίδιες συνθήκες.

ΒΗΜΑ 3^ο : Καθαρισμός τροποποιημένου υλικού

Ως τελευταίο στάδιο της πορείας σύνθεσης ακολουθούν οι διαδοχικές εκπλύσεις του τροποποιημένου υλικού όπου περιλαμβάνει 2 φορές έκπλυση με 7ml MeOH για 7min, 2 φορές έκπλυση με 7ml EtOH για 7min και 1 φορά έκπλυση με 5ml C₂H₅O για 7min. Το υλικό ξηραίνεται στους 40°C για 24h και φυλάγεται σε ξηραντήρα. Παρακάτω φαίνεται αναλυτικά η πορεία της σύνθεσης.

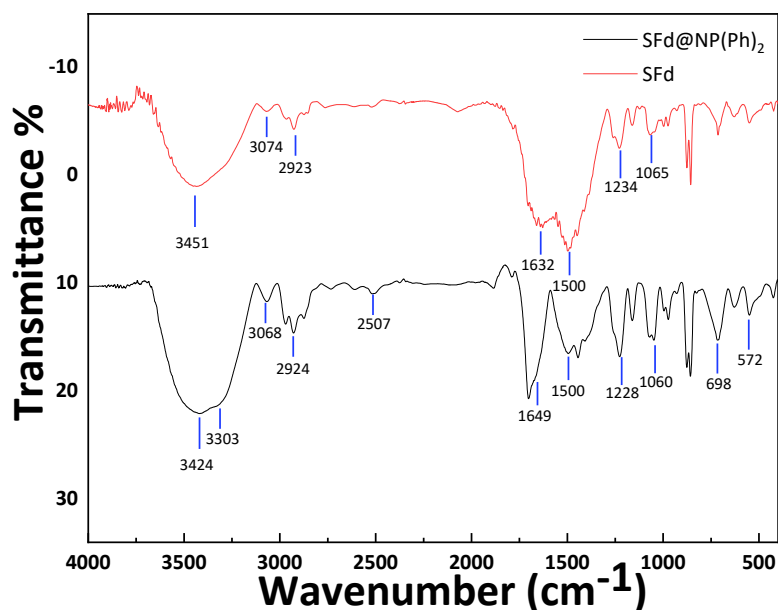
Αντίδραση 9: Αντίδραση σύνθεσης του τροποποιημένου υλικού SFd@NP(Ph)₂



Φασματοσκοπική μελέτη

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου εντοπίστηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως οι βασικές κορυφές που αφορούν το SFd και αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 5. Σε ότι αφορά την ταυτοποίηση της φωσφίνο-προπυλαμίνης και προκειμένου να επιβεβαιωθεί η σύνδεσής της, εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών της. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα 698 cm⁻¹ και στα 572 cm⁻¹ αποδίδονται στην δόνηση του δεσμού P-C, στα 2924 cm⁻¹ η κορυφή αντιστοιχεί στην δόνηση τάσεως του C-H των αλειφατικών δεσμών, στα 3068 cm⁻¹ για την δόνηση τάσεως του C-H των αρωματικών δεσμών του φαινολικού δακτυλίου και στα 3303 cm⁻¹ για την δόνηση τάσεως N-H της αμίνης. Όπως και στην περίπτωση του ιμιδαζολίου έτσι και εδώ, εντοπίζονται κορυφές οι οποίες αποδίδονται τόσο στο ίδιο το μετάξι όσο και στο προστιθέμενο οργανικό μόριο. Τέτοιες είναι π.χ η κορυφή στα 1228 cm⁻¹ που έχει συνεισφορά αφενός από το Αμίδιο III των πρωτεϊνών του μεταξιού και αφετέρου από την δόνηση τάσεως C-N της φωσφίνο-προπυλαμίνης [90]. Όπως είναι εμφανές και στο Σχήμα 9, μεταξύ αρχικού και τροποποιημένου υλικού υπάρχουν διαφορές στις κορυφές που εντοπίζονται τόσο στην ένταση όσο και στην μετατόπισή τους σε μεγαλύτερους ή μικρότερους κυματάρθρους, ενώ ταυτόχρονα ταυτοποιούνται και νέες κορυφές. Τα παραπάνω αποτελούν απόδειξη της σύνδεσης του οργανικού μορίου στην επιφάνεια του υλικού.



Σχήμα 9: Φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού SFd@NP(Ph)₂

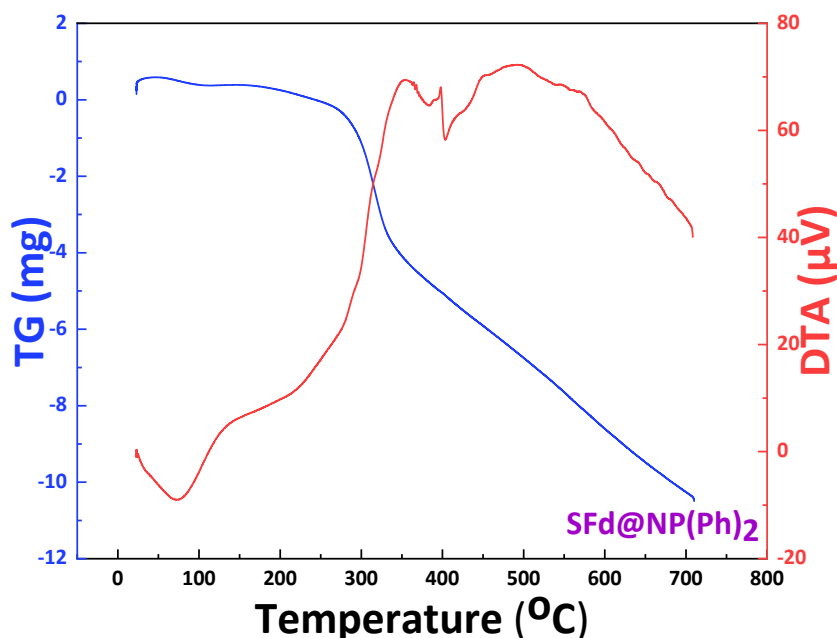
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικά οι αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών για το SFd@NP(Ph)₂

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$ αρωματικά	$\nu(\text{C-H})$ αλειφατικά	Αμίδιο I	Αμίδιο II	Αμίδιο III/ $\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-OH})$	$\nu(\text{P-C})$
SFd@NP(Ph) ₂	3424	3303	3068	2924	1649	1500	1228	1060	698,572

➤ Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TG-DTA)

Παρακάτω φαίνεται το θερμογράφημα του τροποποιημένου υλικού SFd@NP(Ph)₂, το οποίο πάρθηκε υπό ροή αέρα από τους 25-700 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Όπως έχει ήδη παρατηρηθεί και στις προηγούμενες μετρήσεις μια μικρή ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη γραμμή) όπου σε $T < 125^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην απομάκρυνση των διαλυτών και της υγρασίας που υπάρχουν στο υλικό, ενώ σε $T = 420\text{--}600^\circ\text{C}$ παρατηρούμε τις εξώθερμες μεταβολές που οφείλονται στην ολική καύση του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό απώλειας βάρους που οφείλεται στο προστιθέμενο μόριο και στις πλευρικές ομάδες των αμινοξέων υπολογίστηκε από τους 200-385°C και βρέθηκε ίσο με 33,5%. Στις ίδιες συνθήκες για το SFd παρουσιάστηκε ένα ποσοστό απώλειας βάρους της τάξης του 31,6%, το οποίο αν αφαιρεθεί από το

SFd@NP(Ph)₂ (33,5%) αντιπροσωπεύει την καθαρή απώλεια βάρους του προστιθέμενου μορίου ίση με 1,9%. Αυτό υποδεικνύει φόρτωσή του (loading) στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης της τάξης των 0,05mmol ανά gr υλικού [86].



Σχήμα 10: Θερμογράφημα του τροποποιημένου υλικού SFd@NP(Ph)₂

3.2 Καταλυτική μελέτη υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλόκων σε ύφασμα μεταξιού (SF, SFd) για την παραγωγή H₂ από HCOOH

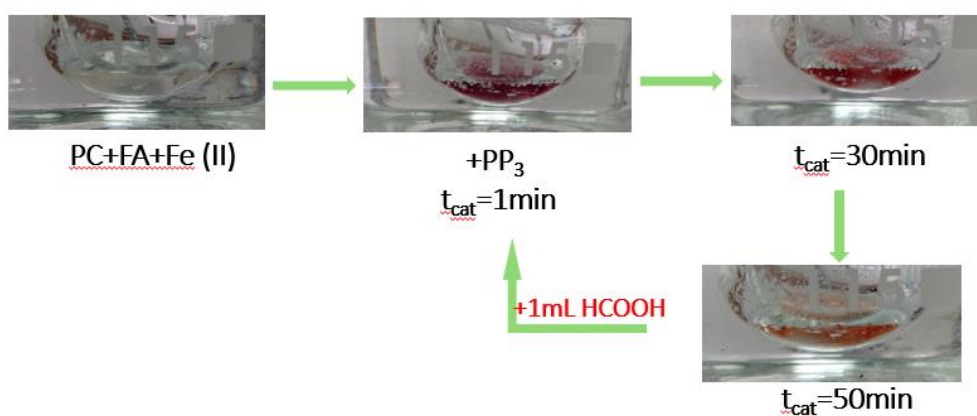
3.2.1 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης των αντίστοιχων ομογενών συστημάτων

Προτού αξιολογηθεί η καταλυτική ικανότητα οποιουδήποτε ετερογενοποιημένου συστήματος κρίθηκε αναγκαία η καταγραφή της αφυδρογόνωσης του FA υπό ομογενείς συνθήκες. Τα αποτελέσματα αυτά θα λειτουργήσουν ως μέτρο σύγκρισης και αξιολόγησης των ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων που θα παρατεθούν στην συνέχεια.

ο ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ Fe/PP₃=[1:1]

Καταλυτική διεργασία

Σε συνολικό όγκο διαλύτη ανθρακικού προπυλενίου (PC) ίσο με 5 ml, προστίθεται ποσότητα 2 ml FA και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 min σε θερμοκρασία 80 °C. Στην συνέχεια, προστέθηκαν 7,5μmol Fe(II) (2,5mg) υπό την μορφή του συμπλόκου Fe(BF₄)₂•6H₂O και αφέθηκαν για ανάδευση 15 min, κατά την διάρκεια των οποίων παρατηρείται ελαφρά αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από διάφανο σε ελαφρώς κίτρινο. Μετά το πέρας των 15 min προστίθενται 7,5μmol PP₃ (5,5mg) (P(CH₂CH₂Ph)₃) προσθήκη που σηματοδοτεί την αρχή της καταλυτικής αντίδρασης και συνοδεύεται με αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε κόκκινο-μωβ παράλληλα με την έκλυση φυσαλίδων. Ο όγκος των παραγόμενων αερίων, που όπως έχει αναφερθεί είναι H₂/CO₂ με αναλογία 1:1, μετρούνταν ανά 10 min και μετά την παραγωγή 1200 ml αερίων γινόταν επιπλέον προσθήκη 1ml FA. Όπως φαίνεται αναλυτικότερα στον Πίνακα 6, το ομογενές σύστημα Fe/PP₃ σε χρόνο κατάλυσης 400 min κατάφερε να παράξει συνολικά V_(H₂+CO₂)=9400ml επιτυγχάνοντας TON=25.600 και TOF=3.838 h⁻¹.



Εικόνα 38: Φωτογραφικό υλικό για την οπτικοποίηση των χρωματικών αλλαγών κατά την διάρκεια της καταλυτική διεργασίας

ο ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ Fe/NP(Ph)₂/PP₃=[1:2:1]

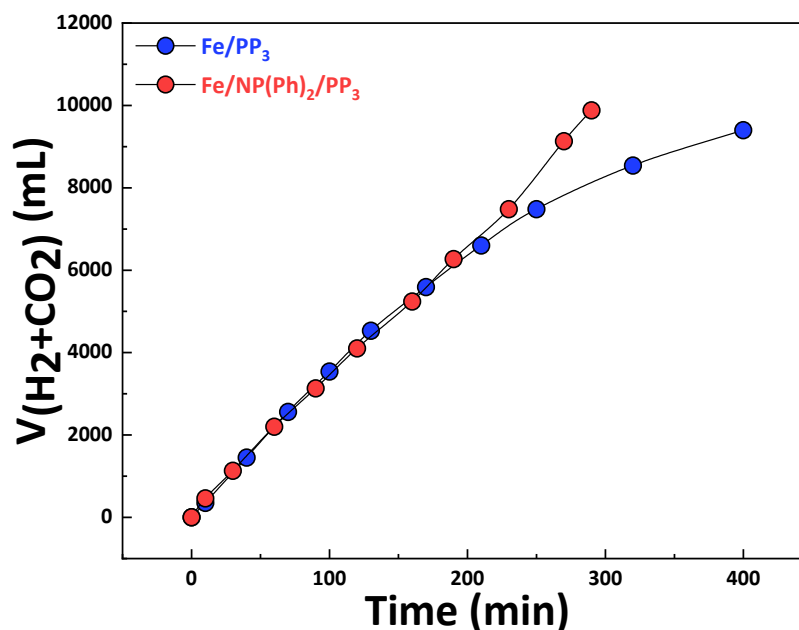
Καταλυτική διεργασία

Σε μίγμα 5 ml PC και 2 ml FA, το οποίο έχει αφεθεί σε ανάδευση για 30min στους 80 °C, προστέθηκαν 7,5μmol Fe(II) (2,5mg) υπό την μορφή του συμπλόκου Fe(BF₄)₂•6H₂O. Το μίγμα αναδεύεται για 15min έως ότου προστέθηκαν σε αυτό 15μmol C₁₅H₁₈NP (3,65mg) και αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλα 20 min. Τελευταία προστέθηκαν 7,5μmol PP₃ (5,5mg) προσθήκη που σηματοδότησε την αρχή της καταλυτικής αντίδρασης με την έκλυση αερίων σε μορφή φυσαλίδων. Ο όγκος των παραγόμενων αερίων μετρούνταν ανά 10 min και μετά από παραγωγή 1200 ml αερίων γινόταν νέα προσθήκη 1ml FA. Το ομογενές σύστημα Fe/NP(Ph)₂/PP₃ είχε παραγωγή αερίων συνολικού όγκου V_(H₂+CO₂)=9880 ml σε χρόνο 290min επιτυγχάνοντας TON=26.933 και TOF=5.576 h⁻¹, συγκεντρωτικά στοιχεία που βρίσκονται και στον Πίνακα 6. Στο Σχήμα 11 που ακολουθεί παρατίθενται η παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου και για τα δύο ομογενή καταλυτικά συστήματα.

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικά καταλυτικά αποτελέσματα των ομογενών συστημάτων

	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP₃	25.600	3.838	23,5	10
Fe/NP(Ph)₂/PP₃	25.933	5.576	34,0	10

Συνθήκες: (α) Σύστημα Fe/PP₃: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 7,5 μmol PP₃, (β) Σύστημα Fe/NP(Ph)₂/PP₃: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 15 μmol NP(Ph)₂, 7,5 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA



Σχήμα 11: Διάγραμμα του όγκου παραγόμενων αερίων από τα ομογενή καταλυτικά συστήματα συναρτήσει του χρόνου στο πλαίσιο της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του FA. Συνθήκες: (α) Σύστημα Fe/PP₃: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 7,5 μmol PP₃, (β) Σύστημα Fe/NP(Ph)₂/PP₃: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 15 μmol NP(Ph)₂, 7,5 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

ο ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Fe^{II}/PP₃/SFd και Fe^{II}/PP₃/SF

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή, ένα καταλυτικό σύστημα μπορεί να ευνοηθεί ως προς την καταλυτική του απόδοση παρουσία βασικών αζωτούχων ομάδων ή ομάδων που φέρουν άτομα φωσφόρου. Οι ομάδες αυτές μπορούν είτε να συνδεθούν τεχνητά μέσω συνθετικών μεθόδων τροποποίησης είτε πιθανόν απλά να προϋπάρχουν ήδη σε κάποιο. Υπό αυτό το σκεπτικό, τόσο το ακατέργαστο όσο και το αποκομιμωμένο μεταξύ φέρουν πληθώρα τέτοιων ομάδων καθώς αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες όπως έχει παρουσιαστεί η δομή τους στο εισαγωγικό μέρος. Για τον λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η καταλυτική ικανότητα αφυδρογόνωσης του HCOOH παρουσία αυτών των υλικών, προκειμένου στις καταλυτικές μελέτες των τροποποιημένων αυτών υλικών με Im και NP(Ph)₂ να αποσαφηνιστεί η συμβολή τόσο του υλικού

όσο και των πρόσθετων μορίων στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος. Έτσι ακολουθεί η παρακάτω καταλυτική αντίδραση όπως αναφέρεται.

Καταλυτική διεργασία:

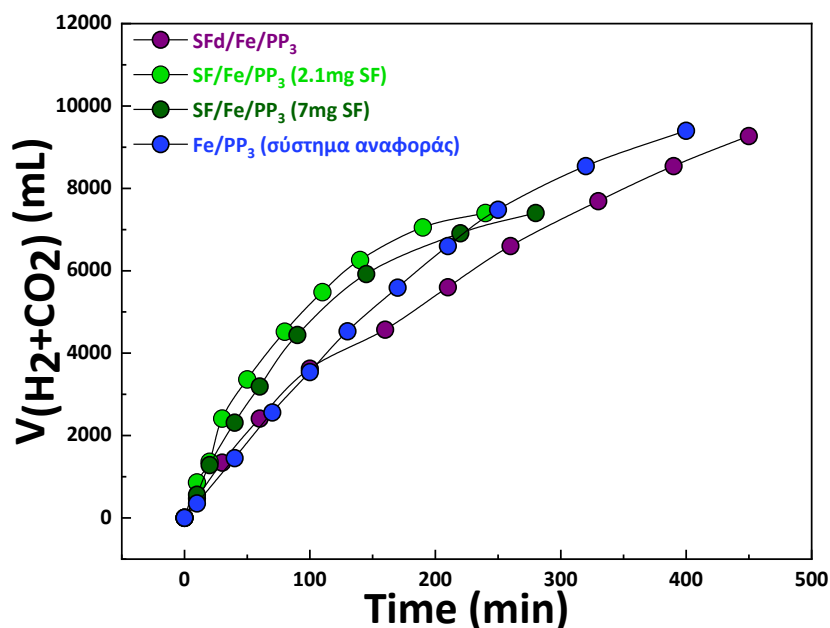
Σε συνολικό όγκο 5ml PC προστίθενται 2ml FA και αφήνονται υπό ανάδευση 30min στους 80 °C. Στην συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη του μεταλλικού κέντρου του Fe(II) (7,5μmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για 15 min στην ίδια θερμοκρασία μέχρι την προσθήκη 2,1 ή 7 mg του υλικού SF ή SFd και αφήνονται υπό ανάδευση για άλλα 20min, με σκοπό να γίνει ο εμποτισμός το υλικού. Τελευταία προστίθεται η PP₃ (7,5μmol) σημείο κατά το οποίο ξεκινά η παραγωγή των αερίων.

Χρησιμοποιώντας 2,1mg SFd, σε συνολικό χρόνο αντίδρασης 450 min παρήχθησαν συνολικά V_(H₂+CO₂)=9270 ml επιτυγχάνοντας TON=25.270 και TOF=3.369 h⁻¹. Υπό ανάλογες συνθήκες αξιολογήθηκαν 2,1 και 7 mg απλού υφάσματος μεταξιού SF, δεδομένα που δίνονται στον Πίνακα 7 και στο Σχήμα 12. Όπως παρατηρείται και στο σχήμα αυτό η αύξηση της ποσότητας του SF δεν ενίσχυσε την παραγωγή των αερίων. Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί ότι κανένα από τα SFd και SF όταν επαναχρησιμοποιήθηκαν σε νέες καταλυτικές αντιδράσεις, αυτές δεν οδήγησαν σε παραγωγή αερίων.

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικά καταλυτικά αποτελέσματα αφυδρογόνωσης FA παρουσία των υλικών SF, SFd

	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/SFd/PP₃ (2,1mg SFd)	25.270	3.369	20,6	10
Fe/SF/PP₃ (2,1mg SF)	20.309	4.953	30,0	9
Fe/SF/PP₃ (7mg SFd)	20.000	4.545	26,4	8

Συνθήκες: (α) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1 mg SFd, 7,5μmol PP₃, (β) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1 mg SF, 7,5μmol PP₃, (γ) 7,5μmol Fe^{II}, 7 mg SFd, 7,5μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

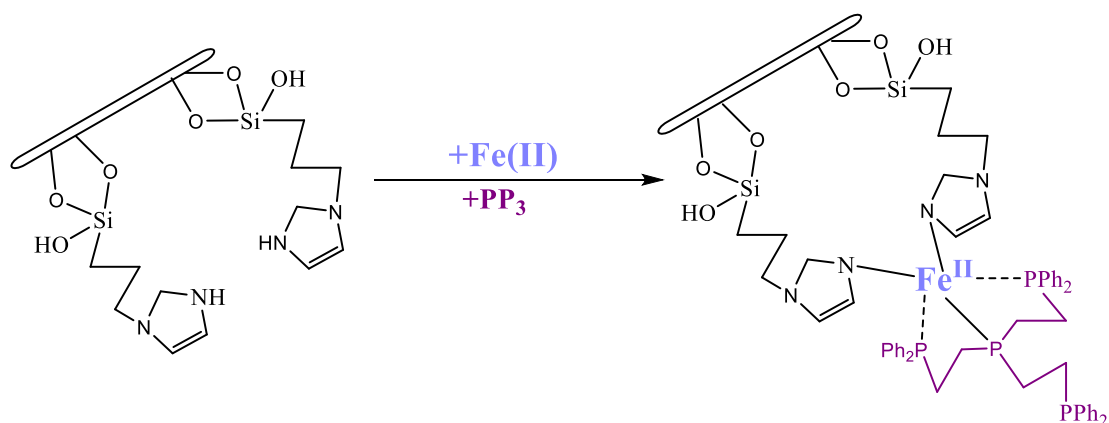


Σχήμα 12: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA συναρτήσει του χρόνου παρουσία SF και SFd. Συνθήκες: (α) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1 mg SFd, 7,5μmol PP₃, (β) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1 mg SF, 7,5μmol PP₃, (γ) 7,5μmol Fe^{II}, 7 mg SFd, 7,5μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

3.2.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης ετερογενών συστημάτων υποστηριγμένων σε μετάξι (SF και SFd)

Γενική καταλυτική πορεία

1. Μίγμα 5 ml PC και 2ml FA αναδεύονται για 30 min στους 80 °C
2. 7,5μmol (2,5mg) Fe(II) (Fe(BF₄)₂•6H₂O) προστίθενται στο αναδευόμενο μίγμα και συνεχίζεται η ανάδευση για άλλα 15min
3. Ακολουθεί η προσθήκη 2,1mg του τροποποιημένου υλικού SF@Im ή SFd@Im και συνεχίζεται η ανάδευση στην ίδια θερμοκρασία για άλλα 20min
4. Τέλος γίνεται η προσθήκη 7,5μmol (5,5mg) PP₃ με την οποία ξεκινά η καταλυτική παραγωγή αερίων



Αντίδραση 10: Προτεινόμενος σχηματισμός συμπλόκων SF@Im/Fe^{II}/PP₃ ή SFd@Im/Fe^{II}/PP₃ για την καταλυτική αφυδρογόνωση του HCOOH

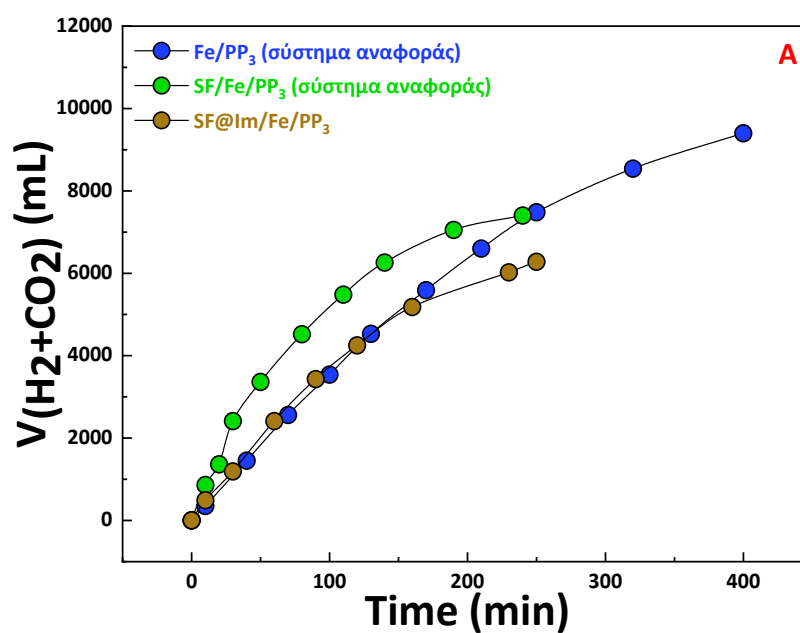
Καταλυτικά αποτελέσματα:

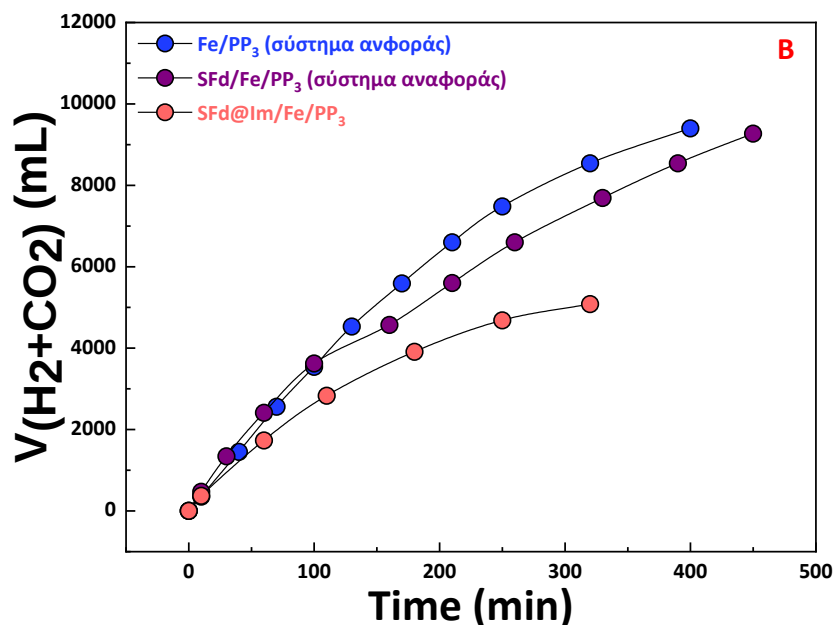
Αξιολογώντας τα καταλυτικά αποτελέσματα των παραπάνω συστημάτων, όπως αυτά δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8 και στο Σχήμα 13, φαίνεται ότι η τροποποίηση που έγινε στο SF οδήγησε σε υψηλότερη απόδοση σε σύγκριση με το SFd γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία της σερισίνης στην εξωτερική επιφάνεια των ινών του μεταξιού. Παρόλα αυτά, τα τροποποιημένα υλικά SF@Im και SFd@Im δεν φαίνεται να ξεπερνούν τις αποδόσεις τόσο του ομογενούς συστήματος όσο και της καταλυτική ικανότητας που διαθέτει από μόνο του το μετάξι. Αυτό το, αποτέλεσμα μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το SF ως υλικό πιθανόν να μην είναι κατάλληλο για την υποστήριξη των καταλυτών, αλλά να μπορεί να λειτουργήσει συγκαταλυτικά λόγω των βασικών θέσεων που διαθέτει.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αφυδρογόνωσης FA καταλυόμενη από τα ετερογενή συστήματα SF@Im/Fe^{II}/PP₃ και SFd@Im/Fe^{II}/PP₃

	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP₃	25.600	3.838	23,5	10
SFd/Fe/PP₃	25.270	3.369	20,6	10
SF/Fe/PP₃	20.309	4.953	30,0	9
SFd@Im/Fe/PP ₃	13.867	2.667	15,9	6
SF@Im/Fe/PP ₃	17.119	4.175	25,1	8

Συνθήκες: Στα συστήματα αναφοράς (κόκκινα γράμματα) οι συνθήκες είναι γνωστές και έχουν αναφερθεί παραπάνω στους Πίνακες 6 και 7(A) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1mg SF@Im, 7,5μmol PP₃, 80 °C, διαδοχικές προσθήκες FA (B) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1mg SFd@Im, 7,5μmol PP₃, 80 °C, διαδοχικές προσθήκες FA

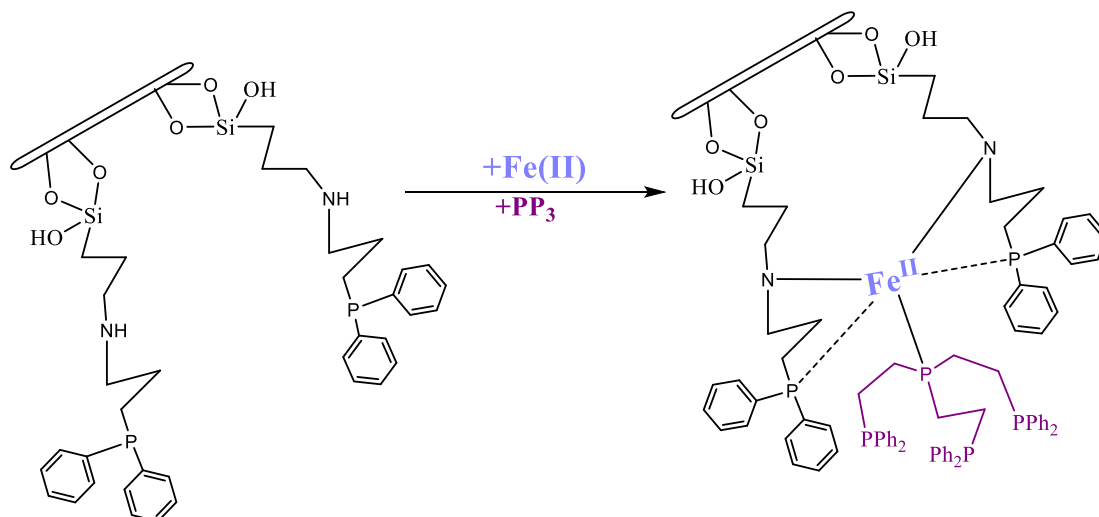




Σχήμα 13: Αφυδρογόνωση FA συναρτήσει του χρόνου καταλυόμενη από τα συστήματα (A)SF@Im/Fe^{II}/PP₃, (B)SF_d@Im/Fe^{II}/PP₃. Συνθήκες: (A) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1mg SF@Im, 7,5μmol PP₃, 80 °C, διαδοχικές προσθήκες FA (B) 7,5μmol Fe^{II}, 2,1mg SF_d@Im, 7,5μmol PP₃, 80 °C, διαδοχικές προσθήκες FA

3.2.3 Αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης του ετερογενούς συστήματος SF_d@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃

Τελευταία έγινε η καταλυτική αξιολόγηση του ετερογενούς συστήματος SF_d@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃, η οποία ακολούθησε την καταλυτική διαδικασία η οποία περιγράφηκε στην παράγραφο §3.2.2.

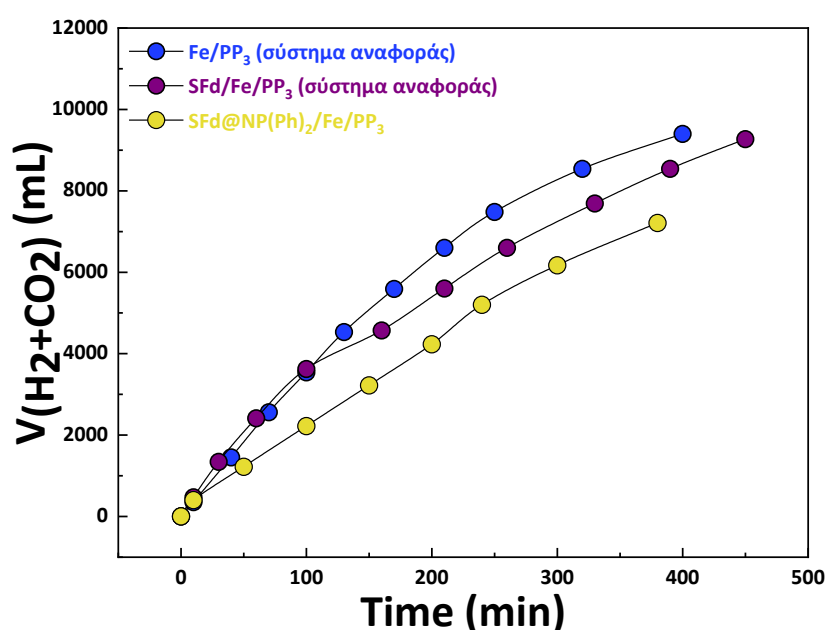


Αντίδραση 11: Προτεινόμενος σχηματισμός συμπλόκου SF_d@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃ για την καταλυτική αφυδρογόνωση του HCOOH

Στους 80 °C, το συγκεκριμένο σύστημα κατάφερε να παράγει μίγμα αερίων $V_{(H_2+CO_2)}=7210$ ml σε χρόνο αντίδρασης 380min με συνολικά $TON=19.600$. Σημειώνεται ότι όταν επαναχρησιμοποιήθηκε δεν λειτούργησε. Στο Σχήμα 14 και στον Πίνακα 9 δίνονται συγκεντρωτικά τα καταλυτικά αποτελέσματα των πειραμάτων με τον συγκεκριμένο οργανικό υποκαταστάτη καθώς και η σύγκρισή του με τα αντίστοιχα τυφλά πειράματα.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αφυδρογόνωσης FA καταλυόμενη από το ετερογενές σύστημα $SF@NP(Ph)_2/Fe^{II}/PP_3$

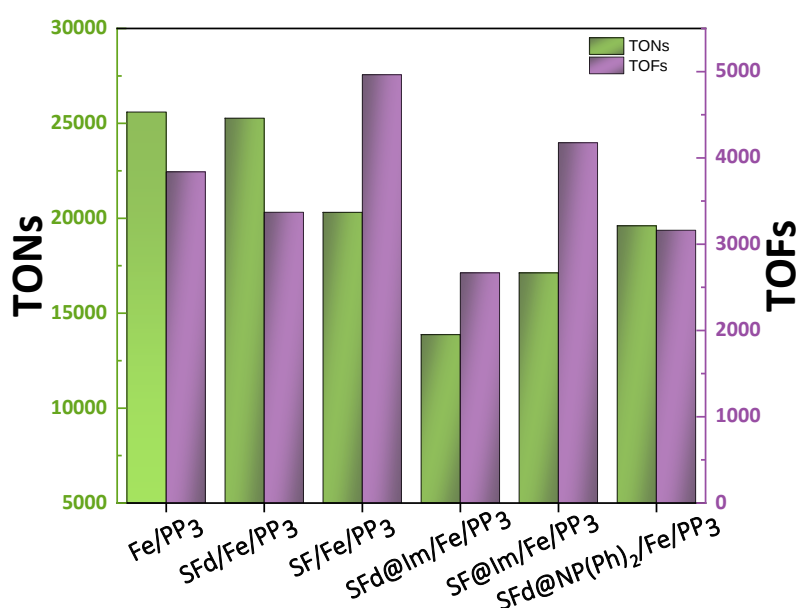
	TON	TOF (h^{-1})	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP_3	25.600	3.838	23,5	10
SFd/Fe/PP_3	25.270	3.369	20,6	10
SFd@NP(Ph)$_2$/Fe/PP_3	19.600	3.161	19,0	8



Σχήμα 14: Αφυδρογόνωση FA συναρτήσεως του χρόνου καταλυόμενη από το σύστημα $SFd@NP(Ph)_2/Fe^{II}/PP_3$. Συνθήκες: 7,5μmol Fe^{II} , 2,1mg $SF@NP(Ph)_2$, 7,5μmol PP_3 , 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Παρακάτω στο Σχήμα 15, απεικονίζεται με την μορφή ραβδογράμματος η αξιολόγηση των παραπάνω συστημάτων. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν, κυρίως στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος που έφερε ως υποκαταστάτη το ιμιδαζόλιο, μπορούν να

συγκριθούν με προγενέστερη μελέτη που έγινε από την ερευνητική μας ομάδα και τους Gkatzoura et al όπου το 2023 ανέπτυξε κάποια καταλυτικά σύστημα ιμιδαζολίου, χρησιμοποιώντας ως υλικό υποστήριξης SiO_2 [63]. Στις περιπτώσεις αυτές, τα ετερογενή συστήματα παρουσίασαν πολύ καλές αποδόσεις όσον αφορά την καταλυτική αφυδρογόνωση του HCOOH , με το σύστημα IPS να δίνει $\text{TON}=17.938$ και $\text{TOF}=4.599$. Από τα συστήματα που περιγράφονται εδώ αυτό που ήταν κοντά σε αυτές τις αποδόσεις είναι το $\text{SF@Im/Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ το οποίο όμως δεν παρουσιάζει τον ίδιο ρυθμό παραγωγής αερίων αλλά ούτε και ανακυκλώνεται. Έτσι οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι, το μετάξι ως υλικό δεν φαίνεται να είναι το κατάλληλο για χρήση ως υλικό υποστήριξης αλλά διαθέτει την ικανότητα να αποπρωτονιώνει μερικά το υπόστρωμα του HCOOH . Οπότε ο κύριος σκοπός χρήσης του επαναπροσδιορίζεται, όπως αναλύεται και συζητείται παρακάτω.



Σχήμα 15: Ραβδόγραμμα με συγκεντρωτικά TONs και TOFs των συστημάτων με χρήση μεταξίου ως υλικό υποστήριξης. Συνθήκες: $7,5\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}$, $2,1\text{mg SF@ NP(Ph)}_2$, $7,5\mu\text{mol PP}_3$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, με διαδοχικές προσθήκες FA

3.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός υποστηριγμένης 3-διφαινυλφωσφινο-1-προπυλαμίνης (NP(Ph)₂) με υλικό υποστήριξης SiO_2

Ύστερα από την αρχική αξιολόγηση του μεταξίου και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση του ως υλικό υποστήριξης, συνεχίσαμε με την ακινητοποίηση της 3-διφαινυλφωσφινο-1-προπυλαμίνης NP(Ph)_2 στην επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας με στόχο την ανάπτυξη ενός νέου ετερογενούς καταλύτη Fe^{II} .

3.3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

Η αρχική αξιολόγηση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη έγινε σε γνωστό υλικό υποστήριξης SiO_2 . Η συγκεκριμένη συνθετική πορεία και ο καθαρισμός του υλικού διακρίνεται σε τρία βασικά βήματα.

ΒΗΜΑ 1° : Αντίδραση πρόδρομου σιλανίου με οργανικό υποκαταστάτη

Σε σφαιρική φιάλη και υπό ανάδευση προστίθενται 15ml MeOH με ποσότητα 1mmol (243 mg) 3-διφαινυλοφωσφίνο-1-προπυλαμίνη ($\text{NP}(\text{Ph})_2$). Στο αναδευόμενο αυτό μίγμα προστέθηκε και 1mmol (220 μl) 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυ-σιλανίου ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$). Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24h υπό αναρροή (reflux) και στην στους 80°C . Ταυτόχρονα έγινε η ξήρανση 400mg SiO_2 στους 120°C για 24h με σκοπό να απομακρυνθούν προσμίξεις και ακαθαρσίες που προϋπάρχουν στο υλικό υποστήριξης.

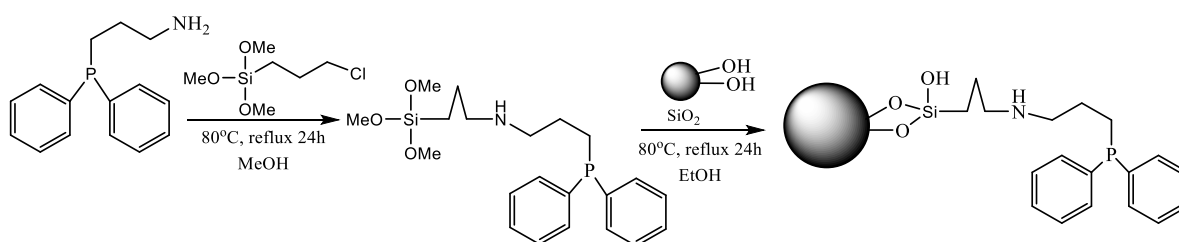
ΒΗΜΑ 2° : Προσθήκη υλικού υποστήριξης (SiO_2)

Μετά το πέρας του πρώτου 24ώρου προστέθηκαν στην φιάλη το SiO_2 μαζί με 5ml EtOH. Το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση για άλλες 24h στις ίδιες.

ΒΗΜΑ 3° : Καθαρισμός τροποποιημένου υλικού

Ως τελευταίο στάδιο της πορείας σύνθεσης ακολουθούν οι διαδοχικές εκπλύσεις του τροποποιημένου υλικού όπου περιλαμβάνει δύο διαδοχικές εκπλύσεις με 4ml EtOH. Παρακάτω φαίνεται αναλυτικά η αντίδραση της σύνθεσης.

Αντίδραση 12: Αντίδραση σύνθεσης του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$



Φασματοσκοπική μελέτη

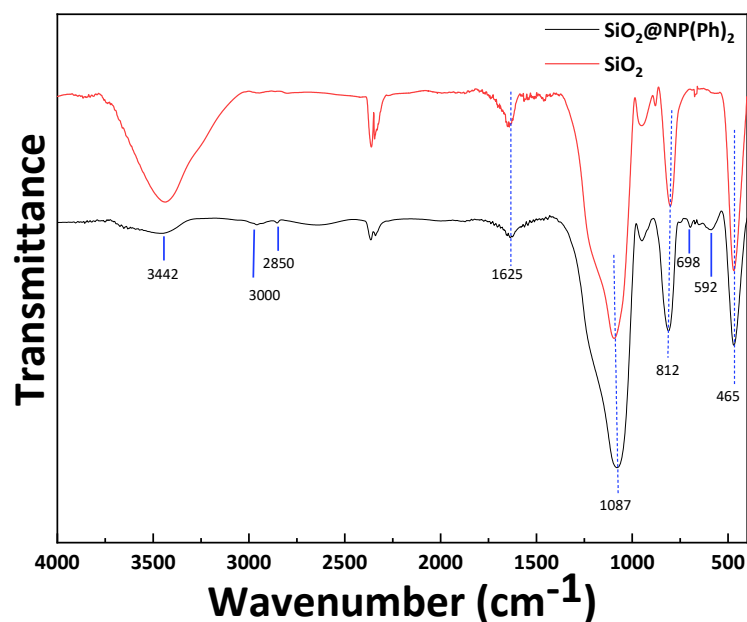
➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Με την βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου, εντοπίστηκαν κορυφές οι οποίες βοήθησαν στον πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού που συντέθηκε στην ενότητα 3.3.1. Οι κορυφές αυτές είναι χαρακτηριστικές τόσο για το ίδιο το υλικό του SiO_2 όσο και για το οργανικό μόριο $\text{NP}(\text{Ph})_2$, που ακινητοποιήθηκε πάνω του. Αναλυτικότερα, και σε

ότι συσχετίζεται με το υλικό υποστήριξης αναφέρεται ότι οι κορυφές που εντοπίζονται στα 465 και στα 812 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις του δεσμού Si-O-Si ενώ στα 1087 cm^{-1} στην δόνηση τάσεως του δεσμού Si-O [91]. Στα 1625 cm^{-1} εμφανίζεται μία κορυφή η οποία αποδίδεται σε δόνηση κάμψης του δεσμού O-H ενώ εκείνη στα 3442 cm^{-1} σχετίζεται με την δόνηση τάσεως του O-H. Σε ότι αφορά την οργανική συνιστώσα, εντοπίζονται οι κορυφές στα 592 και 698 cm^{-1} που σχετίζονται με την δόνηση τάσεως P-C και οι κορυφές στα 2850 cm^{-1} και στα 3000 cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις των αλειφατικών και των φαινυλικών C-H αντίστοιχα [90].

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικά οι αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών του $\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2$

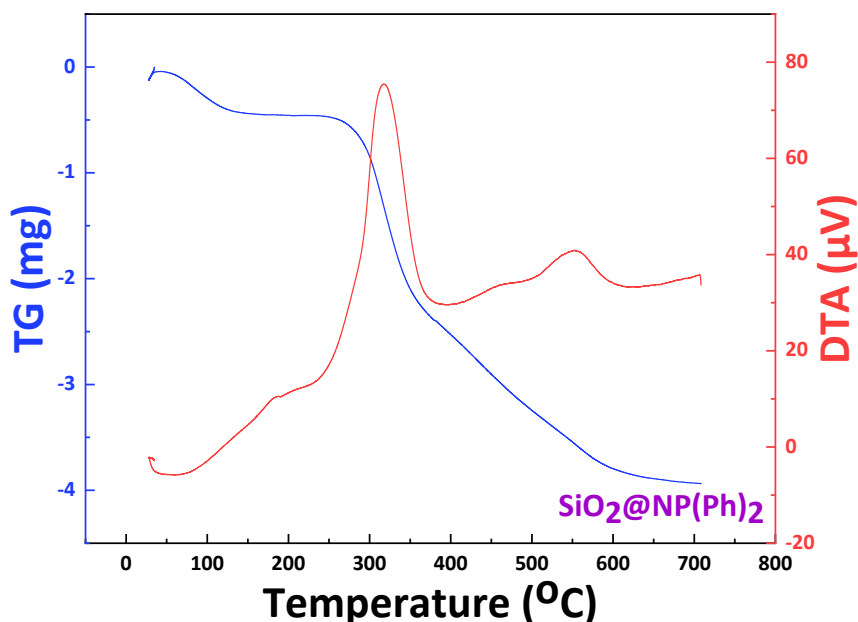
	$\nu(\text{O-H})$	Phenyl C-H	Aliphatic C-H	$\delta(\text{O-H})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\nu(\text{Si-O-Si})$	$\nu(\text{P-C})$
$\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2$	3442	3000	2850	1625	1087	812, 465	698, 592



Σχήμα 16: Φάσμα FT-IR του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2$. Σημειωμένες με διακεκομμένες μπλε γραμμές είναι οι κοινές κορυφές που αφορούν το SiO_2

➤ Θερμοβαρυνμετρική ανάλυση (TG-DTA)

Παρακάτω φαίνεται το θερμογράφημα του $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, το οποίο λήφθηκε υπό ροή αέρα σε θερμοκρασίες από 25-700°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 5°C/min. Κύρια διαφορά της σίλικας ως υλικό υποστήριξης, σε σχέση με το ύφασμα μεταξιού είναι ότι το SiO_2 είναι ένα καθαρά ανόργανο υλικό, οπότε κατά την καύση του η απώλεια μάζας που παρατηρείται οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αποδόμηση του οργανικού μορίου. Για $T < 100^\circ\text{C}$ παρατηρείται μία ενδόθερμη μεταβολή που οφείλεται στην απομάκρυνση διαλυτών και υγρασίας ενώ η κύρια καύση που προσδιορίζει την απώλεια βάρους λόγω του οργανικού φορτίου σε θερμοκρασίες $T = 220\text{-}520^\circ\text{C}$ αγγίζει το ποσοστό του 10,5%, που μετατρέπεται σε 0,3 mmol οργανικού φορτίου/gr υλικού.

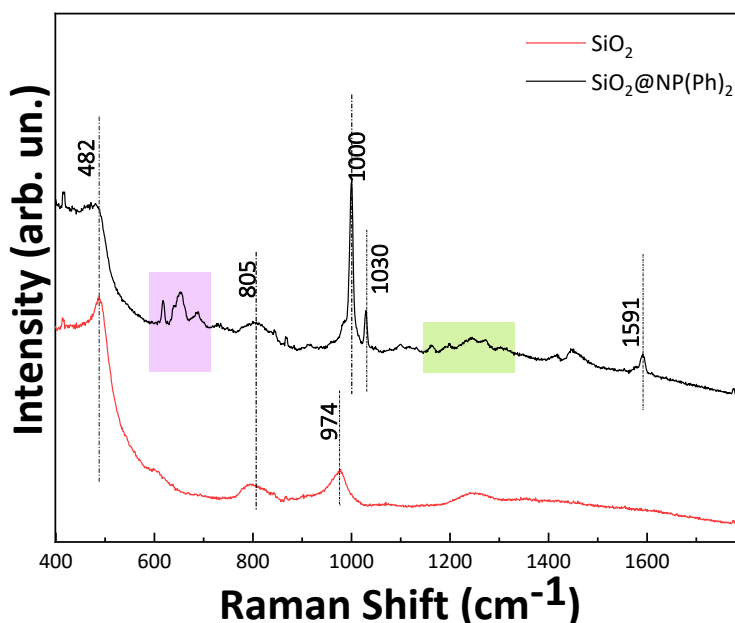


Σχήμα 17: Θερμογράφημα του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

➤ Φασματοσκοπία Raman

Το τροποποιημένο υλικό μελετήθηκε και με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, η οποία μας έδωσε πληροφορίες για την επιφάνεια του υλικού, στοιχεία τα οποία αργότερα χρησιμοποιήθηκαν στην αντίστοιχη καταλυτική μελέτη. Αναλυτικότερα, οι κορυφές που εντοπίζονται στα 482 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις Si-O-Si, ενώ στα 805 cm^{-1} και στα 974 cm^{-1} αντιστοιχούν στην δόνηση κάμψης του O-H και στην συμμετρική δόνηση τάσεως του δεσμού Si-OH, αντίστοιχα [63]. Στο Σχήμα 18 που

φαίνεται το φάσμα Raman σημειώνονται δύο περιοχές με ελαφρύ ροζ (594-709 cm^{-1}) και ελαφρύ πράσινο (1150-1330 cm^{-1}) χρώμα. Η πρώτη αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεως του δεσμού P-C, ενώ εκείνη με πράσινο χρώμα σχετίζεται με τις δονήσεις τάσεως του C-H [90]. Τέλος, οι κορυφές που εντοπίζονται στα 1000 cm^{-1} και στα 1030 cm^{-1} ανταποκρίνονται αφενός στις δονήσεις κάμψης C-H των αρωματικών δακτυλίων και αφετέρου στις δονήσεις τάσεως του δεσμού C-N της προπυλαμίνης.



Σχήμα 18: Φάσμα Raman του υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

3.3.2 Καταλυτική μελέτη του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ για παραγωγή H_2

1. Καταλυτική παραγωγή H_2 από HCOOH

Γενική καταλυτική πορεία

1. Μίγμα 5mL PC και 2mL FA αναδεύονται για 30 min στους 80 °C
2. 7,5 μmol (2,5mg) $\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) προστίθενται στο αναδευόμενο μίγμα και συνεχίζεται η ανάδευση για άλλα 15 min
3. Ακολουθεί η προσθήκη 15 μmol (50mg) του τροποποιημένου υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ και συνεχίζεται η ανάδευση για άλλα 20 min
4. Τέλος γίνεται η προσθήκη 7,5 μmol PP_3 (5,5 mg), η οποία σηματοδοτεί την έναρξη της καταλυτικής παραγωγής των αερίων.

1Α. Εύρεση βέλτιστων καταλυτικών συνθηκών

Με σκοπό να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος και να αξιολογηθεί πλήρως η καταλυτική απόδοση του $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, διερευνήθηκαν διάφορες αναλογίες των αντιδρώντων. Αναλυτικότερα, οι αναλογίες που δοκιμάστηκαν αφορούν τις αναλογίες μετάλλου/ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη/φωσφίνης ($\text{Fe}/\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{PP}_3$) με αυτές να είναι 1:2:1 (7,5:15:7,5 μmol) και 1:4:1 (7,5:30:7,5 μmol) ενώ τα αποτελέσματα αυτών βρίσκονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα και στο σχήμα. Όπως είναι εμφανές, η πορτοκαλί γραμμή αντιπροσωπεύει την παραγωγή αερίων με αναλογίες αντιδρώντων [1:2:1] και οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή αερίων, $V_{(\text{H}_2+\text{CO}_2)}=7300 \text{ mL}$, με χρόνο λειτουργίας $t=280\text{min}$, επιτυγχάνοντας συνολικά $\text{TON}=20.000$ και $\text{TOF}=4.546 \text{ h}^{-1}$, έναντι του ίδιου συστήματος με αναλογία 1:4:1 που ήταν ενεργό για 220 min και έδωσε $V_{(\text{H}_2+\text{CO}_2)}=6020 \text{ mL}$ με συνολικά $\text{TON}=16.411$ και $\text{TOF}=4.472 \text{ h}^{-1}$.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα αφυδρογόνωσης FA καταλυόμενη από το ετερογενές σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$

	TON	TOF (h^{-1})	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP₃	25.600	3.838	23,5	10
NP/Fe/PP₃	25.933	5.576	34,0	10
SiO₂@NP(Ph)₂/Fe/PP₃ 1:2:1	20.000	4.546	26,1	10
SiO₂@NP(Ph)₂/Fe/PP₃ 1:4:1	16.411	4.472	27,4	7

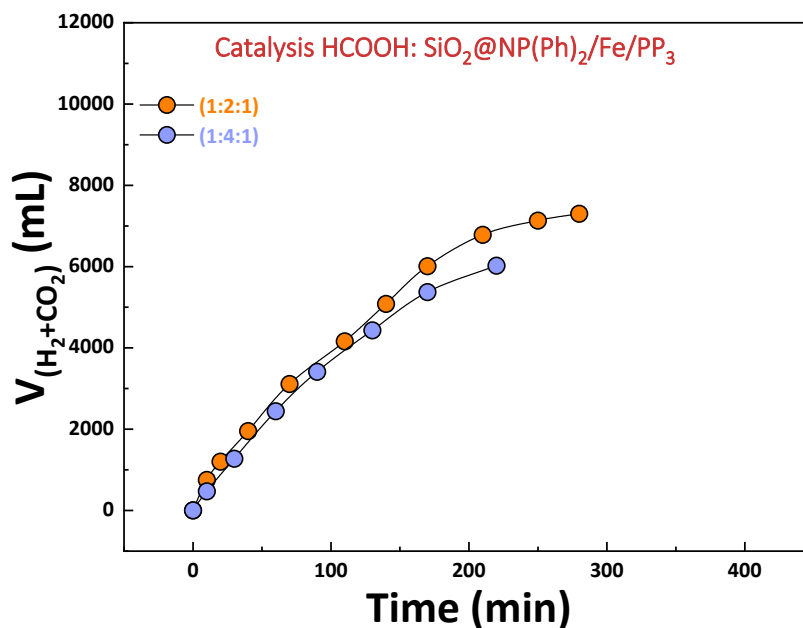
Συνθήκες: Στα συστήματα αναφοράς (κόκκινα γράμματα) οι συνθήκες είναι γνωστές και

έχουν αναφερθεί παραπάνω στον Πίνακα 6. Ακολουθώς, (α) Σύστημα

$\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 15 μmol $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, 7,5 μmol PP_3 ,

(β) Σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe(II), 30 μmol $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$,

7,5 μmol PP_3 , 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

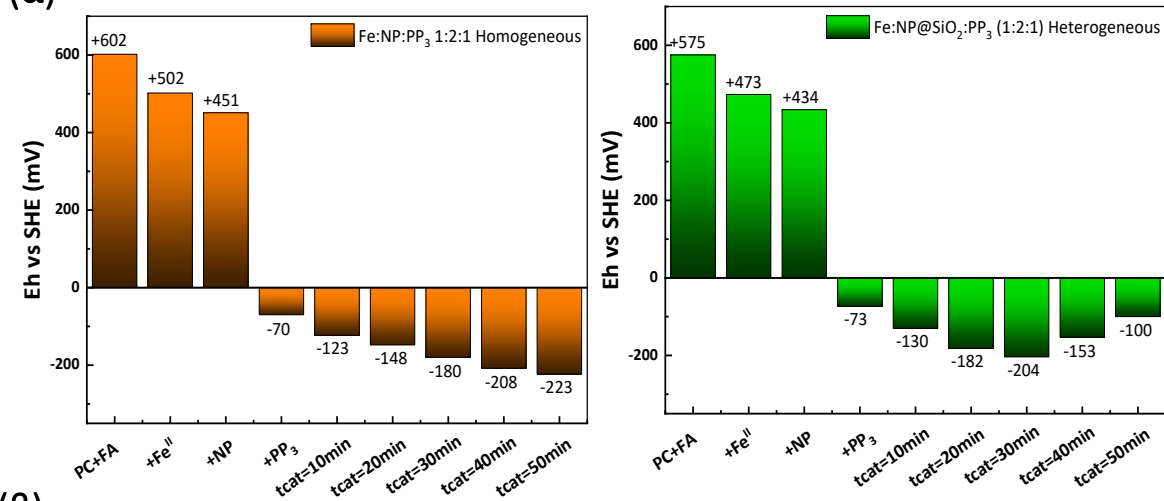


Σχήμα 19: Αφυδρογόνωση FA συναρτήσεως του χρόνου καταλυόμενη από το σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Συνθήκες: (α) Σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$: 5 ml PC, 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{II})$, 15 μmol $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, 7,5 μmol PP_3 , (β) Σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$: 5 ml PC, 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{II})$, 30 μmol $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, 7,5 μmol PP_3 , 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

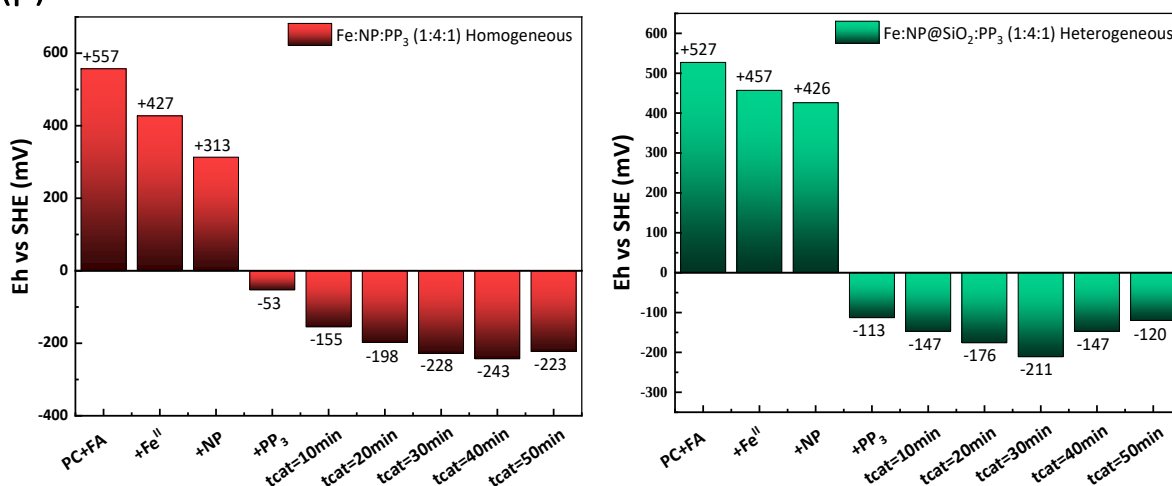
1B. Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος Eh

Έχοντας ως άξονα την προσπάθεια για πλήρη κατανόηση της συμπεριφοράς του ετερογενούς συστήματος $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$, ακολούθησε η μελέτη και η χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος Eh, με την προσθήκη κάθε συνιστώσας του καταλυτικού συστήματος, ομογενούς και ετερογενούς, οπότε και οδηγηθήκαμε στα αποτελέσματα όπως φαίνονται στο Σχήμα 21. Βάση πρόσφατης εργαστηριακής έρευνας που διηξήχθει από την εργαστηριακή μας ομάδα και τους Theodorakopoulos et al, αποδείχθηκε ότι για την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA είναι σημαντική η ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος, με την παρακολούθηση αυτού να προέρχεται από την καταγραφή του δυναμικού του διαλύματος [92].

(α)



(β)



Σχήμα 20: (α) Χαρτογράφηση δυναμικών του ομογενούς συστήματος (πορτοκαλί) και του ετερογενούς συστήματος (πράσινο) για τις αναλογίες 1:2:1, (β) Χαρτογράφηση δυναμικών του ομογενούς συστήματος (κόκκινο) και του ετερογενούς συστήματος (γαλάζιο) για τις αναλογίες 1:4:1

Άξιο παρατήρησης είναι το γεγονός ότι, ενώ γνωρίζουμε ότι η παραγωγή των αερίων ξεκινά ύστερα από την προσθήκη της PP₃, τότε παρατηρούμε αρνητικές τιμές των δυναμικών. Οι τιμές αυτές συνεχίζουν να μειώνονται μέχρι περίπου τα 40 min της καταλυτικής αντίδρασης, που έχει καταναλωθεί η αρχική ποσότητα των 2ml FA που χρησιμοποιήθηκαν. Από εκεί οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι προκειμένου το σύστημα να παράξει μίγμα αερίων μέσω του καταλυτικού του κύκλου, απαιτεί ένα αρκετά αναγωγικό περιβάλλον. Βάση αυτής της απόδειξης, μεταξύ των συστημάτων που μελετήθηκαν παρατηρούμε ότι η αναλογία 1/4/1 στο ομογενές σύστημα κατά την προσθήκη του οργανικού μορίου εμφανίζει πιο αναγωγικό περιβάλλον, +313 mV,

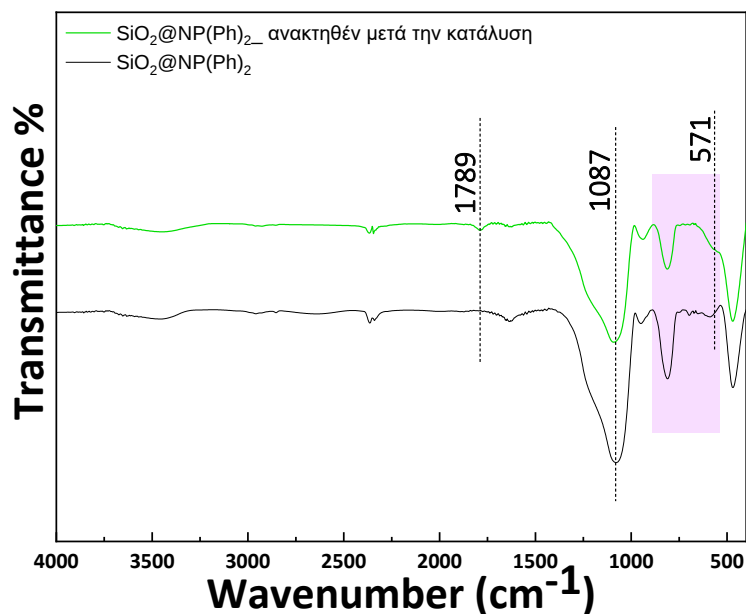
έναντι του αντίστοιχου συστήματος στις αναλογίες 1:2:1 με +451 mV. Η διαφορά αυτή όμως είναι αμελητέα στην περίπτωση του ετερογενούς συστήματος, για αυτό αν και προτιμότερη θα ήταν η αναλογία 1:4:1 λαμβάνοντας υπόψη τα καταλυτικά αποτελέσματα παράλληλα με τα δεδομένα της καταγραφής του δυναμικού του διαλύματος Eh, το επιλαχών σύστημα είναι όταν το ετερογενές οργανικό μόριο βρίσκεται σε διπλάσια ποσότητα μέσα στο διάλυμα (1:2:1).

1Γ. Φασματοσκοπική μελέτη υλικών μετά το πέρας της καταλυτικής διεργασίας παραγωγής H₂

Μετά το τέλος της καταλυτικής διεργασίας ακολούθησε η φασματοσκοπική μελέτη των υλικών που συλλέχθηκαν με σκοπό να διερευνηθούν πιθανές αλλαγές που συνέβησαν τόσο στην επιφάνεια του ίδιου του υλικού υποστήριξης όσο και σε ότι αφορά τον υποκαταστάτη και την ένταξη του μετάλλου σε αυτόν.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Με την χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) επιχειρήσαμε να συλλέξουμε πληροφορίες για το πώς η παρουσία Fe^{II}, FA, PP₃ μπορεί να επηρεάσει τον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη αλλά και το SiO₂. Οι πληροφορίες αυτές προήλθαν μέσω της σύγκρισης του φάσματος IR του ίδιου του υλικού, πριν και μετά την καταλυτική διεργασία. Για τον λόγο αυτό εστιάσαμε την προσοχή μας σε αλλαγές που ίσως υπήρχαν στις βασικές κορυφές του συστήματος αυτού, όπως αυτές αρχικά αναφέρονται στον Πίνακα 10 και στο Σχήμα 17. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η μαύρη γραμμή είναι το IR φάσμα του υλικού SiO₂@NP(Ph)₂ πριν την κατάλυση ενώ η πράσινη γραμμή αναφέρεται στο υλικό που ανακτήθηκε μετά την κατάλυση. Σε γενικές γραμμές δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς την αρχική μορφή των κορυφών, ωστόσο στα 1789 cm⁻¹ της πράσινης γραμμής φαίνεται αμυδρά ο εκ νέου σχηματισμός μίας κορυφής η οποία δεν εντοπίζεται στο αρχικό μας φάσμα και που μπορεί αποδοθεί στην δόνηση τάσεως του δεσμού C=O, που προέρχεται από το μυρμηκικό ανιόν. Επιπλέον, η μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερο μήκος κύματος, στα 571 cm⁻¹, (αρχικά εντοπίστηκε στα 592 cm⁻¹) και ταυτόχρονα η εξαφάνιση της κορυφής από τα 698 cm⁻¹ αποτελούν απόδειξη της ένταξης του Fe^{II} στο σύμπλοκο.

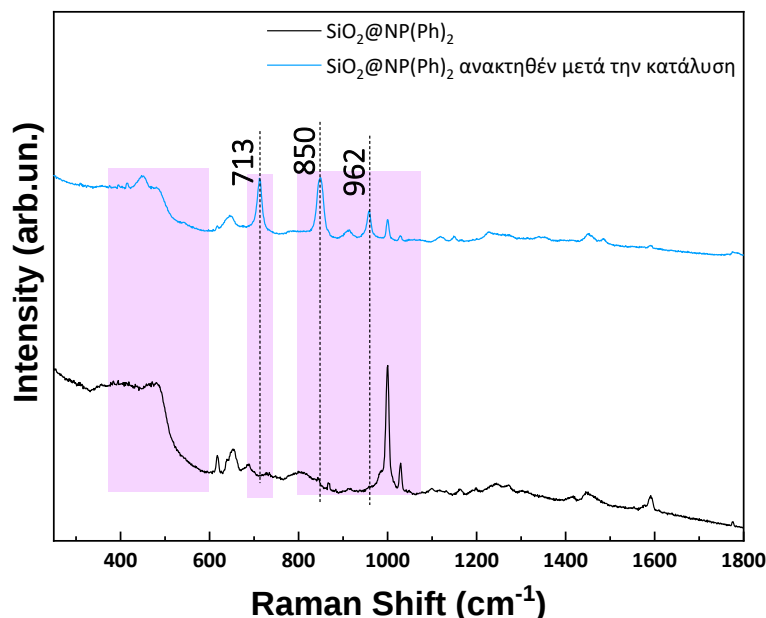


Σχήμα 21: Φάσμα FT-IR του υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ πριν την κατάλυση (μαύρη γραμμή) και του ανακτηθέντος υλικού μετά την κατάλυση (πράσινη γραμμή)

➤ Φασματοσκοπία Raman

Ανάλογα εργαστήκαμε και με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman, η οποία μεταξύ των άλλων μας παρείχε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια του υλικού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 22, συγκρίνοντας το φάσμα του αρχικού υλικού (μαύρη γραμμή) και το φάσμα του υλικού που ανακτήθηκε μετά την κατάλυση (γαλάζια γραμμή) εντοπίζονται κάποιες διαφορές, στις περιοχές που είναι χρωματισμένες με ροζ. Οι διαφορές αυτές επικεντρώνονται κυρίως σε κορυφές ή και περιοχές που σχετίζονται με το υλικό και έχουν να κάνουν με την εμφάνιση νέων κορυφών, την μείωση της έντασης ή την διεύρυνσή τους, υποδηλώνοντας την ανίχνευση PP_3 , Fe^{II} και FA. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι κορυφές που ανιχνεύονται στο φάσμα του ανακτηθέντος υλικού και δεν εντοπίστηκαν στο αρχικό, με κάποιες από αυτές να είναι αποτέλεσμα κοινής συνεισφοράς. Έτσι, η κορυφή στα 713 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσεως P-C της διφαινυλοφωσφίνης και είναι μετατοπισμένη και πιο ισχυρή σε σχέση με το αρχικό υλικό $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, υποδηλώνοντας την ένταξη του Fe στο άτομο P. Ακόμα, το σήμα στα 962 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα της δόνησης τάσεως του του μυρμηκικού ανιόντος (HCOO^-) που πιθανόν είναι προσροφημένο στο ανακτηθέν

υλικό. Τέλος, στα 850 cm^{-1} η ισχυρή αυτή κορυφή είναι αποτέλεσμα δόνησης κάμψεως αρωματικών C-H και ίσως υποδηλώνει παρουσία PP_3 στο ανακτηθέν μετά την κατάλυση υλικό..



Σχήμα 22: Φάσμα Raman του υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ πριν την κατάλυση (μαύρη γραμμή) και του ανακτηθέντος υλικού μετά την κατάλυση (πράσινη γραμμή)

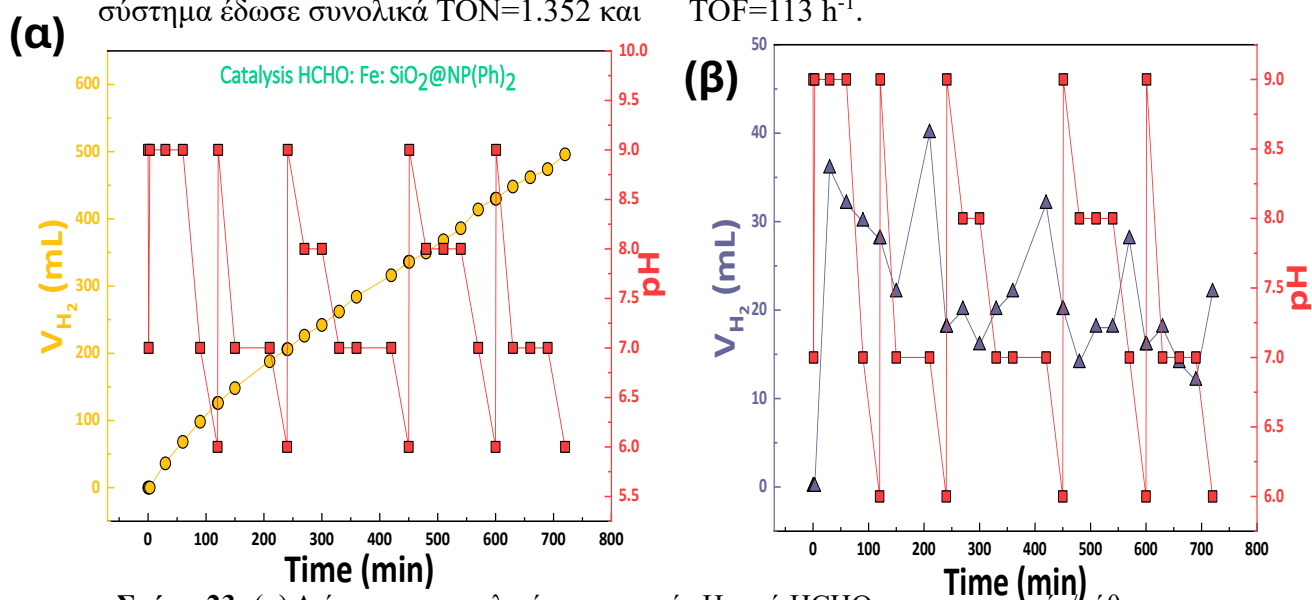
2. Καταλυτική παραγωγή H_2 από HCHO

Γενική καταλυτική πορεία

1. Σε 7 ml THF προστίθενται 7,5 μmol (2,5 mg) $\text{Fe}(\text{II})$ και 15 μmol (50 mg) του υβριδικού υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ και αφήνονται για ανάδευση 30min
2. Ύστερα το THF εξατμίζεται με την χρήση αερίου Ar έως όγκου 1-2ml διαλύματος. Υπό αυτές τις συνθήκες συντίθεται το σύμπλοκο $[\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2\text{-Fe}]$ (Διάλυμα 1)
3. Διάλυμα που αποτελείται από 5ml HCHO και 1ml υδατικού διαλύματος KOH 4M αναδεύεται για 30min σε θερμοκρασία 80°C (Διάλυμα 2)
4. Τέλος, το Διάλυμα 1 προστίθενται στο Διάλυμα 2 και ξεκινά η παραγωγή αερίου H_2 . Το pH του διαλύματος της καταλυτικής αντίδρασης ελέγχεται ανά 30 min μαζί με την μέτρηση του όγκου του παραγόμενου αερίου. Σε περίπτωση που το $\text{pH} < 6$ τότε προστίθεται στάγδην μικροποσότητα KOH 4M έως το pH να βρίσκεται στην περιοχή $7 < \text{pH} < 9$.

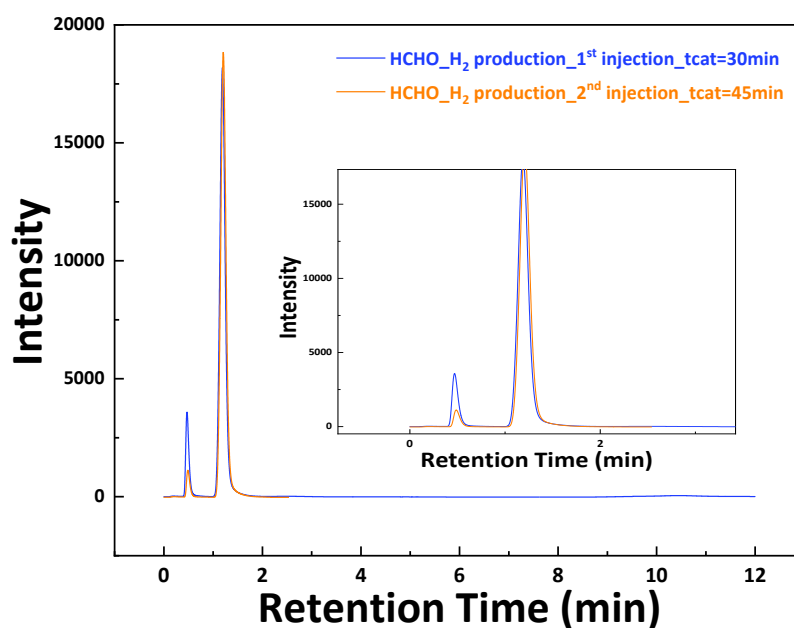
2Α. Εύρεση βέλτιστων καταλυτικών συνθηκών

Πριν καταλήξουμε στο παραπάνω πρωτόκολλο καταλυτικής αντίδρασης, το υλικό $\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2$ παρουσία φορμαλδεΐδης, ελέγχθηκε σε διάφορες συνθήκες. Αρχικά, ερευνήθηκε η συμβολή της βάσης KOH στο διάλυμα της και βγήκε το συμπέρασμα ότι απαιτείται η παρουσία της προκειμένου να παραχθεί αέριο H_2 , καθώς απουσία της, δεν ήταν δυνατή η αφυδρογόνωση του υποστρώματος της φορμαλδεΐδης. Στην συνέχεια, διερευνήθηκε η δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος με ελεγχόμενη ψύξη-θέρμανση. Μέσω αυτή της λειτουργίας, το $[\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2\text{-Fe}]$ βρισκόταν διαρκώς μέσα σε διάλυμα $\text{HCHO}:\text{KOH}$ χωρίς ρύθμιση του pH και παρήγαγε 40 ml αερίων σε συνολικό χρόνο αντίδρασης 4h. Εν αντιθέσει, με την εναλλαγή ψύξης-θέρμανσης και την ρύθμιση του pH σε ελαφρά αλκαλική περιοχή, η απόδοση της κατάλυσης αυξήθηκε αισθητά. Ο χειρισμός αυτής περιλάμβανε αφενός την παρακολούθηση των τιμών του pH ανά 30min μαζί με την καταμέτρηση του όγκου του αερίου H_2 που παραγόταν στο διάστημα αυτό, και αφετέρου την ψύξη του διαλύματος της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου. Μόλις το διάλυμα ψυχόταν για 10min περίπου, η φιάλη επανατοποθετούνταν υπό θέρμανση και η παραγωγή αερίου άρχιζε ξανά. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται η συνολική παραγωγή αερίου H_2 , $V_{\text{H}_2}=496\text{mL}$, αλλά και η καταγραφή/ρύθμιση του pH συναρτήσει του χρόνου. Το καταλυτικό σύστημα έδωσε συνολικά $\text{TON}=1.352$ και $\text{TOF}=113\text{ h}^{-1}$.



Σχήμα 23: (α) Διάγραμμα συνολικής παραγωγής H_2 από HCHO και καταγραφής/ρύθμισης του pH συναρτήσει του χρόνου, (β) Διάγραμμα ρυθμού παραγωγής αερίου H_2 από HCHO και καταγραφής/ρύθμισης του pH συναρτήσει του χρόνου, με καταλύτη $[\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2\text{-Fe}]$.
Συνθήκες: 5 ml HCHO , 1 ml υδατικό διάλυμα KOH 4M, 50 mg καταλύτη $[\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2\text{-Fe}]$

Η αύξηση της απόδοσης της καταλυτικής αφυδρογόνωσης της HCHO με χρήση κύκλων ψύξης-θέρμανσης, υπέδειξε ότι πρόκειται για έναν καταλυτικό κύκλο ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία. Με βάση την βιβλιογραφία, η ψύξη και έπειτα ξανά η θέρμανση της καταλυτικής αντίδρασης μπορεί να επιταχύνει την δημιουργία των ενδιάμεσων όπως η [Fe-μεθανοδιόλη] και το [Fe-υδρίδιο], με αποτέλεσμα να αυξάνει ο ρυθμός και κατ' επέκταση η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης [39]. Επιπλέον, η ρύθμιση του pH απέτρεψε την οξίνιση του διαλύματος λόγω σχηματισμού μυρμηκικού οξέος, το οποίο είναι πρωτονιομένο σε $\text{pH} < 4$, και οδήγησε σε καθαρή παραγωγή H_2 χωρίς την παρουσία CO_2 , όπως επιβεβαιώνεται και από το παρακάτω φάσμα GC. Η πρώτη κορυφή, του Σχήματος 24, αντιστοιχεί σε H_2 ενώ η δεύτερη σε O_2 , που προϋπάρχει στην συνδεσμολογία. Όπως αναμένεται, η κορυφή H_2 από τα 30 min στα 45 min λειτουργίας μειώνεται (βλέπε Σχήμα 24 β), ενώ παράλληλα δεν ανιχνεύεται κορυφή σε Retention Time=10 min, η οποία να υποδεικνύει ύπαρξη CO_2 .



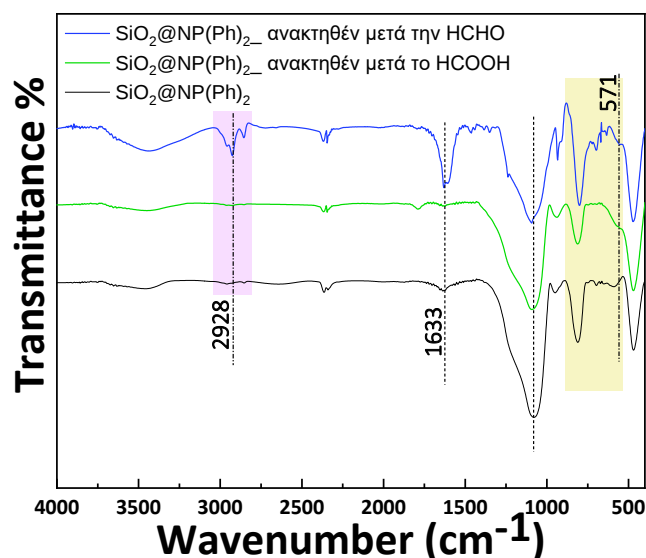
Σχήμα 24: Φάσμα GC του παραγόμενου αερίου κατά την διάρκεια της καταλυτικής αφυδρογόνωσης της φορμαλδεΰδης από τον καταλύτη $[\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2\text{-Fe}]$

2B. Φασματοσκοπική μελέτη υλικών μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης παραγωγής H_2

Παρόμοια με την παράγραφο 1Γ, ακολούθησε και η μελέτη του υλικού για τον εντοπισμό τυχόν διαφοροποιήσεων στα βασικά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

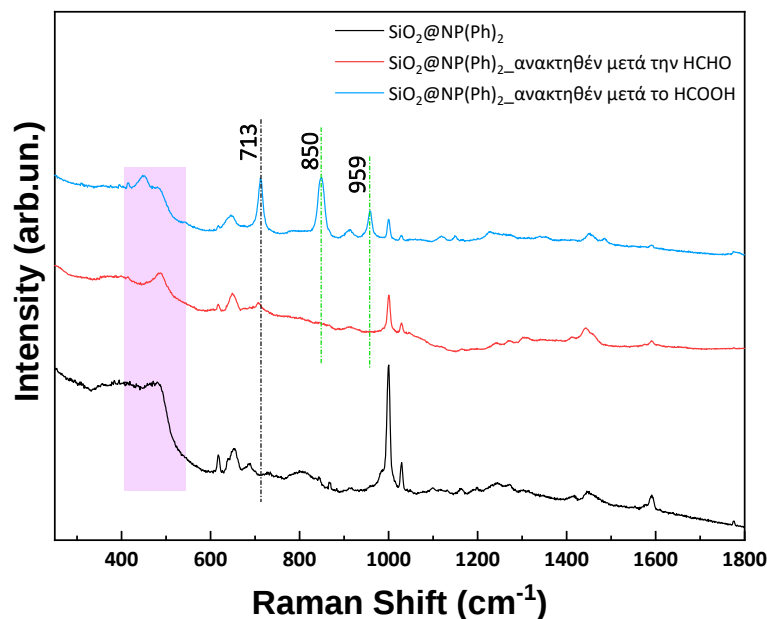
Κατά την εξέταση του φάσματος IR για το ίδιο υλικό πριν και μετά την ανάκτησή του από τη καταλυτική αντίδραση, έγινε προσπάθεια εντοπισμού τυχόν διαφορών στις βασικές κορυφές του φάσματος οι οποίες δεν εμφανίζονται ούτε στο αρχικό υλικό ούτε και στο υλικό μετά την αφυδρογόνωση του HCOOH . Υπό αυτή την σκέψη και παρατηρώντας τα φάσματα του Σχήματος 25, εντοπίζονται αρκετές κορυφές αλλά και περιοχές κορυφών να έχουν διαφορές σε σύγκριση με το αρχικό φάσμα IR του υλικού. Ωστόσο, στο φάσμα που αποτυπώνει το υλικό που ανακτήθηκε μετά την καταλυτική διεργασία αφυδρογόνωσης HCHO (μπλε γραμμή) εμφανίζεται μία καινούρια κορυφή στα 1928 cm^{-1} , η οποία δεν εντοπίζεται σε κανένα από το υπόλοιπα δύο φάσμα IR και μπορεί να συσχετιστεί με την ασύμμετρη δόνηση τάσεως του C-H από την μεθυλενο-ομάδα, η οποία σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση του SiO_2 με την HCHO με προσρόφηση αυτής με αποτέλεσμα την δημιουργία του είδους $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ [93]. Επιπλέον, η ανίχνευση της κορυφής στα 1633 cm^{-1} αφορά την δόνηση κάμψης του O-H και η έντασή της αποδίδεται στο γεγονός ότι το υλικό ανακτήθηκε από βασικό υδατικό διάλυμα. Τέλος, η μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερο μήκος κύματος, στα 571 cm^{-1} , όταν αρχικά είχε εντοπιστεί στα 592 cm^{-1} και ταυτόχρονα η εξαφάνιση της κορυφής από τα 698 cm^{-1} αποτελούν απόδειξη της ένταξης του Fe^{II} στο σύμπλοκο και είναι μία διαπίστωση η οποία συμβαίνει στα φάσματα IR του ανακτηθέντος υλικού μετά τις καταλυτικές αντιδράσεις.



Σχήμα 25: Φάσμα IR του υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ πριν την κατάλυση (μαύρη γραμμή) και του ανακτηθέντος υλικού μετά την κατάλυση HCHO (μπλε γραμμή) και HCOOH (πράσινη γραμμή)

➤ Φασματοσκοπία Raman

Επιπλέον, η φασματοσκοπία Raman λειτούργησε ως ένα εργαλείο παροχής πληροφοριών σχετικά με την κατάσταση του ανακτηθέντος υλικού, μετά την χρήση του στην καταλυτική αφυδρογόνωση HCHO. Στο Σχήμα 26 παρατίθενται τα φάσματα Raman για το αρχικό υλικό (μαύρη γραμμή), το υλικό που ανακτήθηκε μετά την κατάλυση της HCHO (κόκκινη γραμμή) αλλά και για το υλικό που απομονώθηκε μετά την κατάλυση του HCOOH (γαλάζια γραμμή). Η παρουσία του τελευταίου θα μας βοηθήσει στην αναγνώριση διαφοροποιήσεων των κορυφών που οφείλονται καθαρά στην HCHO. Υπό αυτή την έννοια, στην περίπτωση της HCHO εμφανίζεται σήμα στα 713 cm^{-1} το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην δόνηση τάσεως του P-C της διφαινυλοφωσφίνης, που εντοπίζεται ασθενέστερη και στο υλικό που ανακτήθηκε μετά την κατάλυση του FA και μετατοπισμένη σε σχέση με το αρχικό $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$, υποδηλώνοντας ένταξη του Fe^{II} στο άτομο P του υποκαταστάτη. Ταυτόχρονα η εμφάνιση κορυφής στα 850 και 959 cm^{-1} εντοπίζονται μόνο στην περίπτωση του FA και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αφορούν τις δονήσεις κάμψης των αρωματικών C-H και πιθανώς να αποδεικνύει την παρουσία PP_3 καθώς και το προσροφημένο μυρμηκικό ανιόν στην επιφάνεια του υλικού, αντίστοιχα.



Σχήμα 26: Φάσματα Raman του ανακτηθέντος υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ μετά από τις καταλυτικές διεργασίες αφυδρογόνωσης HCOOH (μπλε γραμμή) και HCHO (κόκκινη γραμμή).

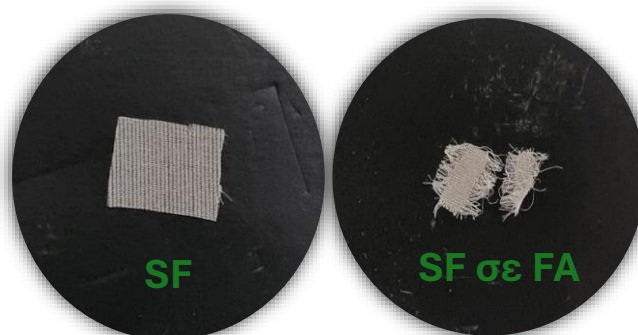
3.4 Αποπρωτονίωση μυρμηκικού οξέος μέσω SF και καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$

Συνεχίζοντας όλα τα προηγούμενα αποτελέσματα, καταλήξαμε ότι το μετάξι δεν έχει τόσο υψηλές καταλυτικές αποδόσεις όταν χρησιμοποιείται ως υλικό υποστήριξης σε σχέση με το όταν χρησιμοποιείται ατόφιο. Αυτό οδήγησε την σκέψη μας στην χρήση του ως ένα υλικό που θα χρησιμοποιείται σαν εξωτερικός παράγοντας για την αποπρωτονίωση του HCOOH με σκοπό την αύξηση της απόδοσης του καταλυτικού συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αρχικά πειράματα διερεύνησης διεξήχθησαν στο σύστημα Fe/PP_3 .

3.4.1 Εύρεση βέλτιστων συνθηκών

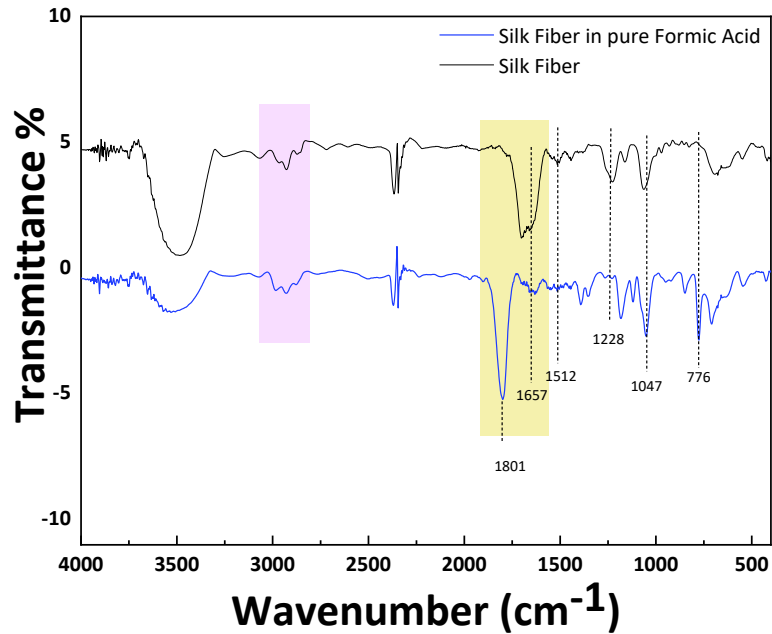
Ως αρχική διαπίστωση κατά την διερεύνηση της αποπρωτονίωσης του μυρμηκικού οξέος είναι το γεγονός ότι, το φυσικό μετάξι SF δεν είναι δυνατόν να υπάρξει μέσα σε διάλυμα καθαρού μυρμηκικού οξέος καθώς αυτό καταστρέφεται και χάνει την αρχική του δομή. Η καταστροφή αυτή συμβαίνει στον βασικό κορμό του ινώδους και προέρχεται από διάσπαση των πεπτιδικών δεσμών, συμπέρασμα το οποίο βασίστηκε

σε φασματοσκοπική μελέτη του κατεστραμμένου από FA μεταξιού, γεγονός το οποίο έχει μάλιστα ανασταλτικά αποτελέσματα στην καταλυτική αντίδραση.



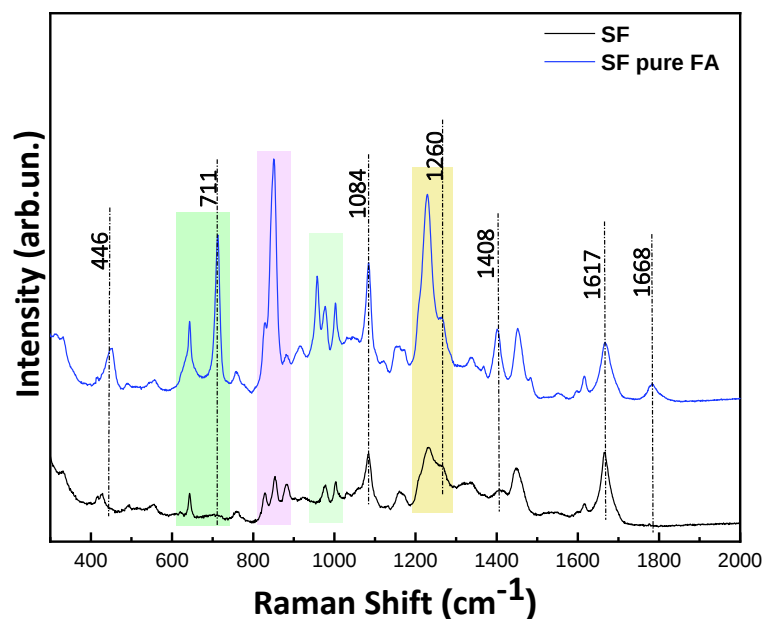
Εικόνα 39: Φωτογραφίες ενός κομματιού SF πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την προσθήκη του σε διάλυμα καθαρού HCOOH

Στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζεται μία σύγκριση φασμάτων IR μεταξύ ενός SF και ενός αντίστοιχου το οποίο έχει εμβαπτιστεί σε FA. Σημειώνεται ότι εντοπίζονται νέες κορυφές όπως για παράδειγμα στα 1801cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δόνηση τάσεως C=O και στα 776cm^{-1} σε δόνηση κάμψης του O=C-O του μυρμηκικού οξέος. Επιπλέον είναι σημαντικό ότι, υπάρχει εξαφάνιση της κορυφής στα 1228cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση του Αμιδίου III, χαρακτηριστικό της βασικής δομής του μεταξωτού ινώδους και μετατόπιση σε μικρότερο μήκος κύματος κορυφής στα 1047 cm^{-1} που αφορά την δόνηση τάσεως του C-OH (καθώς αρχικά εντοπιζόταν στα 1060 cm^{-1}), δεδομένα που αποτελούν απόδειξη ότι παρουσία καθαρού FA υπάρχει αλλοίωση στην βασική δομή του μεταξιού.



Σχήμα 27: Φάσμα IR α) SF (μαύρη γραμμή) β) SF μετά από εμβάπτιση σε μυρμηκικό οξύ (μπλε γραμμή)

Πιο εμπειριστατευμένη εικόνα για την καταστροφή που επιφέρει το FA στο SF, παρέχει η φασματοσκοπία Raman, όπου παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση στην ένταση των ήδη υπάρχοντων κορυφών που σχετίζονται με τα δομικά χαρακτηριστικά του μεταξιού υποδηλώνοντας πιθανή αποσάθρωσή του αλλά και εμφάνιση νέων, λόγω προσρόφησης του FA. Η εμφάνιση των νέων κορυφών στα 446 cm^{-1} , πιθανόν να είναι μία ακόμη απόδειξη καταστροφής της βασικής δομής του μεταξιού, ενώ αυτή στα 711 cm^{-1} να οφείλεται στα κατάλοιπα μυρμηκικού ανιόντος που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του μεταξιού. Οι πληροφορίες που μας δόθηκαν από τις φασματοσκοπίες μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αποπρωτονίωση του μυρμηκικού επιβάλλεται να γίνεται σε πιο προστατευμένες συνθήκες, όπως παρουσία του διαλύτη PC [88].



Σχήμα 28: Φάσμα Raman α) SF (μαύρη γραμμή) β) SF μετά από εμβάπτιση σε μυρμηκικό οξύ (μπλε γραμμή)

Καταλυτική διεργασία Α:

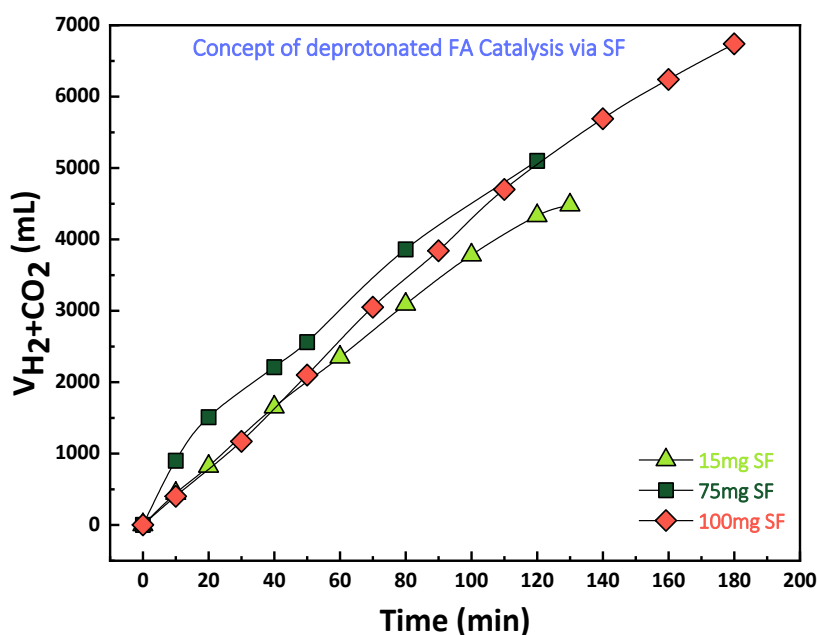
1. Μίγμα 5ml PC και 2ml FA αναδεύονται για 30 min στους 80 °C
2. 7,5μmol Fe(II) ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) προστίθενται στο αναδευόμενο μίγμα και παραμένουν υπό ανάδευση για τα επόμενα 15 min
3. Στο τέλος προστίθεται και ποσότητα 7,5μmol PP_3 και αρχίζει η καταλυτική παραγωγή αερίων

Για την αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες PC/FA καθώς και διάφορες ποσότητες SF, με την διαδικασία να παραμένει συνεχώς ίδια όπως αναφέρεται παρακάτω

- a) Σε αναδευόμενο διάλυμα 5ml PC και 10ml FA προστέθηκαν 15mg SF
- b) Σε αναδευόμενο διάλυμα 3ml PC και 10ml FA προστέθηκαν 75mg SF
- c) Σε αναδευόμενο διάλυμα 3ml PC και 10ml FA προστέθηκαν 100mg SF

Σε κάθε ένα από τα διαλύματα αποπρωτονίωσης (a), (b), (c) η ποσότητα του μεταξιού καταστρεφόταν είτε όπως φαίνεται στην Εικόνα 37 είτε διασπώμενο σε μικρές ίνες. Η απαιτούμενη ποσότητα του 1ml FA για την συνεχή προσθήκη στο διάλυμα της κατάλυσης λαμβανόταν από τα παραπάνω διαλύματα,

συμπεριλαμβανομένης και της ποσότητας PC που υπήρχε μέσα σε αυτό. Έτσι καταλήξαμε στα ακόλουθα αποτελέσματα (Σχήμα 29).



Σχήμα 29: Διάγραμμα συνολικού όγκου παραγόμενων αερίων μέσω του καταλυτικού συστήματος Fe/PP₃ υπό προσθήκη αποπρωτονιωμένου FA με χρήση SF στις αναγραφόμενες ποσότητες συναρτήσει του χρόνου. Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Στον Πίνακα 12 βρίσκονται συνολικά τα αποτελέσματα για την καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος της αποπρωτονίωσης σε σύγκριση με το σύστημα [Fe/PP₃] που έχουμε μελετήσει. Βάση αυτών οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η προσέγγιση αυτή έχει προοπτικές ύστερα από την βελτιστοποίηση των συνθηκών και χειρισμού.

Πίνακας 12: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από Fe/PP₃ μετά από κατεργασία του με SF

Καταλύτης	SF (mg)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP₃	-	25.600	3.838	23,5	10
Fe/PP₃	15mg SF	12.213	5.816	35	8
Fe/PP₃	75mg SF	13.903	6.952	45,5	6
Fe/PP₃	100mg SF	18.374	6.125	37	9

Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

3.4.2 Αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος με SF σε παρτίδες (batches)

1. Εύρεση βέλτιστων συνθηκών

Καταλυτική διεργασία B:

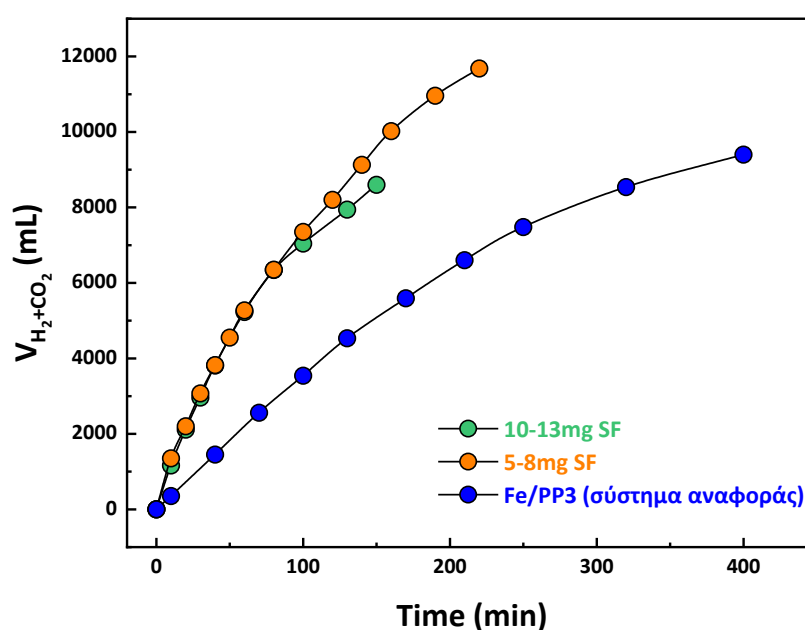
1. Σε διάλυμα 5ml PC και 2ml FA προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα SF και αφήνεται υπό ανάδευση για 20min
2. Αφαιρείται η ποσότητα του SF και το διάλυμα PC και FA αναδεύεται για 30min σε θερμοκρασία 80°C
3. Ακολουθεί η προσθήκη ποσότητας 7,5 μmol Fe(II) και όλο το διάλυμα συνεχίζει να βρίσκεται υπό ανάδευση για άλλα 15min
4. Τέλος, προσθέτουμε 7,5 μmol PP₃ και αρχίζει η καταλυτική παραγωγή αερίων

Η αποπρωτονίωση σε παρτίδες γίνεται με βάση το παρακάτω πρωτόκολλο:

Σε διάλυμα 1ml PC και 2ml FA προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα SF και αφήνεται υπό ανάδευση. Λόγω της περίσσειας μυρμηκικού οξέος, το SF θα αρχίσει να καταστρέφεται οπότε αποφασίσαμε να απομακρύνουμε το κομμάτι του μεταξιού εγκαίρως. Ο εκτιμώμενος χρόνος για την κατεργασία είναι 5min, ανάλογα βέβαια της ποσότητας SF που έχει προστεθεί, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητά του τόσο μεγαλύτερος είναι και ο χρόνος

αντοχής του. Ύστερα από την απομάκρυνση του μεταξιού, η συνεχής προσθήκη μυρμηκικού οξέος γίνεται από την κατεργασμένη μορφή του (1ml κάθε φορά) στην οποία προσθήκη έχει ληφθεί υπόψη και η ποσότητα PC. Έτσι, 1 παρτίδα κατεργασίας αναλογεί σε 2 συνεχόμενες προσθήκες 1ml FA στην καταλυτική αντίδραση.

Ακολουθώντας το παραπάνω πρωτόκολλο, δοκιμάστηκαν 2 διαφορετικές ποσότητες μεταξιού για την κατεργασία/αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος. Η πρώτη περιλάμβανε κομμάτια SF μάζας 5-8mg και η δεύτερη μάζας 10-15mg. Αυτά οδήγησαν στα καταλυτικά αποτελέσματα του Σχήματος 30, όπου γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι πρώτη φορά διαθέτουμε ένα τρόπο κατεργασίας ο οποίος αυξάνει σημαντικά την απόδοση του καταλυτικού συστήματος. Μεγαλύτερη παραγωγή αερίων είχε η χρήση μικρότερης ποσότητας SF με συνολική παραγωγή $V_{H_2+CO_2}=11680$ ml σε χρόνο 220min, έναντι της ποσότητας 10-13mg SF με $V_{H_2+CO_2}=8600$ ml σε 150 min. Οι τιμές TON και TOF δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 13.



Σχήμα 30: : Διάγραμμα συνολικού όγκου παραγόμενων αερίων μέσω του καταλυτικού συστήματος Fe/PP₃ υπό συνεχή προσθήκη αποπρωτονιωμένου σε batches FA με χρήση SF στις αναγραφόμενες ποσότητες συναρτήσει του χρόνου. Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, α)10-13 mg SF, β)5-8 mg SF, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Πίνακας 13: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από Fe/PP₃ μετά από κατεργασία του σε παρτίδες

Καταλύτης	SF (mg)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP₃	-	25.600	3.838	23,5	10
Fe/PP₃	5-8 mg	31.840	8.675	53,1	14
Fe/PP₃	10-15 mg	23.444	9.378	57,3	10

Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, α) 5-8 mg SF, β) 10-15 mg SF, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

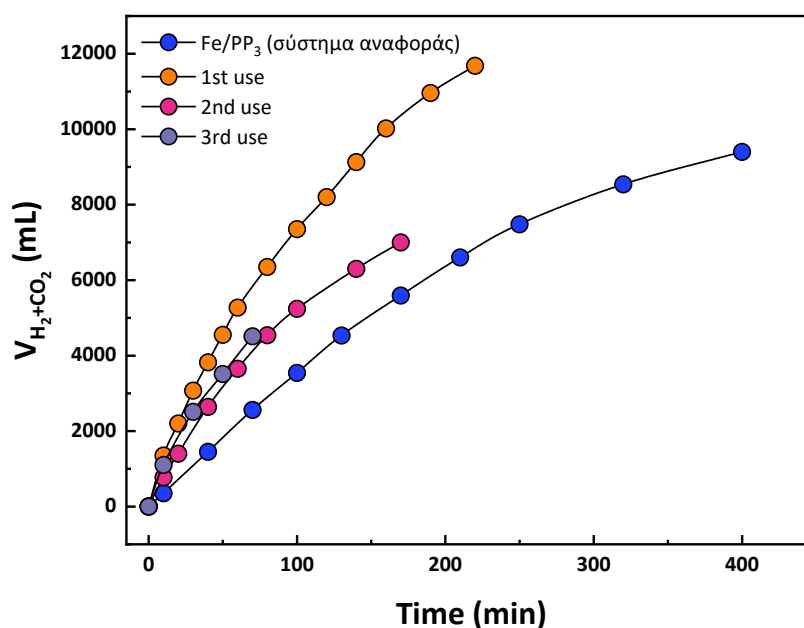
2. Επαναχρησιμοποίηση του SF στην κατεργασία του μυρμηκικού οξέος

Ύστερα από την εύρεση της βέλτιστης ποσότητας μεταξιού που απαιτείται για την αποπρωτονίωση 2ml FA, ακολούθησαν πειράματα επαναχρησιμοποίησης του μεταξιού με σκοπό να δοκιμαστεί η αντοχή του. Έτσι ακολουθήσαμε την πειραματική πορεία όπως αναφέρεται στο παραπάνω σκέλος με το δείγμα του SF που χρησιμοποιούνταν να είναι το ίδιο από την 1^η έως την τελευταία χρήση. Τελικά το μετάξι στην κατεργασία του FA απέδειξε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και 3 φορές ακολουθούμενο όμως από κάποια πτώση στην καταλυτική απόδοση. Σημειώνεται πάντως ότι οποιαδήποτε από τις 3 ανακυκλώσεις του μεταξιού, το σύστημα [Fe/PP]₃ με κατεργασμένο από SF μυρμηκικό οξύ παρουσίαζε αυξημένη απόδοση σε σύγκριση με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε μη κατεργασμένο FA.

Πίνακας 14: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από Fe/PP₃ μετά από κατεργασία του σε παρτίδες

Καταλύτης	Κατεργασμένο FA	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP ₃	OXI	25.600	3.838	23,5	10
Fe/PP ₃	1 ^η κατεργασία	31.840	8.675	53,1	14
Fe/PP ₃	2 ^η κατεργασία	19.082	6.743	41,2	8
Fe/PP ₃	3 ^η κατεργασία	15.293	9.157	56,1	6

Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, 5-8 mg SF, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

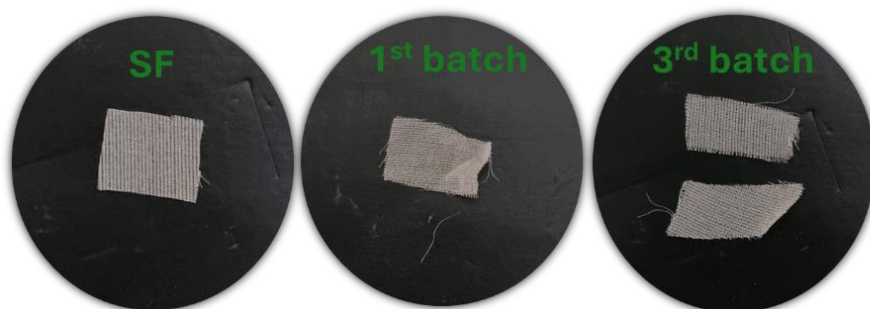


Σχήμα 31: Καταλυτική παραγωγή αερίων συναρτήσει του χρόνου από Fe/PP₃ με FA κατεργασμένο με SF και ακόλουθη επαναχρησιμοποίηση του SF. Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 15 μmol PP₃, α) 5-8 mg SF, β) 10-15 mg SF, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

3. Φασματοσκοπική μελέτη του μεταξιδίου μετά την κατεργασία του μυρμηκικού οξέος

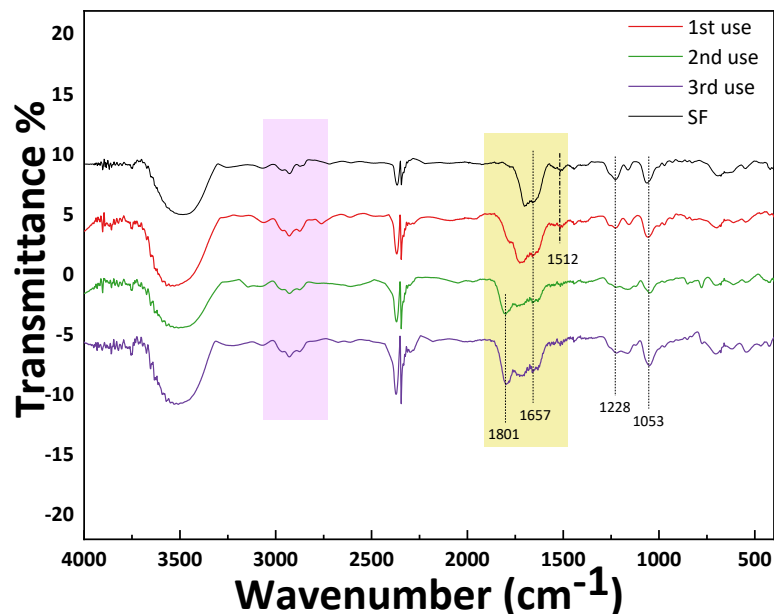
Μετά την καταλυτική μελέτη και την συλλογή δεδομένων σχετικά με την κατεργασία/αποπρωτονίωση του HCOOH, ακολούθησε αναλυτική φασματοσκοπική μελέτη του υλικού με σκοπό να διαπιστώσουμε την επίδραση που έχει το μυρμηκικό

οξύ στην δομή του μεταξιού. Παρακάτω στην Εικόνα 40 απεικονίζεται το μετάξι αφού έχει υποστεί την διαδικασία της κατεργασίας και συγκρίνεται με το αρχικό του υλικό. Όπως είναι και οπτικά εμφανές, η χρήση του αυτή δεν επιφέρει την ίδια καταστροφή με την απευθείας έκθεσή του σε καθαρό διάλυμα HCOOH .



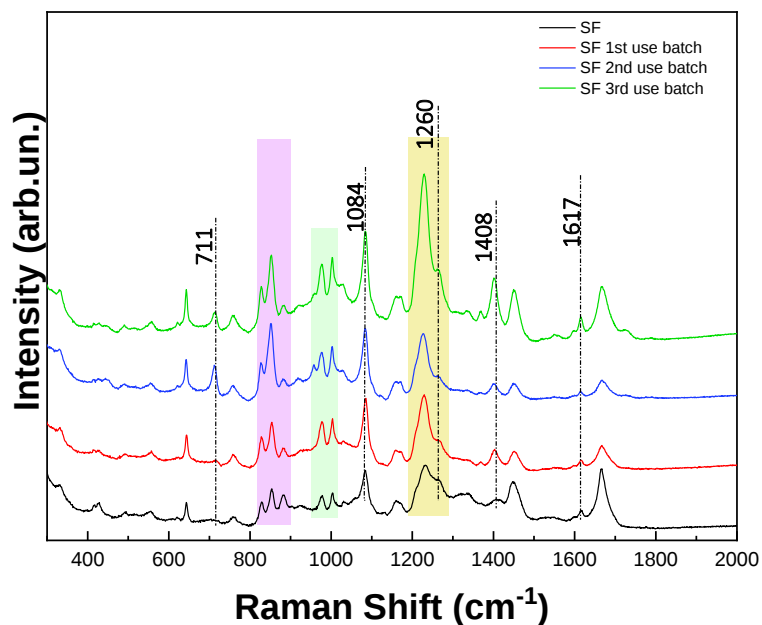
Εικόνα 40: Φωτογραφικό υλικό για την κατάσταση του μεταξιού κατά την υποβολή του στην διαδικασία κατεργασία του FA

Ακολούθησε η φασματοσκοπική μελέτη IR του μεταξιού ύστερα από κάθε κατεργασία αποπρωτονίωσης, φάσματα τα οποία συγκρίθηκαν με το αρχικό φάσμα του ακατέργαστου SF. Στο Σχήμα 32 που ακολουθεί, οι βασικές διαφορές που εντοπίζονται και επισημαίνονται και στο γράφημα σχετίζονται με την δομή του μεταξιού όπως αυτή χαρακτηρίστηκε από την φασματοσκοπία IR. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} που αφορά το Αμίδιο I δεν παρουσιάζει μεταβολές ως προς την μορφολογία και την ένταση, σε αντίθεση με την κορυφή στα 1228 cm^{-1} που σχετίζεται με τις δονήσεις του Αμιδίου III η οποία μειώνεται αρχικά σε ένταση από την 1^η έως την 2^η χρήση και εξαφανίζεται στην 3^η. Λαμβάνοντας υπόψη και προηγούμενες φασματοσκοπικές μελέτες η αξιολόγηση του συγκεκριμένου τύπου δόνησης παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τον βαθμός καταστροφής της δομής του μεταξιού. Αντίστοιχα, η κορυφή στα 1512 cm^{-1} που έχει σχέση με το Αμίδιο II έχει ήδη εξαφανιστεί από την 1^η χρήση. Σημαντική παρατήρηση είναι ωστόσο ότι, η κορυφή στα 1801 cm^{-1} η εμφάνιση της οποίας έχει συσχετισθεί με την προσρόφηση μυρμηκικού οξέος στην εσωτερική δομή του μεταξιού, εμφανίζεται πιο έντονη ύστερα από την 2^η χρήση, διαπίστωση η οποία δικαιολογεί την μείωση της δραστηριότητας σχεδόν κατά 50% στην 3^η χρήση.

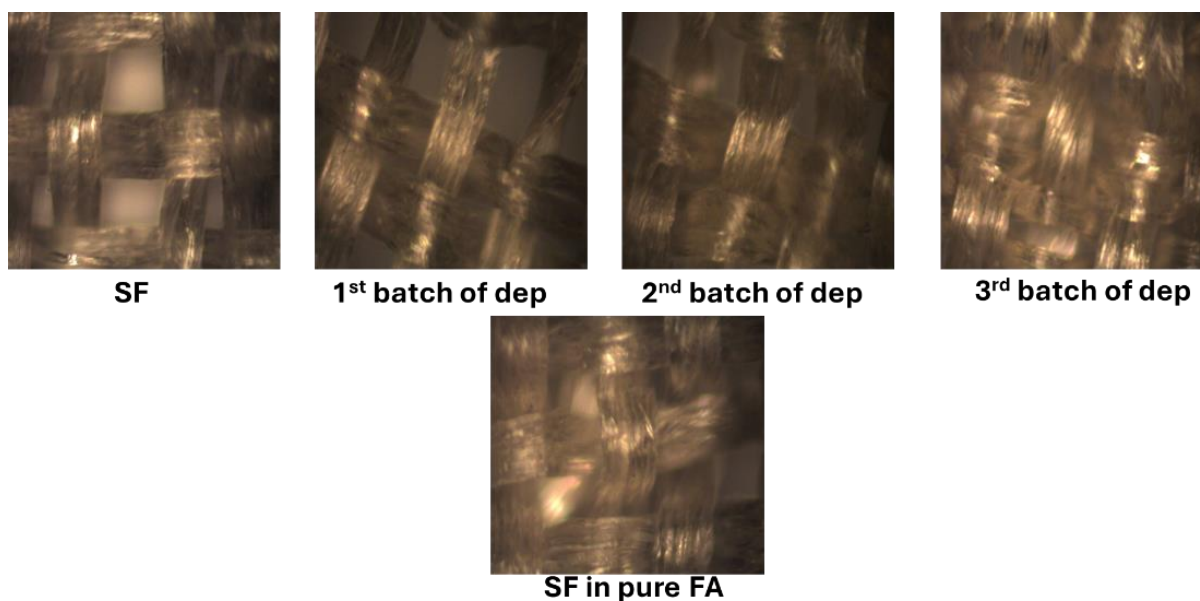


Σχήμα 32: Σύγκριση φασμάτων IR του μεταξιού που χρησιμοποιήθηκε σε διαδοχικές κατεργασίες FA

Επιπλέον πληροφορίες δόθηκαν με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman. Όμοια με τα φάσματα IR λοιπόν, έτσι και εδώ εντοπίζονται διαφορές στις κύριες κορυφές που αφορούν την βασική δομή του μεταξιού από την 2^η χρήση και μετά (Σχήμα 33). Αυτές εντοπίζονται κυρίως ως πιο έντονες κορυφές ή ως εμφάνιση νέων που δεν υπάρχουν στο μη κατεργασμένο μετάξι με μυρμηκικό. Και σε αυτή την περίπτωση η κορυφή που αφορά την προσρόφηση του μυρμηκικού ανιόντος στην επιφάνεια του υλικού στα 711 cm^{-1} εμφανίζεται από την 2^η χρήση του και μετά ενώ η κορυφή στα 446 cm^{-1} που είχε εντοπιστεί στο Σχήμα 28 και συσχετίστηκε με πιθανή απόδειξη καταστροφής του μεταξιού, στο Σχήμα 33 δεν εντοπίζεται σε καμία από τις 3 χρήσεις του. Τέλος, μέσω της συγκεκριμένης φασματοσκοπίας και της προσάρτησης μικροσκοπίου που έχει, είχαμε την ευκαιρία να συλλέξουμε φωτογραφικό υλικό για την επιφάνεια του μεταξιού και την επίδραση που έχει σε αυτήν το αραιωμένο με PC μυρμηκικό οξύ στην κατεργασία/αποπρωτονίωση σε παρτίδες.



Σχήμα 33: Σύγκριση φασμάτων Raman του μεταξιού που χρησιμοποιήθηκε σε διαδοχικές κατεργασίες FA σε παρτίδες



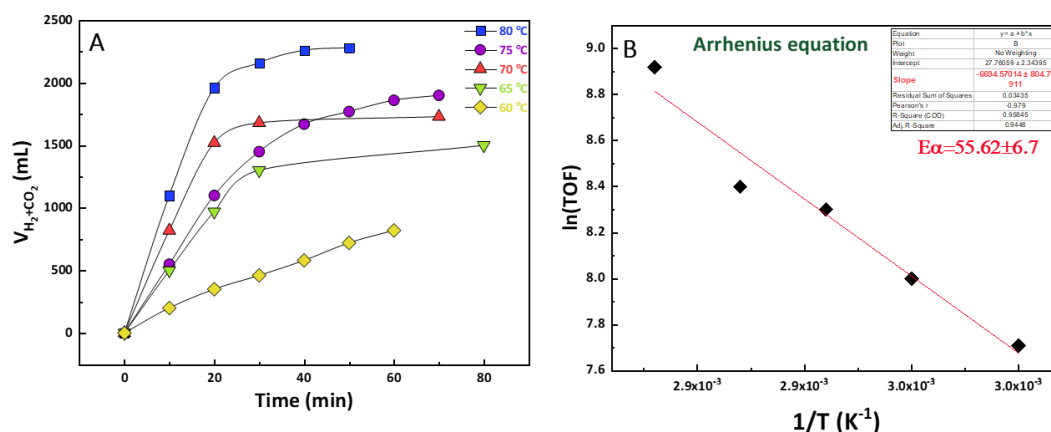
Εικόνα 41: Εικόνες που λήφθηκαν με την βοήθεια του μικροσκοπίου του Raman

3.4.3 Μελέτη της Arrhenius

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζεται η θερμοδυναμική βάση της συνεισφοράς της κατεργασίας/αποπρωτονίωσης του FA με SF στο σύστημα Fe/PP₃ μέσω της μελέτης της Arrhenius. Γνωρίζοντας τις τιμές του δείκτη TOF για 7,5 μmol μετάλλου Fe^{II} σε κάθε μία από τις θερμοκρασίες (80, 75, 70, 65, 60 °C) που παρουσιάζονται στο Σχήμα

34 (α) και εφαρμόζοντας τον παρακάτω τύπο, καταλήγουμε στην ευθείας της εξίσωσης του Σχήματος 34 (β).

$$\ln \text{TOF} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Εξίσωση Arrhenius})$$



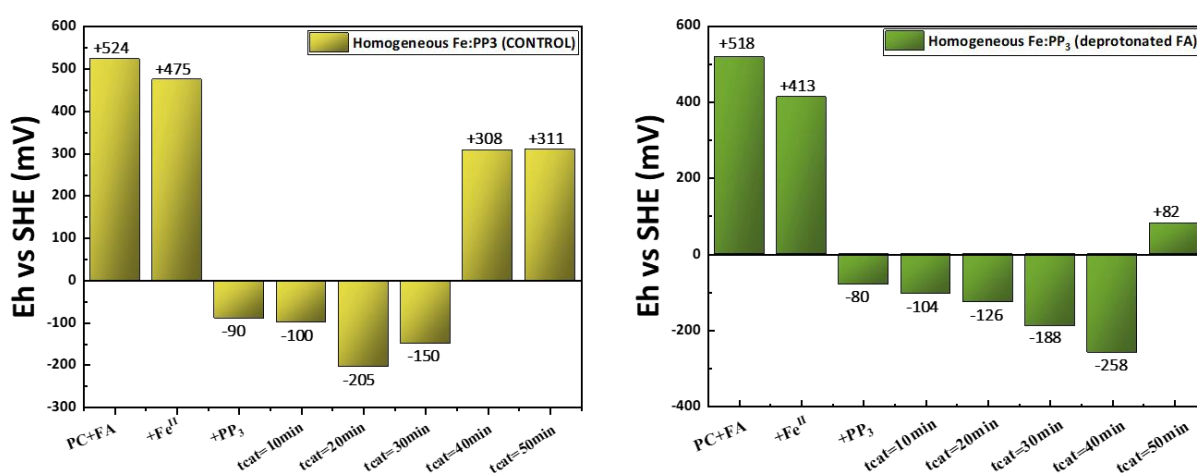
Σχήμα 34: (Α) Διάγραμμα παραγωγής αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες για την αφυδρογόνωση 2 mL FA, (Β) Θερμοδυναμική κινητική Arrhenius για το καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃ μετά από κατεργασία/αποπρωτονίωση του FA με SF

Με βάση την εξίσωση της ευθείας και από την κλίση της υπολογίζεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 55,6 \pm 6,7$ kJ/mol. Με βάση την βιβλιογραφία, για το αντίστοιχο σύστημα Fe/PP₃ που μελέτησε ο Beller η ενέργεια ενεργοποίησης έφτανε στα $77,9 \pm 3,4$ kJ/mol [53], οπότε η μείωση της E_a περίπου κατά 30% στο σύστημά μας αποτελεί ισχυρή απόδειξη ότι η χρήση του SF ως μέσο αποπρωτονίωσης του HCOOH συμβάλει στην μείωση της απαιτούμενης ενέργειας ενός υψηλά ενεργειακού καθοριστικού βήματος.

3.4.4 Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος Eh

Συνεχίζοντας την διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς του συστήματος της αποπρωτονίωσης ακολούθησε η χαρτογράφηση του δυναμικού μετά την προσθήκη κάθε συνιστώσας της καταλυτικής αντίδρασης. Έτσι στο Σχήμα 35 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των Eh για το σύστημα Fe/PP₃, με την χρήση αποπρωτονιωμένου και μη HCOOH. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα δυναμικά λαμβάνουν θετικές τιμές στην περίπτωση του [Fe/PP₃] (κίτρινες μπάρες) σε χρόνο $t_{cat} = 40$ min γεγονός που σημαίνει ότι από εκείνη την χρονική στιγμή και μετά έχει πάψει να υφίσταται το αναγωγικό περιβάλλον στο διάλυμα που επιθυμούμε και η καταλυτική διεργασία φτάνει στο τέλος της. Αντιθέτως, με την χρήση αποπρωτονιωμένου FA (πράσινες

μπάρες) το δυναμικό λαμβάνει ξανά θετικές τιμές σε $t_{\text{cat}}=50\text{min}$, οι οποίες μάλιστα είναι πολύ χαμηλότερες από το σύστημα αναφοράς, παρέχοντας έτσι ένα πιο αναγωγικό περιβάλλον στο διάλυμα, πράγμα το οποίο είναι και ο απώτερος σκοπός για την συνεχή παραγωγή αερίων. Επιπρόσθετα, η συμπλοκοποίηση του Fe^{II} με μερικά αποπρωτονιωμένο FA, δημιουργεί ένα λιγότερο οξειδωτικό περιβάλλον, δηλαδή +413 mV έναντι +475 mV του συστήματος που χρησιμοποιεί πλήρως πρωτονιωμένο FA. Καταλήγοντας λοιπόν, διαθέτουμε ακόμα ένα εργαλείο το οποίο υποδεικνύει γιατί η αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος μέσω υφάσματος μεταξιού έχει θετικό αντίκτυπο στην αφυδρογόνωση FA.



Σχήμα 35: Χαρτογράφηση δυναμικών στο σύστημα Fe/PP₃ με χρήση HCOOH (κίτρινες μπάρες) και στο σύστημα Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου με SF, FA

3.4.5 Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO₂@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃ με συνεχή προσθήκη FA κατεργασμένο με SF

Καταλυτική διεργασία Γ:

1. Σε διάλυμα 5ml PC και 2ml FA προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα SF και αφήνεται υπό ανάδευση για 20min
2. Αφαιρείται το SF και το διάλυμα PC και FA αναδεύεται για 30min σε θερμοκρασία 80°C
3. Ακολουθεί η προσθήκη ποσότητας 7,5μmol Fe(II) και όλο το διάλυμα συνεχίζει να βρίσκεται υπό ανάδευση για άλλα 15min
4. Αργότερα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα που αντιστοιχεί σε 15μmol του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη, δηλαδή του τροποποιημένου υλικού

SiO₂@NP(Ph)₂. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη (%) φόρτωση του υποκαταστάτη στο υλικό που προσδιορίστηκε από την θερμική ανάλυση. Το μίγμα της αντίδρασης συνεχίζει να βρίσκεται υπό ανάδευση για 20min ακόμα.

5. Στο τέλος, γίνεται η προσθήκη 7,5 μmol PP₃ που εκκινεί την παραγωγή αερίων

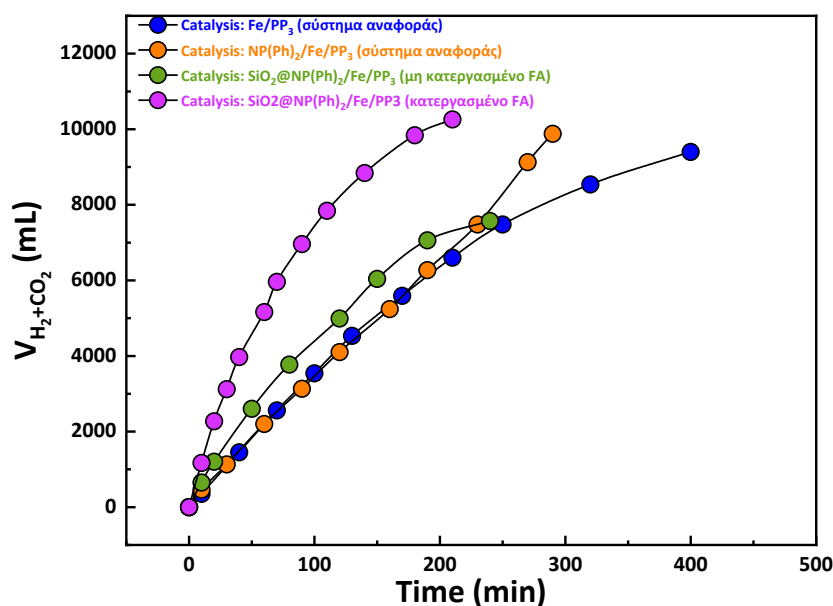
Η κατεργασία του HCOOH έγινε όπως αναφέρεται στην ενότητα 3.4.2. Καταλυτική διεργασία B.

Παρακάτω στο Σχήμα 36 ακολουθεί το διάγραμμα παραγωγής αερίων του συστήματος που μελετάται και όπως είναι εμφανές κατάφερε να οδηγήσει σε αυξημένη παραγωγή H₂, ακόμα και σε σύγκριση με το αντίστοιχο ετερογενές σύστημα με χρήση μη αποπρωτονιωμένου μυρμηκικού οξέος. Αναλυτικότερα, σε χρόνο 210min η παραγωγή αερίων έφτασε τα V_{H₂+CO₂}=10.260 ml με συνολικά TON=27.970 και TOF=7.991 h⁻¹. Άρα το ετερογενές σύστημα SiO₂@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃ με FA κατεργασμένο μέσω SF είναι το αποδοτικότερο μέχρι στιγμής σύστημα που σχετίζεται με τον υποκαταστάτη NP(Ph)₂. Το σύστημα αυτό δεν ανακυκλώνεται.

Πίνακας 15: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από SiO₂@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃ μετά από κατεργασία του με SF σε batches

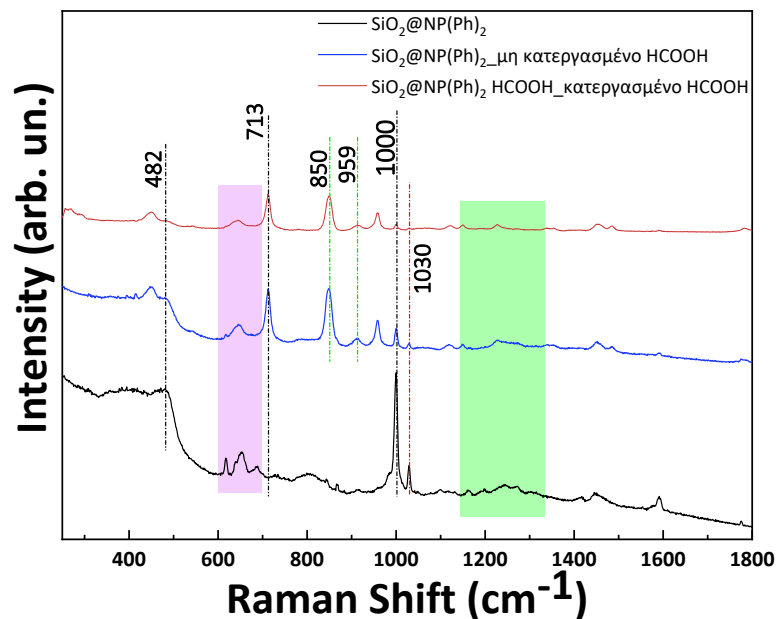
Καταλύτης	Κατεργασία FA με SF	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃	OXI	25.933	5.576	34,0	10
SiO ₂ @NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃	OXI	20.000	4.546	26,1	10
SiO ₂ @NP(Ph) ₂ /Fe ^{II} /PP ₃	NAI	27.970	7.991	49,0	12

Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 15 μmol SiO₂@NP(Ph)₂, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA



Σχήμα 36: (Α) Καταλυτική παραγωγή αερίων από όλα τα συστήματα που φέρουν τον υποκαταστάτη NP(Ph)₂. Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 15 μmol SiO₂@NP(Ph)₂, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Ύστερα από την συλλογή των καταλυτικών δεδομένων ακολούθησε η φασματοσκοπική μελέτη των υλικών μετά την καταλυτική διεργασία. Αυτή την φορά επικεντρωθήκαμε κυρίως στην φασματοσκοπία Raman με σκοπό να δούμε τις διαφορές που επιφέρει η επίδραση του κατεργασμένου και μη μυρμηκικού οξέος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 37, δεν υπάρχει κάποια διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων, δηλαδή του υλικού που λειτούργησε με κατεργασμένο/αποπρωτονιωμένο με SF μυρμηκικού οξέος και μη, επικροτώντας τον καλό χειρισμό και την συνακόλουθη αύξηση της δραστηρότητας που παρατηρούμε.



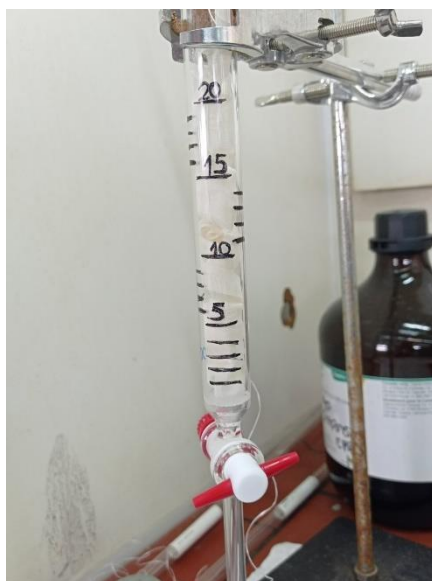
Σχήμα 37: Φάσματα Raman ανακτηθέντων καταλυτικών υλικών μετά την κατάλυση με χρήση κατεργασμένου HCOOH με SF και μη κατεργασμένου

3.4.6 Ανάπτυξη στήλης με SF για την κατεργασία/αποπρωτονίωση του FA

Η συνέχεια της ιδέας της κατεργασίας/αποπρωτονίωσης του μυρμηκικού οξέος μέσω μεταξιού SF, οδήγησε στην ανάπτυξη μιας στήλης για ταχεία κατεργασία. Η ανάπτυξή της είχε ως σκοπό στο να γίνει πιο εύχρηστη η εφαρμογή αυτή μέσω της μαζικής και ταχείας αποπρωτονίωσης HCOOH, η οποία βέβαια θα μπορούσε να λάβει και διαστάσεις βιομηχανικού επιπέδου.

Καταλυτική διεργασία Δ

1. Στήλη χρωματογραφίας βαθμονομείται και πακτώνεται με ποσότητα 0,9gr SF, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 42



Εικόνα 42: Στήλη SF

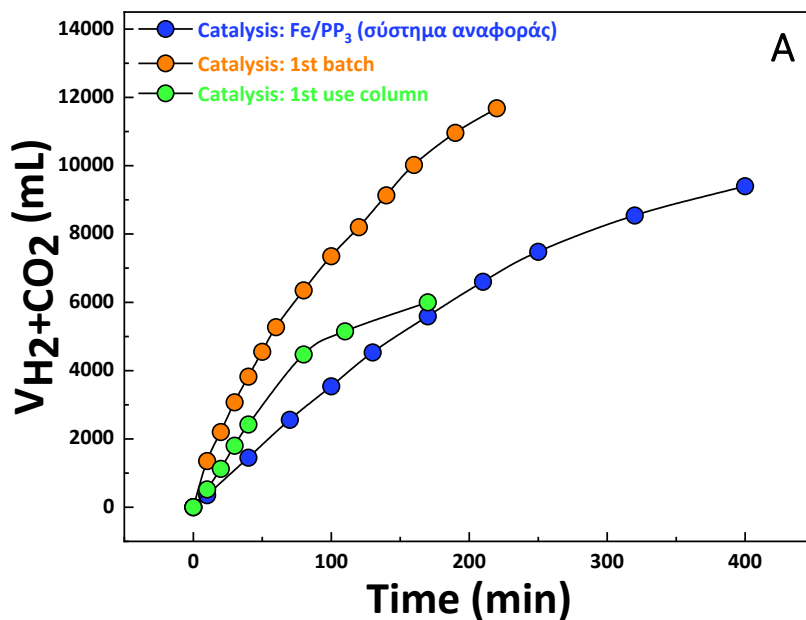
2. Παρασκευάζεται διάλυμα από 5ml PC και 10ml FA και αφήνεται υπό ανάδευση για 10min
3. Το διάλυμα PC+FA πληρώνει την στήλη
4. Με την βοήθεια της στρόφιγγας ρυθμίζουμε την ροή του διαλύματος ώστε όλο το διάλυμα να έχει περάσει από την στήλη 5min
5. Το κατεργασμένο/αποπρωτονιωμένο μυρμηκικό οξύ συλλέγεται σε ένα άλλο δοχείο και η στήλη ξεπλένεται και καθαρίζεται από υπολείμματα οξέος με MeOH. Κάθε φορά που χρειάζεται να τροφοδοτήσουμε το σύστημα με νέα ποσότητα FA, αυτό συλλέγεται από την στήλη SF.
6. Τα υπόλοιπα βήματα της καταλυτικής διεργασίας παραμένουν ίδια όπως έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες

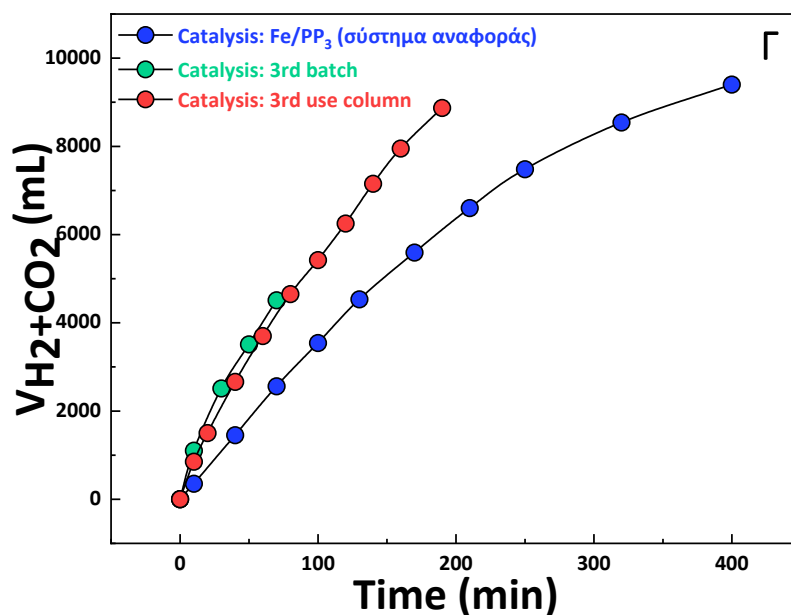
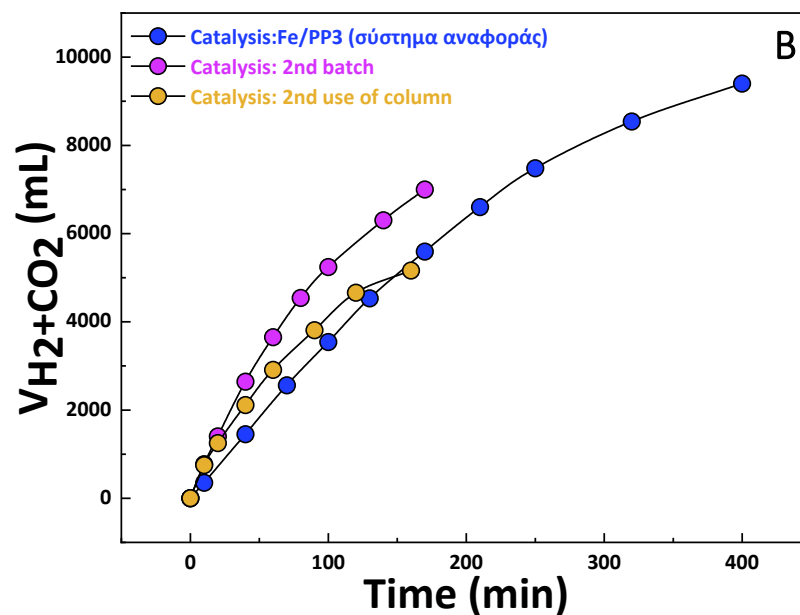
Η διεργασία αυτή δοκιμάστηκε 3 φορές (όσο και η επαναχρησιμοποίηση του SF στην αποπρωτονίωση σε παρτίδες) στο σύστημα Fe/PP₃ και η αντίστοιχη παραγωγή τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 38, από όπου παρατηρείται ότι η καταλυτική του απόδοση δεν ανέρχεται στα ίδια επίπεδα με την κατεργασία σε παρτίδες, ωστόσο η παραγωγή των αερίων συνεχίζει να βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα από το σύστημα αναφοράς Fe/PP₃. Τα συνολικά και συγκριτικά αποτελέσματα με τους δύο τρόπους κατεργασίας του FA φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16: Καταλυτική αφυδρογόνωση FA από Fe^{II}/PP₃ μετά από κατεργασία του από στήλη SF

Καταλύτης	Τρόπος κατεργασίας FA	TON	TOF (h ⁻¹)	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
Fe/PP ₃	ΚΑΜΙΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	25.600	3.838	23,5	10
Fe/PP ₃	1 ^η χρήση παρτίδες	31.840	8.675	53,1	14
Fe/PP ₃	1 ^η χρήση στήλη	16.356	5.780	35,3	8
Fe/PP ₃	2 ^η χρήση παρτίδες	19.082	6.743	41,2	8
Fe/PP ₃	2 ^η χρήση στήλη	14.066	5.268	32,3	7
Fe/PP ₃	3 ^η χρήση παρτίδες	15.293	9.157	56,1	6
Fe/PP ₃	3 ^η χρήση στήλη	24.180	7.628	46,7	9

Συνθήκες: 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA





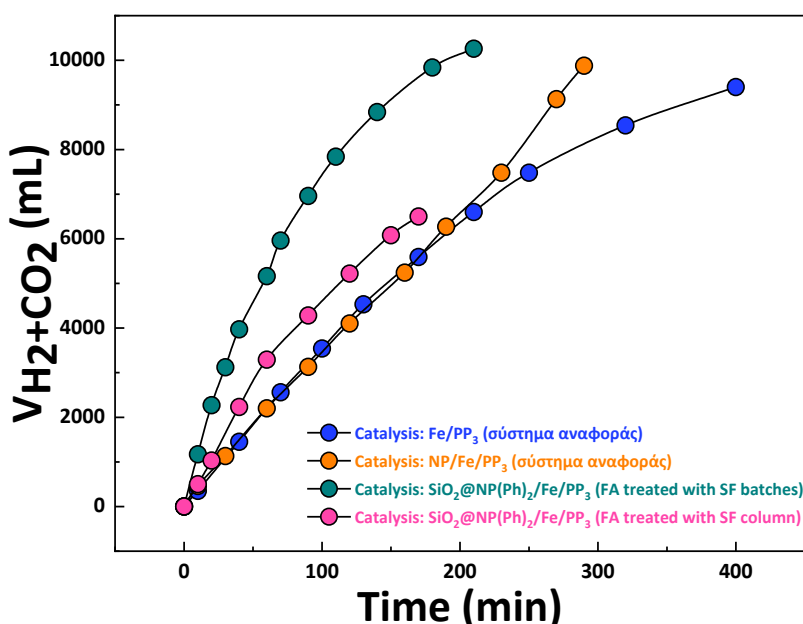
Σχήμα 38: (Α) Καταλυτική παραγωγή αερίων με 1^η χρήση της στήλης SF vs παρτίδες SF, (Β) με 2^η χρήση της στήλης SF vs παρτίδες SF, (Γ) με 3^η χρήση της στήλης SF vs παρτίδες SF. Συνθήκες: 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Ακολούθως έγινε η αξιολόγηση της στήλης αποπρωτονίωσης του FA και χρήση του με το ετερογενές σύστημα SiO₂@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃. Έτσι το SF που αποτελούσε το υλικό πληρώσεως της στήλης αντικαταστάθηκε με νέο και ακολουθήθηκε η καταλυτική διεργασία Γ. Τα αποτελέσματα της κατάλυσης ως προς την παραγόμενη ποσότητα αερίων ήταν παρόμοια με αυτά του ομογενούς συστήματος παραπάνω, δηλαδή οι

επιδόσεις του δεν άγγιξαν αυτές του συστήματος της κατεργασίας με batches SF, αλλά καθ' όλη την χρονική διάρκεια της κατάλυσης τα επίπεδα παραγωγής αερίων διατηρήθηκαν υψηλότερα από τα αντίστοιχα του συστήματος αναφοράς.

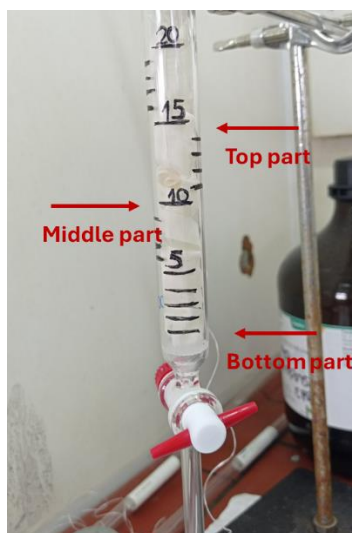
Πίνακας 17: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της στήλης SF για το ετερογενές σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$

Καταλύτης	Τρόπος κατεργασίας FA	TON	TOF (h^{-1})	Ρυθμός παραγωγής αερίων (ml/min)	Κατανάλωση FA (ml)
$\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$	Καμία κατεργασία	25.933	5.576	34,0	10
$\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$	Καμία κατεργασία	20.000	4.546	26,1	10
$\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$	Σε παρίδες SF	27.970	7.991	49,0	12
$\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}/\text{PP}_3$	Σε στήλη SF	17.720	6.262	38,3	8



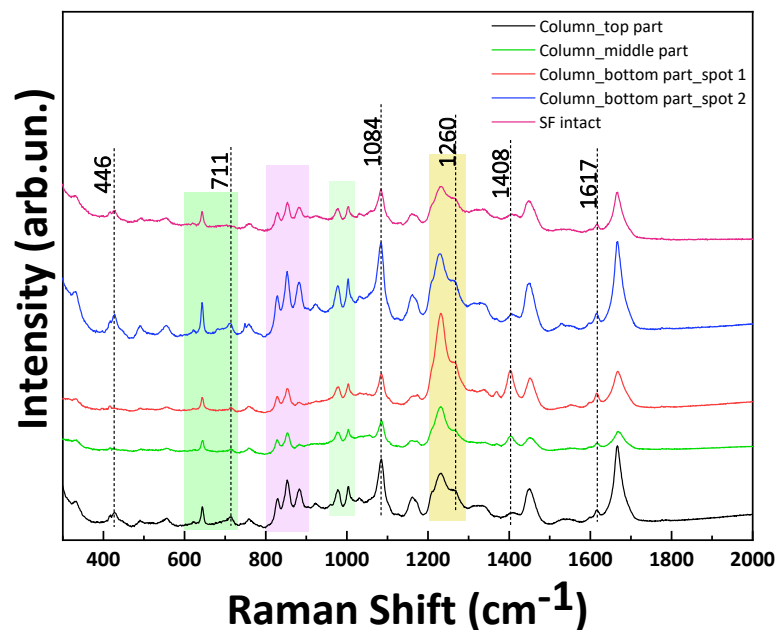
Σχήμα 39: Καταλυτική παραγωγή αερίων του ετερογενούς συστήματος $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ με την συμβολή της στήλης SF για κατεργασία FA. Συνθήκες: 7,5 $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}$, 7,5 $\mu\text{mol PP}_3$, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

Για την περαιτέρω κατανόηση της επιρροής που έχει η περίσσεια μυρμηκικού οξέος στο μετάξι της στήλης έγινε μελέτη τμημάτων SF με την φασματοσκοπία Raman. Τα δείγματα SF λήφθηκαν από 3 διαφορετικές περιοχές (κορυφή, μέση, πάτος της στήλης) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 41, και μας δόθηκαν πολύ σημαντικές πληροφορίες.



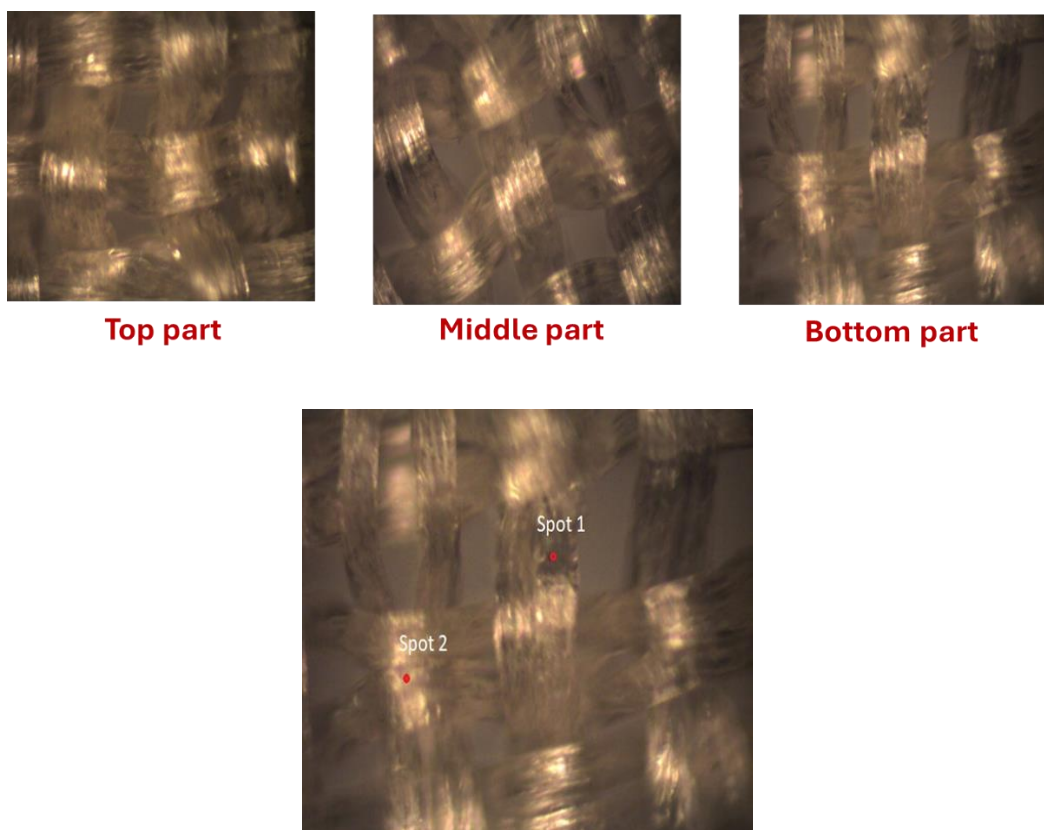
Εικόνα 41: Εικόνα στήλης SF όπου υποδεικνύονται τα τμήματα της στήλης από όπου λήφθηκαν τα δείγματα SF για την φασματοσκοπία Raman

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 40, στο δείγμα από την επιφάνεια της στήλης, η μορφολογία των κορυφών που είναι σημειωμένες υποδεικνύουν μερική αποσταθεροποίηση του υλικού, σύμφωνα με τις από προηγούμενες συζητήσεις. Όπως φαίνεται και από τα παρακάτω φάσματα, την μεγαλύτερη αποσταθεροποίηση την έχει υποστεί το κομμάτι SF που λήφθηκε από τον πάτο της στήλης (bottom part_spot 1), γεγονός το οποίο δικαιολογείται καθώς πρόκειται για ένα τμήμα το οποίο ήταν εκτεθειμένο στο οξύ για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια. Σε μικρότερο βαθμό, αλλά σημαντική αποσταθεροποίηση της δομής έχει υποστεί και το τμήμα που λήφθηκε από την κορυφή της στήλης (top part) καθώς αυτό το κομμάτι δέχθηκε τον όγκο των 15ml PC:FA με μιας προτού αυτό κατανεμηθεί σε όλη την στήλη. Παρόλα αυτά, όπως γίνεται και κατανοητό από τα παρακάτω φάσματα, το κάθε δείγμα από άλλο τμήμα της στήλης παρουσίασε μορφολογικές διαφορές που σχετίζονται με την επαφή που είχε με το μυρμηκικό οξύ κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της κορυφής της προσρόφησης τους μυρμηκικού ανιόντος στα 711 cm^{-1} σε κάποια από τα δείγματα της στήλης (top part, bottom_part_spot 2, bottom_part_spot 1).



Σχήμα 40: Φάσματα Raman από δείγματα SF από τμήματα της στήλης SF, μετά την κατεργασία FA

Αυτό το οποίο όμως είναι άξιο αναφοράς, είναι η διαφορετική εικόνα που δείχνουν τα φάσματα του SF από δείγματα της στήλης που λήφθηκαν από το κατώτερο τμήμα της (bottom part). Τα φάσματα αυτά ανήκουν στο ίδιο κομμάτι SF, που μετρήθηκε με την διαφορά όμως να εντοπίζεται στο ότι το spot 1 βρισκόταν από την εξωτερική πλευρά της στήλης και ήταν πιο εκτεθειμένο στην ροή του HCOOH, ενώ το spot 2 βρισκόταν εσωτερικά και ήταν αρκετά προστατευμένο λόγω του πάκτωσης του SF γύρω του. Στο spot 1, λοιπόν, εντοπίζεται μεγαλύτερη αποσταθεροποίηση της δομής του μεταξιού κυρίως λόγω της εμφάνισης έντονης κορυφής στα 1260 cm^{-1} που αποδίδεται στο Αμίδιο III, και την αύξηση της ισχύος της κορυφής στα 1408 cm^{-1} που οφείλεται στον δεσμό C=O της σερισίνης. Όλα τα παραπάνω μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο τρόπος αλλά και ο βαθμός που πακτώνεται το SF μέσα στην στήλη παίζει σημαντικό ρόλο στον βαθμό αποδόμησης που θα υποστεί το SF από το μυρμηκικό.



Εικόνα 43: Εικόνες που λήφθηκαν με την βοήθεια του μικροσκοπίου του Raman για τμήματα μεταξύ από την στήλη SF

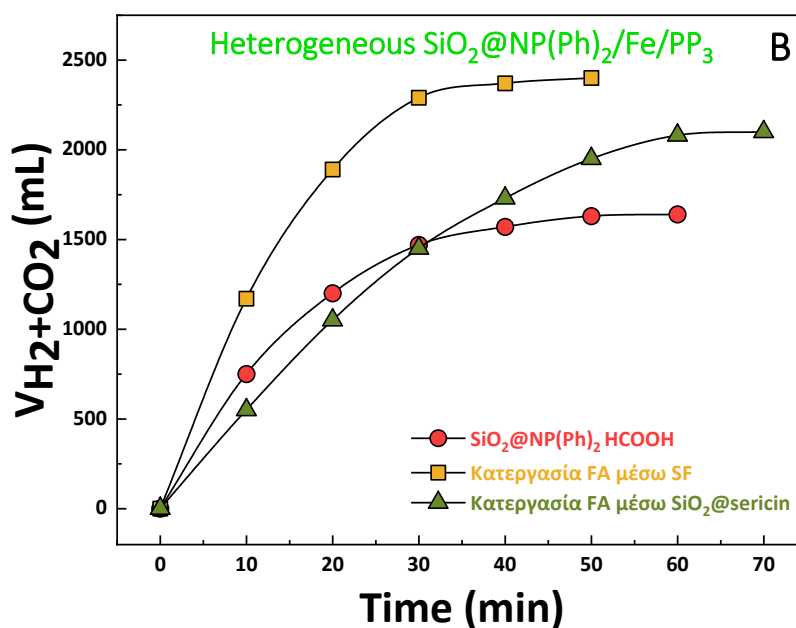
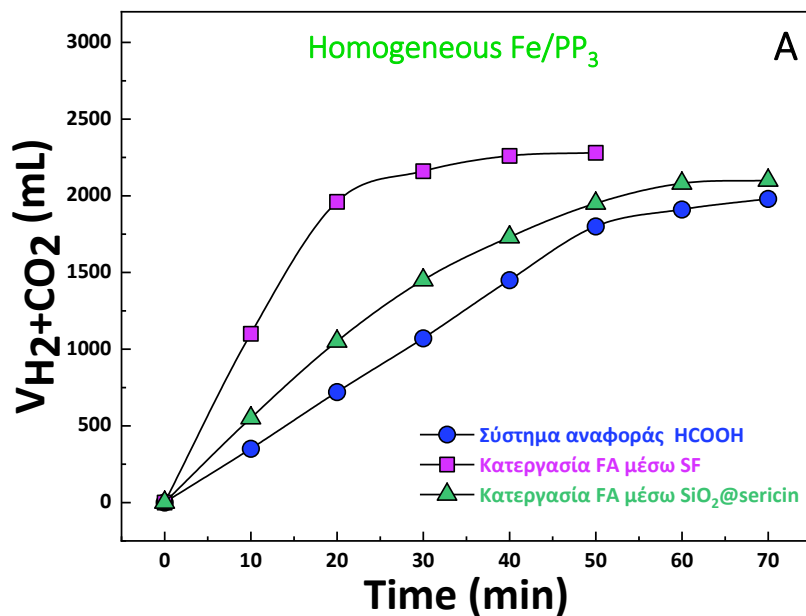
3.4.7 Διερεύνηση της συμβολής της σερισίνης στην αποπρωτονίωση

Τελευταίο κομμάτι στην μελέτη της αποπρωτονίωσης του HCOOH μέσω SF, αποτελεί η διερεύνηση της συμβολής της σερισίνης στην διαδικασία αυτή. Σκοπός είναι να αξιολογηθεί αν το αποτέλεσμα της αποπρωτονίωσης στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος προέρχεται μόνο από το εξωτερικό προστατευτικό περίβλημα του μεταξιού, δηλαδή την σερισίνη, που έρχεται σε άμεση επαφή με το μυρμηκικό ή αν όντως προέρχεται από όλη του την επιφάνεια εννοώντας την σερισίνη και το εσωτερικό του τμήμα που αποτελείται από άλλες πρωτεΐνες. Για τον λόγο αυτό, αποκτήθηκε το υλικό SiO₂@sericin που αποτελείται από ακινητοποιημένη σερισίνη πάνω σε SiO₂. Το υλικό αυτό φτιάχτηκε από την Αννίτα Θεοφάνους, μέλος της ερευνητικής μας ομάδας για δικούς της ερευνητικούς σκοπούς και ποσότητά του μου διατέθηκε για την παρούσα μελέτη. Λόγω του ότι πρόκειται για την σερισίνη ακινητοποιημένη σε SiO₂, η μελέτη της ικανότητας αποπρωτονίωσής της έγινε για συνολικά 2ml HCOOH κυρίως για λόγους εύκολου χειρισμού.

Καταλυτική διεργασία E

1. 40mg $\text{SiO}_2@\text{sericin}$ προστίθενται σε διάλυμα που αποτελείται από 5ml PC και 2ml FA και αφήνεται υπό ανάδευση για 20 min σε θερμοκρασία δωματίου
2. Στην συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρείται για 20min και συλλέγεται το υπερκείμενο, ενώ το ίζημα ξηραίνεται στο dry pistol στους 60°C
3. Το υπερκείμενο διάλυμα αποτελούμενο από 5ml PC και 2ml FA αναδεύεται για 30min στους 80°C .
4. Ακολουθεί η προσθήκη ποσότητας $7,5\mu\text{mol Fe(II)}$ και όλο το διάλυμα συνεχίζει να βρίσκεται υπό ανάδευση για άλλα 15min
5. Αργότερα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα που να αντιστοιχεί σε $15\mu\text{mol}$ του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη, δηλαδή του τροποποιημένου υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2$. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη την (%) φόρτωση του υποκαταστάτη στο υλικό που προσδιορίστηκε από την θερμική ανάλυση. Το μίγμα της αντίδρασης συνεχίζει να βρίσκεται υπό ανάδευση για 20min ακόμα.
6. Στο τέλος, γίνεται η προσθήκη $7,5\mu\text{mol PP}_3$ που σηματοδοτεί την έναρξη της κατάλυσης

Ακολουθεί το Σχήμα 43, όπου παρουσιάζονται κατηγοριοποιημένα τα αποτελέσματα της καταλυτικής ικανότητας αποπρωτονίωσης του $\text{SiO}_2@\text{sericin}$ τόσο για το ομογενές σύστημα Fe/PP_3 όσο και για το ετερογενές $\text{SiO}_2@\text{NP(Ph)}_2/\text{Fe/PP}_3$. Από ότι φαίνεται λοιπόν, η σερισίνη έχει ικανότητα αποπρωτονίωσης του μυρμηκικού οξέος, όμως η απόδοση του συστήματος, ομογενούς και ετερογενούς, δεν βρίσκεται στα επίπεδα εκείνα που βρέθηκαν όταν χρησιμοποιούνταν FA κατεργασμένο με SF. Επομένως, οι αποδόσεις που είχαν όλα τα παραπάνω αποπρωτονιωμένα συστήματα οφείλονταν στην αποπρωτονίωση του HCOOH που προερχόταν από ολόκληρη την επιφάνεια του μεταξιού, εξωτερική και εσωτερική, ή το πιο πιθανόν η ακινητοποιημένη ποσότητα σερισίνης σε SiO_2 είναι μικρότερη από εκείνη που διατίθεται από το φυσικό μετάξι, τόσο σε όρους ποσότητας/επιφάνειας όσο και ενεργότητας.



Σχήμα 43: (Α) Καταλυτική παραγωγή αερίων ομογενών από 2 ml FA κατεργασμένο με SF και με SiO₂@sericin, (Β) Καταλυτική παραγωγή αερίων ετερογενών από 2 ml FA κατεργασμένο με SF και με SiO₂@sericin

3.5 Μετατροποποίηση του SiO₂@NP(Ph)₂ με την χρήση αλκοξυ-σιλανίου

Όπως έχει αναφερθεί στις παραπάνω παραγράφους που αφορούν την καταλυτική μελέτη του SiO₂@NP(Ph)₂/Fe^{II}/PP₃, το σύστημα αυτό αφού διερευνήθηκε φασματοσκοπικά μετά την καταλυτική αντίδραση, αποδείχθηκε ότι υφίσταται μικρή αλλοίωση πιθανόν από το διαρκές όξινο περιβάλλον της αντίδρασης. Τα

συμπεράσματα αυτά δικαιολογούν τις αποδόσεις του συστήματος και κυρίως την έλλειψη ανακύκλωσής του. Με σκοπό λοιπόν, να ενισχύσουμε την ανθεκτικότητα και κατ' επέκταση την απόδοση του συγκεκριμένου συστήματος, προχωρήσαμε σε μετατροποποίηση της επιφάνειας του $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ με την χρήση αλκόξυ-σιλανίου, το οποίο προσδοκάτε ότι θα λειτουργήσει ως προστατευτικό του διοξειδίου του πυριτίου καλύπτοντας τις διαθέσιμες θέσεις.

3.5.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του μετατροποποιημένου με αλκόξυ-σιλάνιο $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

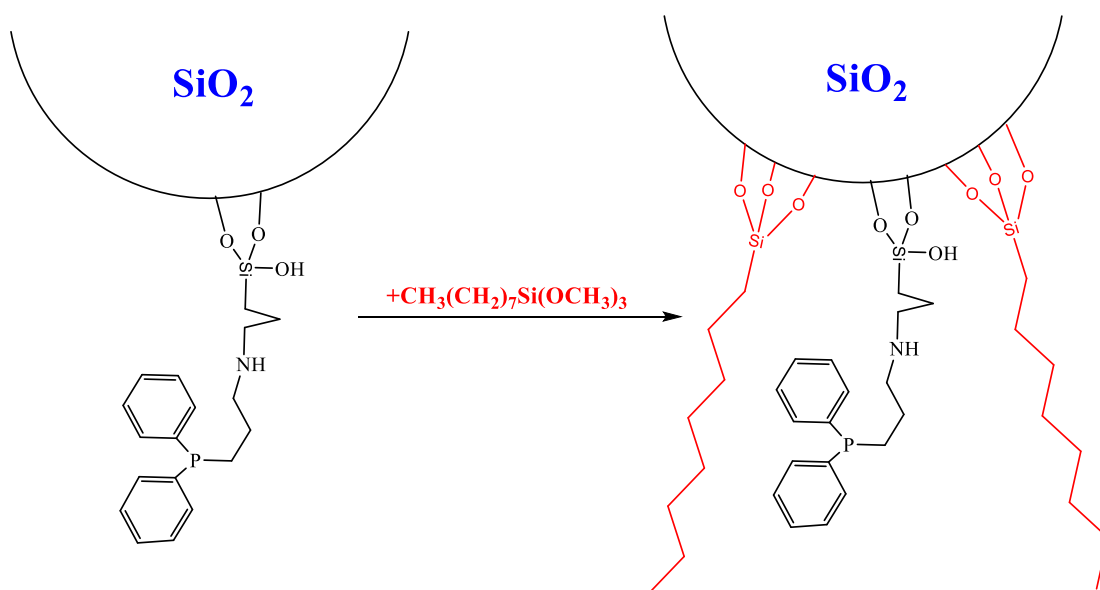
BHMA 1° : Αντίδραση του αλκόξυ-σιλανίου με το υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

Σε σφαιρική φιάλη και υπό ανάδευση προστίθενται 5ml CH_2Cl_2 μαζί με 200mg του ήδη παρασκευασμένου $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$. Στο αναδευόμενο αυτό μίγμα γίνεται προσθήκη 44,1ml τριμεθοξυ(οκτυλο)σιλανίου ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Μετά την προσθήκη του αλκόξυ-σιλανίου, όλο το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1h σε θερμοκρασία δωματίου

BHMA 2° : Ξήρανση του υλικού

Στην συνέχεια ακολουθεί η ξήρανση του υλικού, αρχικά στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι τελικής θερμοκρασίας 90°C. Μέχρι την θερμοκρασία των 40°C έχει εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης του CH_2Cl_2 , ενώ μεταξύ 84-85°C διαφεύγει οποιαδήποτε περίσσεια ποσότητας από το τριμεθοξυ(οκτυλο)σιλάνιο έχει παραμείνει στο μίγμα. Ακολουθεί η συλλογή του υλικού και η ξήρανσή του υπό κενό στους 100°C για όλο το βράδυ.

Αντίδραση 13: Αντίδραση του $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ με αλκοξυ-σιλάνιο



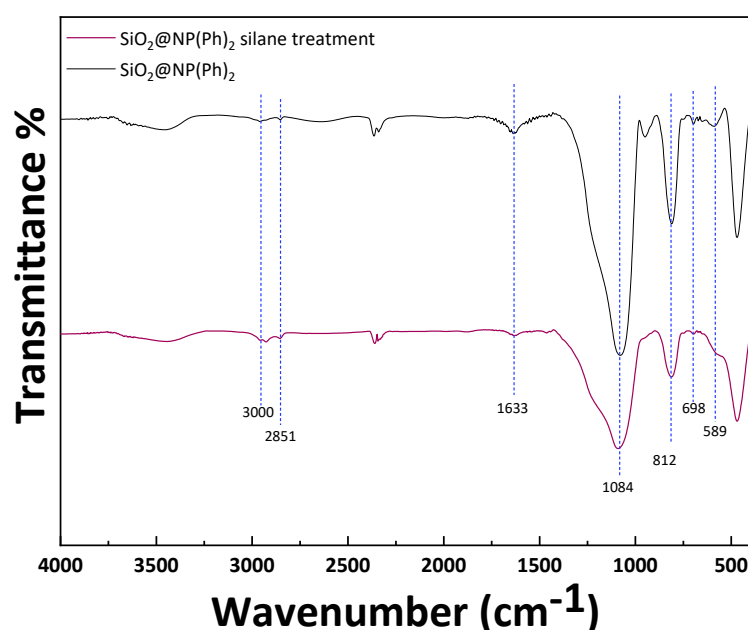
Φασματοσκοπική μελέτη

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Το υλικό χαρακτηρίστηκε πλήρως ξεκινώντας με την φασματοσκοπία υπερύθρου. Σε σύγκριση με το φάσμα του υλικού $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ (μαύρο γραμμή), το μετατροποποιημένο με σιλάνιο υλικό (μωβ γραμμή) δεν φαίνεται να παρουσιάζει διαφορές ως προς την μορφολογία των κορυφών, και ως προς την εμφάνιση νέων. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς πολλές κορυφές οι οποίες θεωρούνται χαρακτηριστικές για το αλκοξυ-σιλάνιο συμπίπτουν με βασικές κορυφές του αρχικού υλικού, που σχετίζονται είτε με τον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη είτε με το ίδιο το υλικό υποστήριξης. Αναλυτικότερα, και σε ότι σχετίζεται με το υλικό υποστήριξης αναφέρεται ότι η κορυφή που εντοπίζεται στα 812 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις του δεσμού Si-O-Si, ενώ στα 1084 cm^{-1} εντοπίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσεως του Si-O. Στα 1633 cm^{-1} εμφανίζεται μία κορυφή η οποία αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού O-H η οποία μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες του υλικού υποστήριξης. Σε ότι αφορά τον ίδιο τον υποκαταστάτη, εντοπίζονται οι κορυφές στα 589 και 698 cm^{-1} που σχετίζονται με την δόνηση τάσεως P-C και οι κορυφές στα 2851 cm^{-1} και στα 3000 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις των αλειφατικών και των φαινυλικών C-H αντίστοιχα [94]. Τέλος, η αύξηση της έντασης των κορυφών στα 2851 cm^{-1} στο μετατροποποιημένο υλικό, είναι ένδειξη ακινητοποίησης της οκτυλ-ομάδας.

Πίνακας 17: Συγκεντρωτικά οι αποδόσεις χαρακτηριστικών για το μετατροποποιημένο με σιλάνιο $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

	Phenyl C-H	Aliphatic C-H	$\delta(\text{O-H})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\nu(\text{Si-O-Si})$	$\nu(\text{P-C})$
Μετατροποποιημένο $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$	3000	2851	1633	1084	812	589, 698

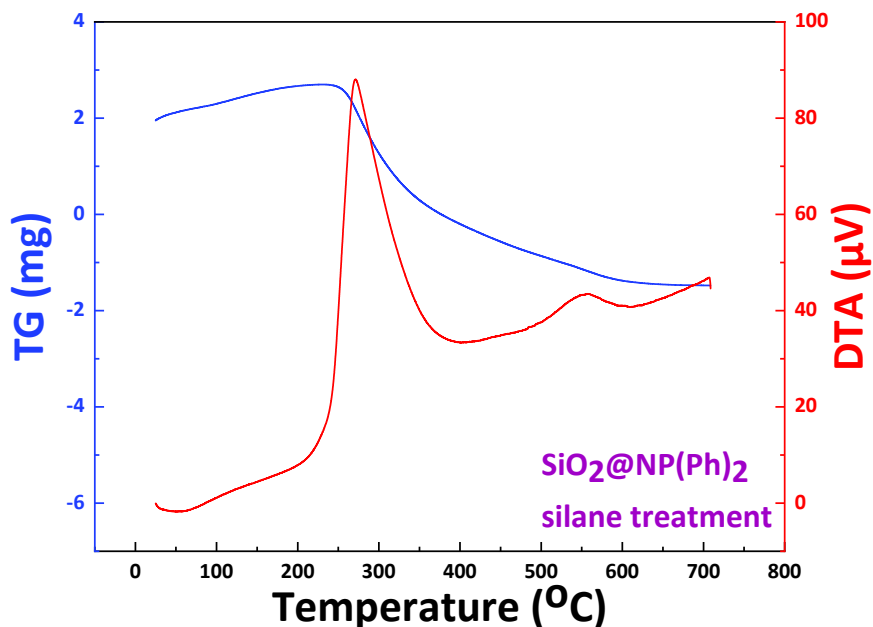


Σχήμα 44: Φάσμα IR για το μετατροποποιημένο $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ υλικό

➤ Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG-DTA)

Παρακάτω φαίνεται το θερμογράφημα της θερμικής ανάλυσης του μετατροποποιημένου υλικού, το οποίο έγινε υπό ροή αέρα σε θερμοκρασίες 25-700°C, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 5°C/min. Για $T < 100^\circ\text{C}$ δεν παρατηρείται ενδόθερμη μεταβολή που να οφείλεται στην απομάκρυνση διαλυτών και υγρασίας όπως εντοπιζόταν στο αρχικό υλικό, καθώς σε αυτή την περίπτωση το υλικό έχει ξηρανθεί αρκετά καλά και δεν υπάρχει παρουσία διαλυτών στην επιφάνειά του. Η κύρια καύση, που σχετίζεται με την απώλεια βάρους του οργανικού φορτίου του υλικού, εντοπίζεται σε $T = 220\text{-}520^\circ\text{C}$ και αγγίζει το 14% όταν για το αρχικό μη τροποποιημένο υλικό η αντίστοιχη απώλεια μάζας βρισκόταν στο 9,3%. Η διαφορά

ύψος περίπου 4,7% οφείλεται στην καύση των ακινητοποιημένων οκτυλ-ομάδων στην επιφάνεια του SiO₂, και για τον υπολογισμό στην προσθήκη ποσότητας στο μίγμα της κατάλυσης δεν λήφθηκε υπόψη.

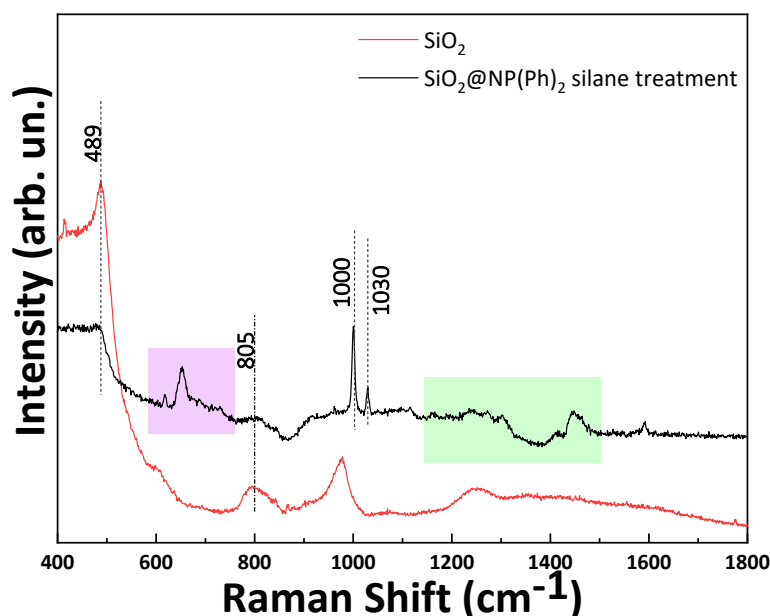


Σχήμα 45: Θερμογράφημα για το μετατροποποιημένο με οκτυλ-ομάδες SiO₂@NP(Ph)₂ υλικό

➤ Φασματοσκοπία Raman

Το μετατροποποιημένο υλικό μελετήθηκε και με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, η οποία μας έδωσε πληροφορίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν αργότερα και στην καταλυτική μελέτη. Αναλυτικότερα, και σε αυτή την περίπτωση στο μετατροποποιημένο υλικό δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις και αλλαγές στην γενική μορφή των φασμάτων σε σύγκριση με το αρχικό φάσμα του υλικού. Έτσι, έχουμε τις κορυφές που εντοπίζονται στα 482 και στα 805 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις των δομών Si-O-Si και στις δονήσεις κάμψεως του O-H αντίστοιχα. Όσο αφορά τον εντοπισμό κορυφών του υποκαταστάτη, αυτές σημειώνονται με ελαφρύ ροζ και πράσινο χρώμα. Η πρώτη αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης του P-C, ενώ η δεύτερη σχετίζεται με τις δονήσεις των C-H που εμφανίζουν μεγάλη ποικιλομορφία λόγω της παρουσία μεθυλ-ομάδων από το σιλάνιο. Σε δονήσεις που αφορούν το οργανικό μόριο ανταποκρίνονται και οι κορυφές στα 1000 και 1030

cm^{-1} όπου αφορούν τις δονήσεις κάμψης C-H των αρωματικών δακτυλίων και τις δονήσεις του C-N της προπυλαμίνης.



Σχήμα 46: Φάσμα Raman για το επιφανειακά μετατροποποιημένο με οκτυλ-ομάδες $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

Συνοψίζοντας, λοιπόν, όλες τις παραπάνω πληροφορίες χαρακτηρισμού σχετικά με την επιφανειακή μετατροποποίηση που κάναμε στο υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ με πρόσθετες n-οκτυλ-ομάδες, αυτή ήταν επιτυχής.

3.5.2 Καταλυτική μελέτη του μετατροποποιημένου με n-οκτυλ-ομάδες $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ παρουσία Fe^{II} και PP_3

Το συγκεκριμένο υλικό μελετήθηκε και αξιολογήθηκε ως προς την ικανότητα καταλυτικής παραγωγής H_2 από μυρμηκικό οξύ παρουσία Fe^{II} και PP_3 . Η κατάλυση έγινε χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμο μυρμηκικό οξύ (HCOOH) και ακολουθήθηκε η καταλυτική διεργασία της ενότητας 3.3.2 καθώς και με την χρήση κατεργασμένου FA μέσω SF όπως περιγράφεται στην καταλυτική διεργασία της ενότητας 3.4.5. Τα συστήματα αυτά ήταν αποδοτικά ως προς την αφυδρογόνωση του υποστρώματος, χωρίς όμως να αγγίζουν τις αποδόσεις των αρχικών συστημάτων και στις δύο περιπτώσεις. Το τροποποιημένο με οκτυλ-ομάδες $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$ στην αφυδρογόνωση του HCOOH σε 180min έδωσαν $V_{\text{H}_2+\text{CO}_2}=6.700 \text{ ml}$ με $\text{TON}=18.265$ και $\text{TOF}=6.208 \text{ h}^{-1}$, ενώ στην περίπτωση

αφυδρογόνωσης κατεργασμένου με SF FA σε 240min έδωσε $V_{H_2+CO_2}=8.150$ mL φτάνοντας σε $TON=22.217$ και $TOF=5.554$ h⁻¹. Τα συνολικά αποτελέσματα βέβαια παρουσιάζονται στο Σχήμα 47. Αυτό όμως που διέφερε σε σύγκριση με το αρχικό καταλυτικό σύστημα $SiO_2@NP(Ph)_2/Fe^{II}/PP_3$, είναι ότι το σύστημα με το μετατροποποιημένο υλικό είχε την ικανότητα ανακύκλωσης με μικρό όγκο. Είναι όμως μια πρώτη ένδειξη προστασίας του υλικού μέσω της μετατροποποίησης.

Καταλυτική πορεία ανακύκλωσης

1. Αφού τελειώσει η πρώτη καταλυτική αντίδραση το υλικό συλλέγεται και ξεπλένεται με MeOH
2. Το μίγμα φυγοκεντρείται και το ίζημα, που είναι ο καταλύτης μας, συλλέγεται και ξηρώνεται υπό κενό στους 60°C για ένα βράδυ. Προφανώς η μάζα του καταλύτη θα είναι μειωμένη, αλλά στο τέλος γίνεται κανονικοποίηση της απόδοσης.
3. Διάλυμα που αποτελείται από 5 ml PC και 2 ml FA αναδεύεται για 30min σε θερμοκρασία 80°C.
4. Στην συνέχεια προσθέτεται ο στερεός ανακτημένος καταλύτης και όλο το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για ακόμα 20 min
5. Στο τέλος γίνεται και η προσθήκη 7,5μmol PP_3 , και ξεκινά αμέσως η καταλυτική παραγωγή αερίων.

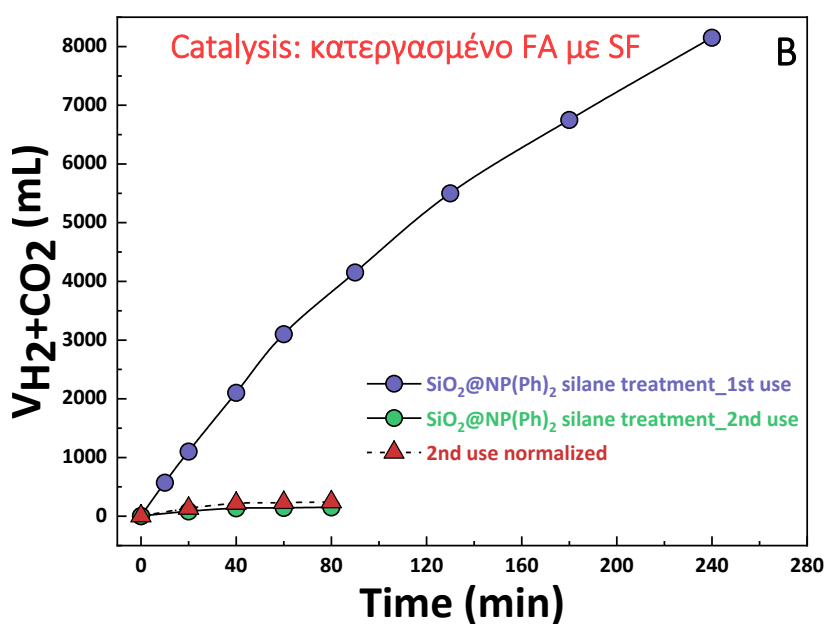
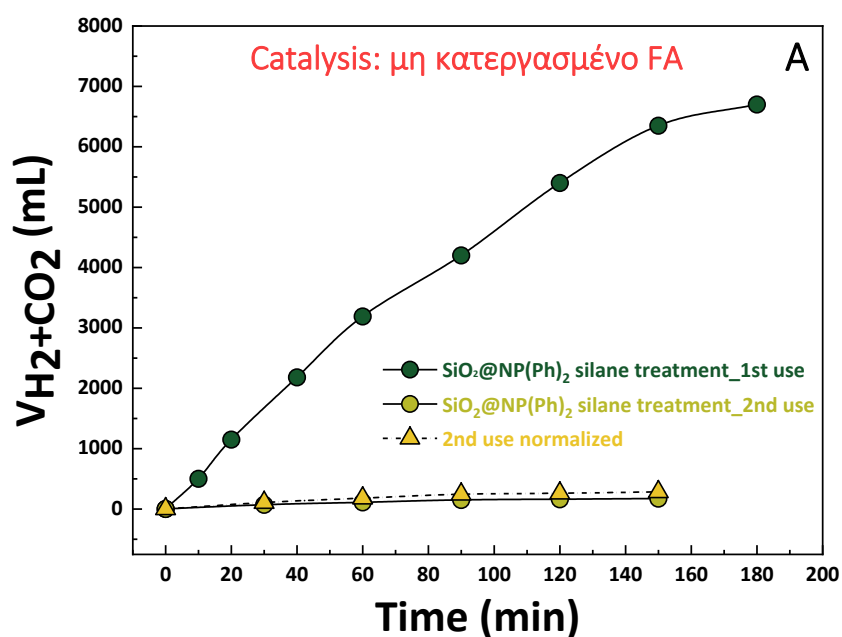
Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά η παραγωγή αερίων της 1^{ης} και 2^{ης} χρήσης του μετατροποποιημένου υλικού παρουσία Fe^{II} και PP_3 με κατεργασμένο με SF FA και με μη κατεργασμένο.

Πίνακας 18: Παραγωγή αερίων 1^{ης} και 2^{ης} χρήσης του μετατροποποιημένου με οκτυλ-ομάδες SiO₂@NP(Ph)₂ παρουσία Fe^{II} και PP₃ με κατεργασμένο και μη κατεργασμένο με SF, FA

HCOOH 1^η χρήση (52mg)		HCOOH 2^η χρήση (32mg)		
Time (min)	V_{H2+CO2} (ml)	Time (min)	V_{H2+CO2} (ml)	Κανονικοποίηση μάζας
0	0	0	0	0
20	1150	30	70	105
60	3190	60	110	178
90	4200	90	150	244
120	5400	120	160	260
180	6700	150	172	284

HCOOH κατεργασμένο με SF 1^η χρήση (58mg)		HCOOH κατεργασμένο με SF 2^η χρήση (32mg)		
Time (min)	V_{H2+CO2} (ml)	Time (min)	V_{H2+CO2} (ml)	Κανονικοποίηση μάζας
0	0	0	0	0
20	1100	20	80	130
60	3100	40	132	215
90	4150	60	140	228
130	5500	80	148	241
180	6750			
240	8150			

Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 15 μmol μετατροποποιημένο SiO₂@NP(Ph)₂, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA



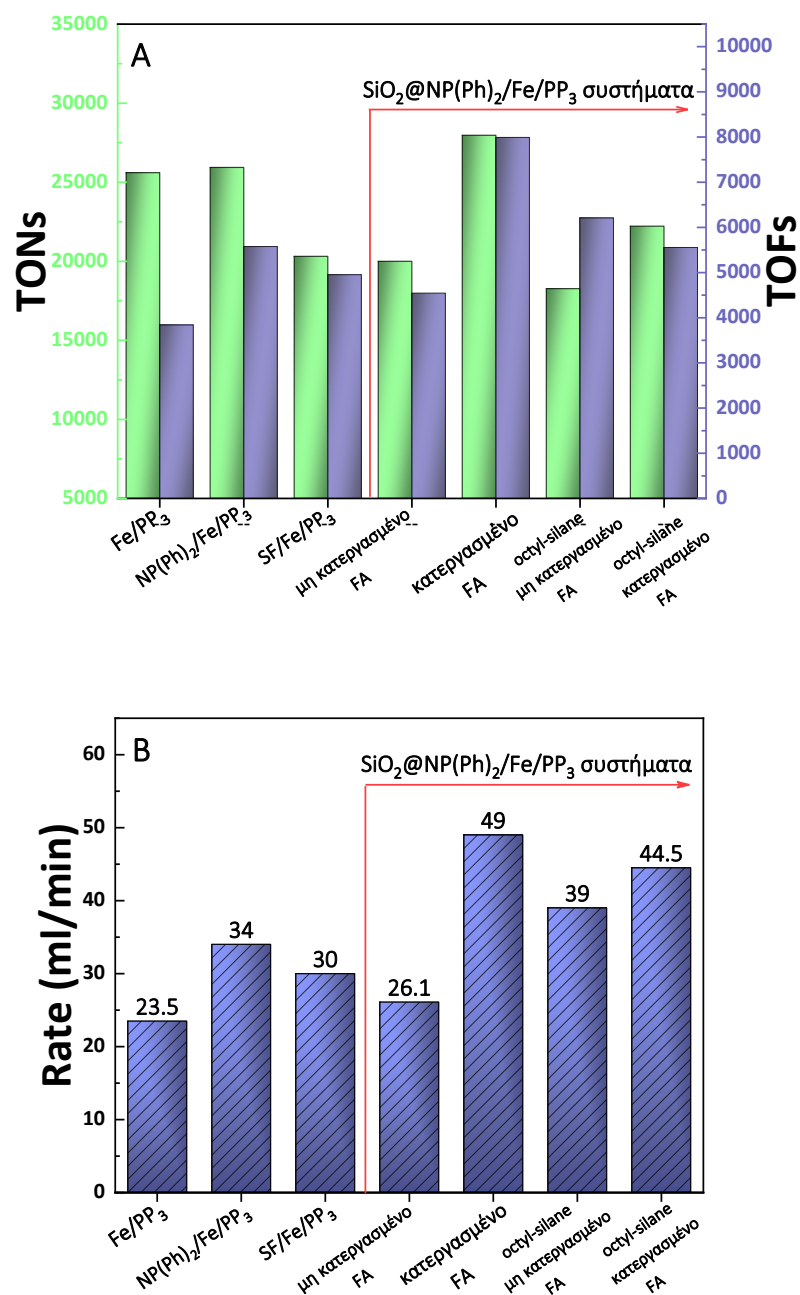
Σχήμα 47: (Α) Καταλυτική παραγωγή αερίων από HCOOH για την 1^η και 2^η χρήση και καταλυτική παραγωγή αερίων της 2^{ης} χρήσης με κανονικοποίηση μάζας, (Β) Καταλυτική παραγωγή αερίων από κατεργασμένο με SF FA για την 1^η και 2^η χρήση και καταλυτική παραγωγή αερίων της 2^{ης} χρήσης με κανονικοποίηση μάζας. Συνθήκες: 5 ml PC, 7,5 μmol Fe^{II}, 7,5 μmol PP₃, 15 μmol μετατροποποιημένο SiO₂@NP(Ph)₂, 80 °C, με διαδοχικές προσθήκες FA

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ως τελικό αποτέλεσμα η συγκεκριμένη διατριβή κατάφερε να αναπτύξει ένα αποδοτικό σύστημα υποστηριγμένου καταλύτη σιδήρου ο οποίος, όπως παρουσιάστηκε, είχε την ικανότητα αφυδρογόνωσης C1-υποστρωμάτων όπως το μυρμηκικό οξύ και τη φορμαλδεΐδη.

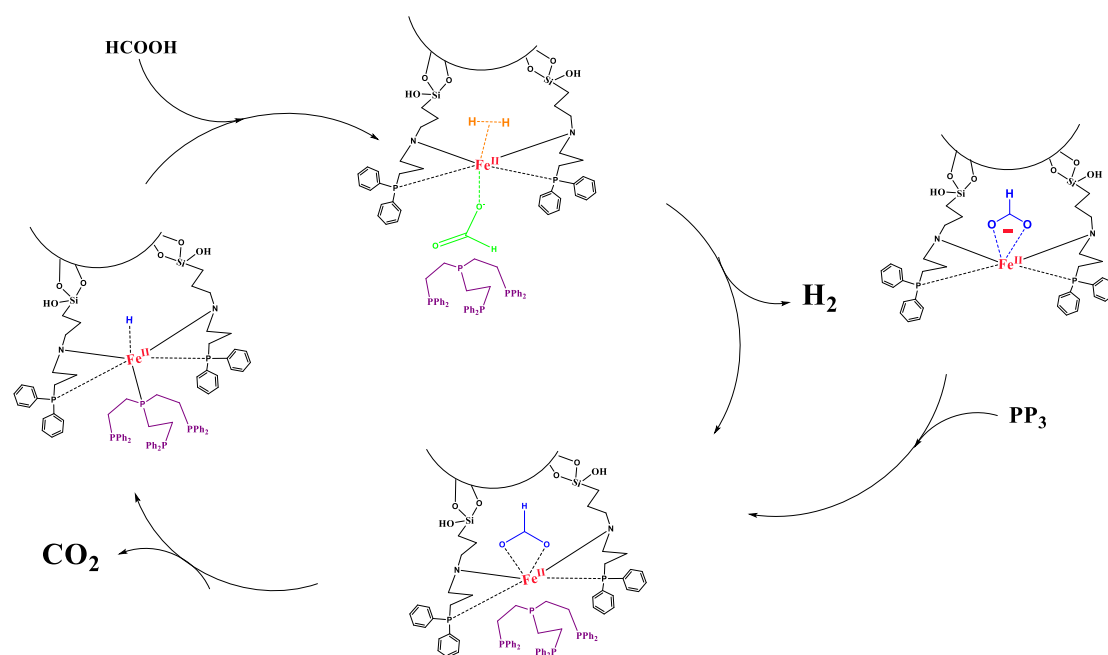
Στην περίπτωση της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, η προσέγγιση ξεκίνησε από την χρήση ενός φθηνού, άμεσα διαθέσιμου και φιλικού προς το περιβάλλον υλικού υποστήριξης όπως το μετάξι και την ακινητοποίηση σε αυτό ενός ιμιδαζολίου. Το υλικό αυτό, για την συγκεκριμένη χρήση, δεν φαίνεται να είχε τις επιθυμητές αποδόσεις, ειδικότερα όταν αυτό συγκρίθηκε με ανάλογο καταλυτικό σύστημα κολλοειδούς σίλικας που έφερε επίσης υποκαταστάτη ιμιδαζολίου και το οποίο αναπτύχθηκε και μελετήθηκε πρόσφατα από την ερευνητική μας ομάδα. Ωστόσο το καθαρό μετάξι SF φαίνεται να είχε την ικανότητα μερικής αποπρωτονίωσης του μυρμηκικού οξέος, οπότε και κατ' επέκταση της ενίσχυσης της καταλυτικής αφυδρογόνωσής. Έτσι, αναπτύχθηκε ένα νέο σύμπλοκο Fe^{II} το οποίο έφερε τον NP-υποκαταστάτη ακινητοποιημένο στην επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας και αξιολογήθηκε ως προς την παραγωγή H_2 από HCOOH . Το σύστημα $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ για την λειτουργία του απαιτεί την προσθήκη PP_3 , ενώ ταυτόχρονα παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα καθώς δεν ανιχνεύτηκε ίχνος CO παρά μόνο μίγμα αερίων $\text{H}_2:\text{CO}_2$ σε αναλογία 1:1. Στην αφυδρογόνωση του HCOOH έδωσε συνολική παραγωγή αερίων 7300 mL σε 280min.

Η απόδοση του συστήματος, όμως, αυξήθηκε αισθητά όταν το μυρμηκικό οξύ υπέστη κατεργασία/αποπρωτονίωση σε παρτίδες δια μέσου του SF, με την συνολική παραγωγή αερίων να ανέρχεται στα 10260 mL σε 210min. Το ίδιο μετάξι μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι και 3 φορές συνολικά και επιτυγχάνει ικανοποιητική αποπρωτονίωση. Επιθυμητά αποτελέσματα έφερε και η χρήση στήλης με πληρωτικό υλικό μετάξι, χωρίς να αγγίζει όμως τις αποδόσεις του FA κατεργασμένο με SF σε παρτίδες. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε αυτή την περίπτωση το FA ήταν αραιωμένο με τον διαλύτη PC, γεγονός που κάνει την κατεργασία αυτή ακόμα πιο ενδιαφέρουσ. Παρακάτω φαίνονται με την μορφή διαγράμματος τα συνολικά TONs και TOFs των ετερογενών και των αντίστοιχων ομογενών συστημάτων για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 49: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα σε μορφή ραβδοδιαγράμματος (Α)TONs-TOFs, (Β) Ρυθμός παραγωγής για τα συστήματα που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη διατριβή

Στο Σχήμα 50 παρουσιάζεται ένας ενδεικτικός καταλυτικός κύκλος του συστήματος με την μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση, δηλαδή του ετερογενούς καταλύτη $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για την αφυδρογόνωση υποστρώματος του HCOOH το οποίο έχει υποστεί αποπρωτονίωση μέσω μεταξιού SF.



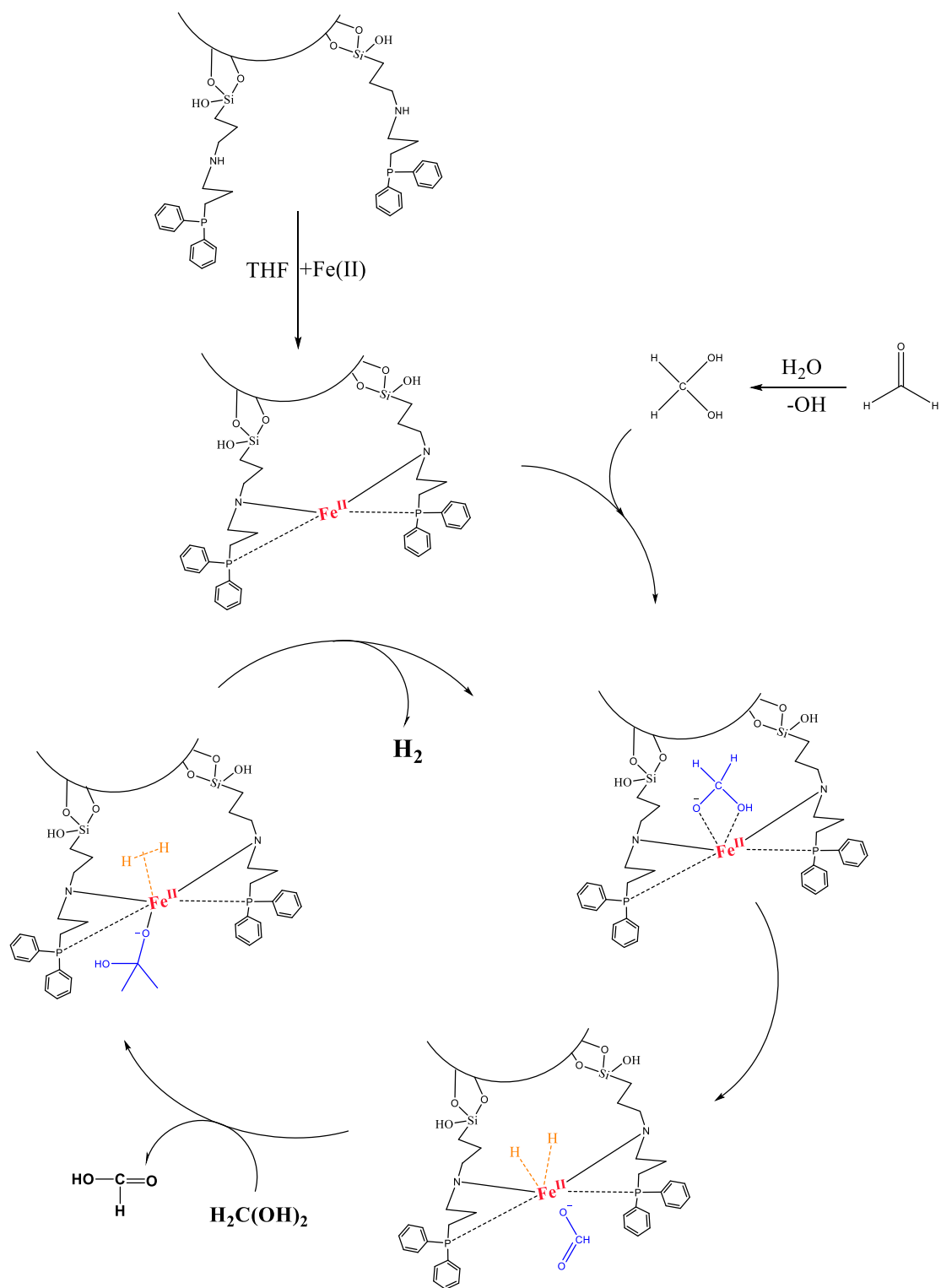
Σχήμα 50: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης αποπρωτονιωμένου από μετάξι SF, HCOOH από τον ετερογενή καταλύτη $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$

Σχολιασμός βημάτων μηχανισμού αφυδρογόνωσης HCOO^-

1. Ένταξη του μυρμηκικού ανιόντος στο κέντρο του σιδήρου
2. Ακολουθεί η ένταξη της PP_3
3. Σχηματισμός του Fe-H ενδιαμέσου
4. Αποβολή 1 μορίου CO_2
5. Στο τελευταίο βήμα του μηχανισμού γίνεται η ένταξη ενός νέου μορίου HCOOH
6. Απελευθέρωση του μορίου H_2 και χηλική ένταξη του μυρμηκικού ανιόντος.

Στην περίπτωση της φορμαλδεϋδης το ετερογενές καταλυτικό σύστημα έδωσε καλές αποδόσεις με το σημαντικότερο της όλης διαδικασίας να βρίσκεται στην

επίτευξη παραγωγής καθαρού H_2 και όχι μίγματος αερίων $\text{CO}_2:\text{H}_2$. Το βήμα που χρήζει ιδιαίτερης σημασίας είναι η ρύθμιση του pH με την προσθήκη βάσης KOH στάγδην σε επίπεδα $6 < \text{pH} < 9$, που αποτρέπει εξουδετέρωση του βασικού διαλύματος από το μυρμηκικό οξύ που σχηματίζεται, αναστέλλοντας την αποπρωτονίωση και ακολούθως την ένταξη της διόλης στο Fe^{II} , που οδηγεί τελικά σε αναστολή της αφυδρογόνωσης της HCHO . Επιπλέον, η εναλλαγή ψύξης-θέρμανσης του διαλύματος της κατάλυσης φαίνεται να συνέβαλε στην αυξημένη παραγωγή αερίου σε σύγκριση με την συνεχή λειτουργία του, χειρισμός που φαίνεται να επηρεάζει την αφυδρογόνωση της φορμαλδεϋδης και για την περαιτέρω μελέτη της κρίνεται απαραίτητη η παρακολούθηση του καταλυτικού μηχανισμού της μέσω $^1\text{H-NMR}$.



Σχήμα 51: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης HCHO από τον ετερογενή καταλύτη $\text{SiO}_2@\text{NP}(\text{Ph})_2$

Σχολιασμός βημάτων μηχανισμού αφυδρογόνωσης HCHO

1. Ένταξη του υποστρώματος της φορμαλδεΐδης στο μεταλλικό κέντρο. Η φορμαλδεΐδη εντάσσεται με την μορφή της μεθανοδιόλης καθώς λαμβάνει αυτή την μορφή όντας σε υδατικό περιβάλλον
2. Δημιουργία H-Fe-H ενδιάμεσου και μυρμηκικού ανιόντος που ελευθερώνεται ως FA μέσω του μορίου διόλης που εντάσσεται
3. Ακολουθεί η αποβολή ενός μορίου H₂

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K. H. Nguyen and M. Kakinaka, 'Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis', *Renew Energy*, vol. 132, pp. 1049–1057, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.08.069.
- [2] 'Fossil fuels and climate change: the facts', ClientEarth Communications.
- [3] Smith H and Roser M, 'CO2 emissions', OurWorldInData.org.
- [4] I. Dincer, 'Renewable energy and sustainable development: a crucial review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, Jun. 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00011-8.
- [5] M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, and H. Yamashita, 'Investigation of Pd nanoparticles supported on zeolites for hydrogen production from formic acid dehydrogenation', *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 1, pp. 364–371, 2015, doi: 10.1039/C4CY00667D.
- [6] Y. Minami and Y. Amao, 'Catalytic mechanism for selective hydrogen production based on formate decomposition with polyvinylpyrrolidone-dispersed platinum nanoparticles', *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, no. 7, pp. 3458–3466, 2020, doi: 10.1039/D0SE00363H.
- [7] K. Mazloomi and C. Gomes, 'Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [8] Jolly and Lee W, 'Hydrogen', *Encyclopedia Britannica*. 2024.
- [9] L. Kaiwen, Y. Bin, and Z. Tao, 'Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review', *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, vol. 13, no. 2, pp. 109–115, Feb. 2018, doi: 10.1080/15567249.2017.1387619.
- [10] M. Solakidou, A. Gemenetzi, G. Koutsikou, M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'Cost Efficiency Analysis of H2 Production from Formic Acid by Molecular Catalysts', *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 4, p. 1723, Feb. 2023, doi: 10.3390/en16041723.
- [11] D. Das, 'Hydrogen production by biological processes: a survey of literature', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 1, pp. 13–28, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00058-6.
- [12] S. Koumi Ngoh and D. Njomo, 'An overview of hydrogen gas production from solar energy', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 9, pp. 6782–6792, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.07.027.
- [13] J. Graetz, 'New approaches to hydrogen storage', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 73–82, 2009, doi: 10.1039/B718842K.

- [14] DEMACO, 'The energy density of hydrogen: a unique property'.
- [15] K. Mazloomi and C. Gomes, 'Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [16] U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, 'Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 36, pp. 6608–6630, Aug. 2009, doi: 10.1002/anie.200806293.
- [17] N. K. Zhevago, 'Other methods for the physical storage of hydrogen', in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2016, pp. 189–218. doi: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00008-0.
- [18] D. J. L. Brett *et al.*, 'What Happens Inside a Fuel Cell? Developing an Experimental Functional Map of Fuel Cell Performance', *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2714–2731, Sep. 2010, doi: 10.1002/cphc.201000487.
- [19] 'Fuel Cell Basics — Fuel Cell & Hydrogen Energy Association'. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.fchea.org/fuelcells>
- [20] 'What is a Hydrogen Fuel Cell and How Does it Work? - TWI'. Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-a-hydrogen-fuel-cell#HowDoesAHydrogenFuelCellWork>
- [21] M. A. Aminudin, S. K. Kamarudin, B. H. Lim, E. H. Majilan, M. S. Masdar, and N. Shaari, 'An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 11, pp. 4371–4388, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
- [22] M. A. Aminudin, S. K. Kamarudin, B. H. Lim, E. H. Majilan, M. S. Masdar, and N. Shaari, 'An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 11, pp. 4371–4388, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
- [23] H. Kawanami, Y. Himeda, and G. Laurenczy, 'Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System', 2017, pp. 395–427. doi: 10.1016/bs.adioch.2017.04.002.
- [24] H. W. Gibson, 'THE CHEMISTRY OF FORMIC ACID AND ITS SIMPLE DERIVATIVES'. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [25] 'Formic acid - American Chemical Society'. Accessed: Apr. 13, 2024. [Online]. Available: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/f/formic-acid.html>
- [26] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, and H. Kieczka, 'Formic Acid', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2016, pp. 1–22. doi: 10.1002/14356007.a12_013.pub3.
- [27] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, and X. Ma, 'Hydrogenation of CO₂ to formic acid on supported ruthenium catalysts', *Catal Today*, vol. 160, no. 1, pp. 184–190, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.034.

- [28] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, and X. Zheng, 'Silica immobilized ruthenium catalyst used for carbon dioxide hydrogenation to formic acid (I): the effect of functionalizing group and additive on the catalyst performance', *Catal Commun*, vol. 5, no. 10, pp. 643–646, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.catcom.2004.08.001.
- [29] D. A. Bulushev and J. R. H. Ross, 'Towards Sustainable Production of Formic Acid', Mar. 09, 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/cssc.201702075.
- [30] J. Zhao *et al.*, 'Conversion of CO₂ to formic acid by integrated all-solar-driven artificial photosynthetic system', *J Power Sources*, vol. 512, p. 230532, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230532.
- [31] D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, and M. Beller, 'Formic acid as a hydrogen storage material-development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release', Jul. 21, 2016, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c5cs00618j.
- [32] X. Chen, H. Zhang, Z. Xia, S. Zhang, and Y. Ma, 'Base-free hydrogen generation from formaldehyde and water catalyzed by copper nanoparticles embedded on carbon sheets', *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 3, pp. 783–788, 2019, doi: 10.1039/c8cy02079e.
- [33] 'Formaldehyde Formula: Structure, Preparations and Properties'. Accessed: May 19, 2024. [Online]. Available: <https://www.toppr.com/guides/chemistry-formulas/formaldehyde-formula/>
- [34] J. A. Kiernan, 'Formaldehyde, Formalin, Paraformaldehyde And Glutaraldehyde: What They Are And What They Do', *Micros Today*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, Jan. 2000, doi: 10.1017/S1551929500057060.
- [35] 'INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 89 FORMALDEHYDE', 1989.
- [36] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, and A. Tanksale, 'Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes', *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 30, no. 6, Jan. 2014, doi: 10.1515/revce-2014-0022.
- [37] 'Formaldehyde production process | Alder s.p.a.' Accessed: May 27, 2024. [Online]. Available: <http://www.alder.it/formaldehyde-production-process/>
- [38] L. E. Heim, N. E. Schlörer, J. H. Choi, and M. H. G. Pechtl, 'Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde', *Nat Commun*, vol. 5, Apr. 2014, doi: 10.1038/ncomms4621.
- [39] S. Patra, A. Kumar, and S. K. Singh, 'Hydrogen Production from Formaldehyde and Paraformaldehyde in Water under Additive-Free Conditions: Catalytic Reactions and Mechanistic Insights', *Inorg Chem*, vol. 61, no. 11, pp. 4618–4626, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03529.
- [40] M. Solakidou, M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'Double-ligand Fe, Ru catalysts: A novel route for enhanced H₂ production from Formic Acid', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 35, pp. 17367–17377, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.215.

- [41] S. Kozuch and J. M. L. Martin, “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles’, *ACS Catal*, vol. 2, no. 12, pp. 2787–2794, Dec. 2012, doi: 10.1021/cs3005264.
- [42] R. S. Coffey, ‘The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes’, *Chemical Communications (London)*, no. 18, p. 923b, 1967, doi: 10.1039/c1967000923b.
- [43] Y. Gao, J. Kuncheria, R. J. Puddephatt, and G. P. A. Yap, ‘An efficient binuclear catalyst for decomposition of formic acid’, *Chemical Communications*, no. 21, pp. 2365–2366, 1998, doi: 10.1039/a805789c.
- [44] C. Fellay, P. J. Dyson, and G. Laurenczy, ‘A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 21, pp. 3966–3968, May 2008, doi: 10.1002/anie.200800320.
- [45] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, and G. Laurenczy, ‘Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study’, *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, no. 15, pp. 3752–3760, Apr. 2009, doi: 10.1002/chem.200801824.
- [46] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller, ‘Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H_2/O_2 Fuel Cells’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 21, pp. 3962–3965, May 2008, doi: 10.1002/anie.200705972.
- [47] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, and M. Beller, ‘Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells’, *ChemSusChem*, vol. 1, no. 8–9, pp. 751–758, Sep. 2008, doi: 10.1002/cssc.200800093.
- [48] Y. Himeda, ‘Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine’, *Green Chemistry*, vol. 11, no. 12, p. 2018, 2009, doi: 10.1039/b914442k.
- [49] M. Iguchi, N. Onishi, Y. Himeda, and H. Kawanami, ‘Ligand Effect on the Stability of Water-Soluble Iridium Catalysts for High-Pressure Hydrogen Gas Production by Dehydrogenation of Formic Acid’, *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 10, pp. 1296–1300, May 2019, doi: 10.1002/cphc.201900137.
- [50] R. Kanega, M. Z. Ertem, N. Onishi, D. J. Szalda, E. Fujita, and Y. Himeda, ‘ CO_2 Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation Using Ir Catalysts with Amide-Based Ligands’, *Organometallics*, vol. 39, no. 9, pp. 1519–1531, May 2020, doi: 10.1021/acs.organomet.9b00809.
- [51] 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, Jul. 2021, doi: 10.1002/cssc.202100602.
- [52] A. Boddien *et al.*, ‘Iron-catalyzed hydrogen production from formic acid’, *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 26, pp. 8924–8934, Jul. 2010, doi: 10.1021/ja100925n.

- [53] A. Boddien *et al.*, 'Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst', *Science* (1979), vol. 333, no. 6050, pp. 1733–1736, Sep. 2011, doi: 10.1126/science.1206613.
- [54] 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', *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, no. 25, pp. 8068–8072, Jun. 2013, doi: 10.1002/chem.201301383.
- [55] J. B. Curley, W. H. Bernskoetter, and N. Hazari, 'Additive-Free Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst', *ChemCatChem*, vol. 12, no. 7, pp. 1934–1938, Apr. 2020, doi: 10.1002/cctc.202000066.
- [56] N. Onishi, R. Kanega, H. Kawanami, and Y. Himeda, 'Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid', Jan. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules27020455.
- [57] 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 Transactions*, vol. 45, no. 37, pp. 14645–14650, 2016, doi: 10.1039/C6DT01499B.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] M.-H. Jin *et al.*, 'Mesoporous Silica Supported Pd-MnOx Catalysts with Excellent Catalytic Activity in Room-Temperature Formic Acid Decomposition', *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 33502, Sep. 2016, doi: 10.1038/srep33502.
- [61] A. Al-Nayili, H. S. Majdi, T. M. Albayati, and N. M. Cata Saady, 'Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy', Mar. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/catal12030324.
- [62] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, and M. Louloudi, 'Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica', *Appl Catal A Gen*, vol. 498, pp. 176–184, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.029.
- [63] C. Gkatzouras, M. Solakidou, and M. Louloudi, 'Efficient [Fe-Imidazole@SiO₂] Nanohybrids for Catalytic H₂ Production from Formic Acid', *Nanomaterials*, vol. 13, no. 10, May 2023, doi: 10.3390/nano13101670.
- [64] 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.

- [65] 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.
- [66] T. Suenobu, Y. Isaka, S. Shibata, and S. Fukuzumi, 'Catalytic hydrogen production from paraformaldehyde and water using an organoiridium complex', *Chemical Communications*, vol. 51, no. 9, pp. 1670–1672, 2015, doi: 10.1039/C4CC06581F.
- [67] Y. Zhan, S. Zhou, Y. Xu, and Y. Shen, 'Catalytic Hydrogen Production from Formaldehyde over Immobilized Ruthenium Complexes', *Catal Letters*, vol. 154, no. 3, pp. 808–815, Mar. 2024, doi: 10.1007/s10562-023-04349-4.
- [68] 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', 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/en13030733.
- [69] M. Solakidou, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex', *Int J Hydrogen Energy*, pp. 21386–21397, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.198.
- [70] R. F. P. Pereira, M. M. Silva, and V. De Zea Bermudez, 'Bombyx mori Silk Fibers: An Outstanding Family of Materials', Dec. 01, 2015, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/mame.201400276.
- [71] C. L. Craig, 'EVOLUTION OF ARTHROPOD SILKS', *Annu Rev Entomol*, vol. 42, no. 1, pp. 231–267, Jan. 1997, doi: 10.1146/annurev.ento.42.1.231.
- [72] M.-R. Buga, C. Zaharia, M. Bălan, C. Bressy, F. Ziarelli, and A. Margaillan, 'Surface modification of silk fibroin fibers with poly(methyl methacrylate) and poly(tributylsilyl methacrylate) via RAFT polymerization for marine antifouling applications', *Materials Science and Engineering: C*, vol. 51, pp. 233–241, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.03.006.
- [73] S. Lv, 'Silk Fibroin-Based Materials for Catalyst Immobilization', *Molecules*, vol. 25, no. 21, p. 4929, Oct. 2020, doi: 10.3390/molecules25214929.
- [74] N. V. Padaki, B. Das, and A. Basu, 'Advances in understanding the properties of silk', in *Advances in Silk Science and Technology*, Elsevier, 2015, pp. 3–16. doi: 10.1016/B978-1-78242-311-9.00001-X.
- [75] R. I. Kunz, R. M. C. Brancalhão, L. de F. C. Ribeiro, and M. R. M. Natali, 'Silkworm Sericin: Properties and Biomedical Applications', *Biomed Res Int*, vol. 2016, pp. 1–19, 2016, doi: 10.1155/2016/8175701.
- [76] T.-T. Cao and Y.-Q. Zhang, 'Processing and characterization of silk sericin from Bombyx mori and its application in biomaterials and biomedicines', *Materials Science and Engineering: C*, vol. 61, pp. 940–952, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.12.082.

- [77] A. S. Silva *et al.*, 'Silk Sericin: A Promising Sustainable Biomaterial for Biomedical and Pharmaceutical Applications', *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 22, p. 4931, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14224931.
- [78] S. Rastogi and B. Kandasubramanian, 'Processing trends of silk fibers: Silk degumming, regeneration and physical functionalization', *The Journal of The Textile Institute*, vol. 111, no. 12, pp. 1794–1810, Dec. 2020, doi: 10.1080/00405000.2020.1727269.
- [79] M. L. Gulrajani, 'Degumming of silk', *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, vol. 22, no. 1, pp. 79–89, 1992, doi: 10.1111/j.1478-4408.1992.tb00091.x.
- [80] Z. Wang, H. Yang, W. Li, and C. Li, 'Effect of silk degumming on the structure and properties of silk fibroin', *The Journal of The Textile Institute*, vol. 110, no. 1, pp. 134–140, Jan. 2019, doi: 10.1080/00405000.2018.1473074.
- [81] K. Nultsch, L. K. Bast, M. Näf, S. El Yakhli, N. Bruns, and O. Germershaus, 'Effects of Silk Degumming Process on Physicochemical, Tensile, and Optical Properties of Regenerated Silk Fibroin', *Macromol Mater Eng*, vol. 303, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.1002/mame.201800408.
- [82] '6.2 Infrared (IR) Spectroscopy Theory – Organic Chemistry I'. Accessed: Sep. 08, 2024. [Online]. Available: <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/chapter/6-2-infrared-ir-spectroscopy/>
- [83] V. Santhanam, 'Theory of Raman Spectroscopy Fate of the Radiation Falling on a Sample'.
- [84] 'Guide to Raman Spectroscopy | Bruker'. Accessed: Sep. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>
- [85] 'TG-DTA | Measuring Thermal Stability | EAG Laboratories'. Accessed: Sep. 08, 2024. [Online]. Available: <https://www.eag.com/techniques/phys-chem/thermogravimetry-differential-thermal-analysis-tg-dta/>
- [86] Y. Georgiou *et al.*, 'A Hybrid {Silk@Zirconium MOF} Material as Highly Efficient AsIII-sponge', *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-66091-w.
- [87] A. Theofanous, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'A {Silk@Gallic-Acid} hybrid material with controllable antioxidant hydrogen-atom-transfer activity', *Applied Research*, 2024, doi: 10.1002/appl.202400043.
- [88] P. K. Byram *et al.*, 'Bioactive self-assembling silk fibroin-sericin films for skin tissue engineering', *Biomedical Materials (Bristol)*, vol. 19, no. 2, Mar. 2024, doi: 10.1088/1748-605X/ad1c9d.
- [89] M. Sankar, T. G. Ajithkumar, G. Sankar, and P. Manikandan, 'Supported imidazole as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂', *Catal Commun*, vol. 59, pp. 201–205, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.catcom.2014.10.026.

- [90] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, Third. 2001.
- [91] M. Theodorakopoulos, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'Double-Ligand [Fe/PNP/PP3] and Their Hybrids [Fe/SiO2@PNP/PP3] as Catalysts for H2-Production from HCOOH', *Energies (Basel)*, vol. 17, no. 16, Aug. 2024, doi: 10.3390/en17163934.
- [92] M. Theodorakopoulos, Y. Deligiannakis, and M. Louloudi, 'Solution-potential and solution-hydrides as key-parameters in H2 production via HCOOH-dehydrogenation by Fe- and Ru-molecular catalysts', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 58, pp. 1608–1617, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.317.
- [93] G. Buscad, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, and V. Lorenzelli, 'FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces', 1987. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [94] 'Trimethoxy(octyl)silane - Optional[FTIR] - Spectrum - SpectraBase'. Accessed: Jul. 31, 2024. [Online]. Available: <https://spectrabase.com/spectrum/EXrcHUZHA8x>