<u>Μοριακά συστήματα σιδήρου/τεχνητών σφουγγαριών</u> <u>για καταλυτική παραγωγή Η₂ από μυρμηκικό οξύ</u>



ΑΣΠΡΗ ΕΛΕΝΗ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ « ΧΗΜΕΙΑ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ-ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ»

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΛΟΥΛΟΥΔΗ ΜΑΡΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2024

Περιεχόμενα

Abstract	
Περίλημ	n
Ευγαρισ	rise 3
1 1	γωγη
1.1	
1.1.	
1.1.4	2. Παραγωγή υδρογονου
1.1.	1
1.1.4	4. Αποθηκευση γορογονου:
1.1.5	5. Χρηση υδρογονου14
1.2.	Κυψέλες Καυσίμου15
1.3.	Μυρμηκικό οξύ16
1.3. <i>*</i>	1. Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες17
1.3.2	2. Χρήσεις Μυρμηκικού Οξέος19
1.4.	Κατάλυση-Καταλυτικές αντιδράσεις21
1.4.1	 Το μυρμηκικό οξύ σε καταλυτικά συστήματα
1.4.2	 Γενικός καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος (FAD)24
1.5.	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση 25
1.5.1	 Ομογενή Καταλυτικά Συστήματα25
1.	5.1.1. Ομογενή καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων 26
1.	5.1.2. Ομογενή καταλυτικά συστήματα μη-ευγενών μετάλλων
1.	5.1.3. Ανακεφαλαίωση υποκαταστατών (ligands): 38
1.5.2	2. Ετερογενή Καταλυτικά Συστήματα 39
1.5.3	3. Καταλυτικά συστήματα για αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος45
1.6.	Τεχνητά Σφουγγάρια ως Τροποποιημένα Υλικά47
1.6. ⁻	1. Τεχνητά σφουγγάρια48
1.6.2	2. Σφουγγάρι Μελαμίνης49
1.6.3	3. Σφουγγάρι Πολυουρεθάνης 51
2. Σκοτ	τός 55
3. Πειρ	οαματικό Μέρος

3.1	. Μέθ	οδοι Χαρακτηρισμού	57
3	.1.1.	Φασματοσκοπία FTIR	57
3	.1.2.	Φασματοσκοπία Raman	57
3	.1.3.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)ξ	58
3	.1.4.	Θερμοσταθμική Ανάλυση- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA)	58
3.2	. Μελ	έτη σφουγγαριών ως υποκαταστάτες σε καταλυτικό σύστημα Fe²+/PP₃	59
3	.2.1.	Πλύση των σφουγγαριών με sonication	59
3	.2.2.	Καταλυτικό σύστημα MS washed/Fe²+/PP₃θ	30
	3.2.2.1	. Χαρακτηρισμός του MS washedθ	30
	3.2.2.2	. Αντιδραστήρια και Πορεία Καταλυτικής Αντίδρασης	34
	3.2.2.3	. Αξιολόγηση Καταλυτικών Αποτελεσμάτων:	35
3	.2.3.	Καταλυτικό Σύστημα PUS washed/Fe²+/PP₃	57
	3.2.3.1	. Χαρακτηρισμός PUS washed:θ	38
	3.2.3.2	. Καταλυτική Αξιολόγηση του συστήματος Fe/PUS washed/PP₃:	0'
3	.2.4.	Σύγκριση των δυο σφουγγαριών στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃:	'2
3.3	. Μελ	έτη τροποποιημένων σφουγγαριών σε καταλυτικά συστήματα	'3
4	.3.1.	Σφουγγάρι Μελαμίνης	'3
	4.3.1.1	. Τροποποίηση σφουγγαριού με ιμιδαζόλιο, MS@Im:	'3
	3.3.1.2	. Μετατροποποίηση του MS@Im με σίδηρο, MS@Im-Fe	30
	3.3.1.3 (ຽເຫຼັດແນ	. Τροποποίηση του σφουγγαριού με τον υποκαταστάτη 2- γυλοφωσφιγο)αιθυλ- τουμεθοξυ- σιλάγιο, MS@PrPPh	35
3	.3.2.	Σφουννάοι Πολυομοεθάνης	30
Ŭ	3.3.2.1	Τοοποποίηση του σφουνγασιού με υποκαταστάτη μυδαζολίου. PUS@lm	30
3	3.3	Μελέτη Λυναμικού διαλύματος (Ε.)	35
3	.3.4.	Σύγκοιση των καταλυτικών επιδόσεων των τοοποποιημένων σφουνναοιών στ	0
к	αταλυτι	_ογιγροη του παταποτικου οποσοσου των τροποποιημοτών οφοογγαριών οτ κό σύστημα Fe/PP₃	<i>•</i>
3.4 μυρ	. Μελ ομηκικού	έτη της συνεργιστικής δράσης των σφουγγαριών στην αποπρωτονίωση του ύ οξέος στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃	97
3 F	.4.1. Α από το	Εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την αποτελεσματικότερη αποπρωτονίωση το ι σφουγγάρια	ט 7
3	.4.2.	Ογκομέτρηση μυρμηκικού οξέος με ΝaΟΗ10)5
3	.4.3.	Σύγκριση των πιο πάνω καταλυτικών αποτελεσμάτων10)9
3.5	. Μελ	έτη του καταλυτικού συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃11	1
3	.5.1.	Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃11	4

3.5.2.	Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/	Fe/PP₃ με χρήση
κατεργ	ασμένου FA	
3.5.3.	Προτεινόμενος Καταλυτικός Κύκλος	130
4. Συμπ	εράσματα	133
5. Βιβλιογρ	ι φία	

Abstract

In recent years, a new technological revolution has emerged, based on the use of hydrogen as an efficient energy carrier, contributing to the mitigation of environmental pollution and significantly reducing energy production from traditional sources, such as oil and natural gas. Much attention has been given to addressing recent, reversible, and sustainable hydrogen storage technologies. In this context, formic acid (FA) has been identified as an efficient liquid organic carrier for hydrogen storage due to its excellent physicochemical properties and low toxicity, making it one of the most suitable substrates for dehydrogenation catalysis by metal complexes.

In this master's thesis, we will focus on the development of iron-based metallic systems in the presence of multidentate phosphine (PP₃) using artificial sponges and studying their catalytic behavior toward hydrogen production from FA. Specifically, we will use two sponges, melamine sponge (MS) and polyurethane sponge (PUS), which, due to their excellent three-dimensional porous structure and functional groups, are attractive materials to be tested for catalytic FA decomposition. They were studied for their catalytic ability in the Fe/PP₃ catalytic system, as well as their synergistic behavior in FA deprotonation. They were also modified with organic ligands (such as imidazole, Im) and examined for their activity, as well as their durability.

Based on the resent results, it was demonstrated that the sponges, and specifically the melamine sponge modified with the imidazole, coded as MS@Im, through a specific processing, can deprotonate FA towards formate anion, facilitating the catalytic reaction. This process was applied to the Fe/PP₃ catalytic system, an enhancement and acceleration of the hydrogen production rate was observed. Through titration of treated and not treated- FA with NaOH, it was shown that small amount of MS@Im indeed deprotonate 30% of FA.

Subsequently, a heterogeneous iron system carrying an NP ligand immobilized on a silica (SiO₂) matrix was developed, referred to as SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, and its catalytic behavior was studied with and without treatment of FA from MS@Im. Using treated FA, the system performed better in terms of hydrogen production rate and stability. This behavior was further supported by Arrhenius study, which showed that the activation energy (E α) of the SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ system decreased when treated FA was used compared to untreated FA, specifically dropping from 50.6 ± 0.7 kJ/mol to 45.0 ± 0.08 kJ/mol.

It is worth noting that all the developed systems were characterized by thermal and spectroscopic analysis (FT-IR, Raman, SEM, TG-DTA).

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια υφίσταται μια νέα τεχνολογική επανάσταση η οποία βασίζεται στη χρήση υδρογόνου ως αποδοτικού φορέα ενέργειας που συμβάλλει στην άμβλυνση της μόλυνσης του περιβάλλοντος καθώς και στη σημαντική ελάφρυνση παραγωγής ενέργειας από τις παραδοσιακές πηγές, π.χ. πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην αντιμετώπιση των πρόσφατων, αναστρέψιμων και βιώσιμων τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου. Σε αυτό το πλαίσιο, το μυρμηκικό οξύ (FA) έχει χαρακτηριστεί ως ένας αποδοτικός υγρός οργανικός φορέας για την αποθήκευση του υδρογόνου λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του και της μικρής τοξικότητάς του με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα από τα καταλληλότερα υποστρώματα στη κατάλυση αφυδρογόνωσης από μεταλλικά σύμπλοκα.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, θα επικεντρωθούμε στην ανάπτυξη μεταλλικών συστημάτων σιδήρου παρουσία της πολυδοντικής φωσφίνης (PP₃) με τη χρήση τεχνητών σφουγγαριών και στη μελέτη της καταλυτική τους συμπεριφοράς προς παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του FA. Συγκεκριμένα, τα δύο σφουγγάρια που θα χρησιμοποιήσουμε είναι το σφουγγάρι μελαμίνης (MS) και το σφουγγάρι πολυουρεθάνης (PUS) όπου λόγω της εξαιρετικής τρισδιάστατης πορώδους δομής που κατέχουν καθώς και λόγω των λειτουργικών ομάδων που φέρουν, αποτελούν ελκυστικά υλικά για να δοκιμασθούν στην καταλυτική διάσπαση του FA. Μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά σύο τημα Fe/PP₃, αλλά και ως προς την συνεργιστική τους συμπεριφορά στην αποπρωτονίωση του FA. Τροποποιήθηκαν επίσης με οργανικούς υποκαταστάτες (όπως ιμιδαζόλιο, Im) και εξετάστηκαν ως προς την δράση τους, καθώς και ως προς την ανθεκτικότητά τους.

Βάση των παρόντων αποτελεσμάτων αποδείχτηκε ότι, τα σφουγγάρια και συγκεκριμένα το τροποποιημένο σφουγγάρι μελαμίνης με ιμιδαζόλιο το οποίο είναι κωδικοποιημένο ως MS@Im, είναι ικανό να αποπρωτονιώσει το FA προς φορμικό ανιόν επιταχύνοντας την καταλυτική αντίδραση. Η συγκεκριμένη κατεργασία εφαρμόστηκε στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃ και παρατηρήθηκε ενίσχυση και επιτάχυνση της ταχύτητας παραγωγής H₂. Μέσω τιτλοδότησης ακατέργαστου αλλά και κατεργασμένου FA με NaOH, αποδείχθηκε ότι μικρή ποσότητα MS@Im πράγματι αποπρωτονιώνει το FA κατά περίπου 30%.

Στην συνέχεια, αναπτύχθηκε ένα ετερογενοποιημένο σύστημα σιδήρου που φέρει έναν υποκαταστάτη NP ακινητοποιημένο σε επιφάνεια σίλικας (SiO₂) και αναφέρεται ως SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, και μελετήθηκε η καταλυτική του συμπεριφορά με και χωρίς κατεργασμένο FA από τα MS@Im. Με κατεργασμένο FA, το εν λόγω σύστημα ήταν καλύτερο όσον αφορά την ταχύτητα παραγωγής υδρογόνου αλλά και την σταθερότητά του. Η συμπεριφορά αυτή υποστηρίχτηκε και από μελέτη Arrhenius κατά την οποία βρέθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA και μη-κατεργασμένου μειώνεται και συγκεκριμένα από 50.6±0.7kJ/mol πέφτει στα 45.0±0.08kJ/mol.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα συστήματα που αναπτύχθηκαν, χαρακτηρίστηκαν μέσω θερμικής και φασματοσκοπικής ανάλυσης (FT-IR, Raman, SEM, TG-DTA).

<u>Ευχαριστίες</u>

Πρώτη από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κυρία Μαρία Λουλούδη υπεύθυνη του εργαστηρίου Βιομιμητικής Κατάλυσης & Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την ανάθεση του θέματος και την επίβλεψη της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Η καθοδήγηση, οι πολύτιμες συμβουλές της και η εμπιστοσύνη της με βοήθησαν να φέρω εις πέρας την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλους της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, την πρόσβαση στο εργαστήριο του και την άριστη συνεργασία τόσο με τον ίδιο όσο και με τα μέλη του εργαστηρίου του.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τις μεταδιδάκτορες Σολακίδου Μαρία και Φράγκου Φωτεινή για την πολύτιμη βοήθεια τους και την εμπειρία τους στον τομέα αυτό. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Γκατζιούρα για την προσαρμογή μου στο εργαστήριο από την πρώτη στιγμή, τις πολύτιμες συμβουλές του και την εκπαίδευση μου στο πεδίο της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις υποψήφιες διδάκτορες Γραβάνη Κωνσταντίνα και Θεοφάνους Αννίτα καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία μαζί τους.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Κυριάκο και Άντρη και στον αδερφό μου Δημήτρη για την συμπαράσταση, την ηθική, ψυχολογική και οικονομική υποστήριξή τους.

Ελένη Ασπρή

Ιωάννινα, Νοέμβριος 2024

1. <u>Εισαγωγή</u>

Η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται σταθερά λόγω της αύξησης του πληθυσμού, της οικονομικής ανάπτυξης και της αστικοποίησης. Καθώς ο παγκόσμιος πληθυσμός αναμένεται να φθάσει περίπου τα 9,7 δισεκατομμύρια μέχρι το 2050, η ανάγκη εύρεσης ενέργειας θα μεγαλώσει [1]. Επί του παρόντος, τα ορυκτά καύσιμα αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας και η καύση αυτών απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου, κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα οποία συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στην κλιματική αλλαγή προκαλώντας άνοδο της στάθμης της θάλασσας και απώλεια της βιοποικιλότητας [2]. Η καύση των ορυκτών καυσίμων απελευθερώνει επίσης ρύπους, όπως οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x),αιωρούμενα σωματίδια, πτητικές οργανικές ενώσεις και τοξικά βαρέα μέταλλα, τα οποία συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση και έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία [3]. Το κλιματικό σύστημα της Γης είναι εξαιρετικά πολύπλοκο καθιστώντας την πρόβλεψη των μελλοντικών κινδύνων αρκετά δύσκολη. Επιπλέον, λόγω της τεράστιας θερμικής αδράνειας των ωκεανών η θερμότητα που προκαλείται από την παγίδευση των αερίων του θερμοκηπίου θα αντιστραφεί αργά. Αυτό σημαίνει ότι, ακόμη και αν οι εκπομπές που προκαλούνται από τον άνθρωπο θα σταματήσουν αύριο, μπορεί να χρειαστούν αιώνες για να φτάσουμε σε μια νέα ισορροπία θερμοκρασίας και να εκτιμήσουμε την πλήρη έκταση της ζημιάς που προκλήθηκε [4].

Για αυτούς τους λόγους, αποτελεί επιτακτική ανάγκη η αξιοποίηση βιώσιμων ενεργειακών πόρων, όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η βιομάζα και η υδροηλεκτρική ενέργεια οι οποίες παράγουν ελάχιστες έως και καθόλου εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συμβάλλοντας στη μείωση του συνολικού αποτυπώματος του άνθρακα στον ενεργειακό τομέα. Η αυξανόμενη ζήτηση για βιώσιμες και καθαρές πηγές ενέργειας έχει ωθήσει την καινοτομία στη τεχνολογία της παραγωγής, της αποθήκευσης και της διανομής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές [5].

Το υδρογόνο είναι ένας σχεδόν ιδανικός φορέας ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία της οικονομίας, μειώνοντας παράλληλα την εξάρτηση των κρατών από τα ορυκτά καύσιμα, διαφοροποιώντας τις ανανεώσιμες και βιώσιμες πηγές ενέργειας και μειώνοντας σημαντικά τη ρύπανση και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο παράγεται εμπορικά από φυσικό αέριο μέσω χημικής επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, της μερικής οξείδωσης όπου μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο και της αυτοθερμικής αναμόρφωσης [6]. Περιέχει περισσότερη χημική ενέργεια ανά μονάδα μάζας από οποιοδήποτε καύσιμο υδρογονανθράκων, ωστόσο, είναι το ελαφρύτερο από όλα τα στοιχεία και συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο σε θερμοκρασία δωματίου με αποτέλεσμα η ογκομετρική ενεργειακή του πυκνότητα να είναι ιδιαίτερα χαμηλή και ως εκ τούτου η αποτελεσματική αποθήκευση του σε μικρούς όγκους να αποτελεί πρόβλημα. Κατά συνέπεια, ένα από τα πρωταρχικά εμπόδια στην εμπορική



Εικόνα 1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [8].

1.1 <u>Υδρογόνο</u>

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο που σχηματίστηκε μετά το Bing Bang και αποτελεί το πρώτο χημικό στοιχείο στον περιοδικό πίνακα. Είναι ένα άοσμο, άχρωμο και μη τοξικό αέριο και παράλληλα το απλούστερο στοιχείο του σύμπαντος. Σαν στοιχείο αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του. Είναι το τρίτο στοιχείο στη Γη σε αφθονία, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο, και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του, δηλαδή το νερό. Επιπλέον, βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες και συναντάται επίσης στα φυτά και κυρίως στη βιομάζα. Ως καθαρό στοιχείο βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα καθώς λόγω της ελαφρότητας του έχει την τάση να ανεβαίνει γρήγορα ψηλά και να διαφεύγει από την βαρύτητα της γης προς το διάστημα. Ως αέριο έχει πυκνότητα 0,0899 g/l (14..4 φορές μικρότερη από τη πυκνότητα του αέρα), και βράζει στους -252,87 °C [9]. Υπάρχουν πολλοί βιώσιμοι τρόποι παραγωγής υδρογόνου όπως:

- Κυανοβακτήρια
- Αιολική ενέργεια → ηλεκτρική ενέργεια
- Θερμόλυση Η₂Ο
- Ηλεκτρόλυση Η₂Ο
- Εξαγωγή από βιομάζα, π.χ. αλκοόλες, μυρμηκικό οξύ, υδραζίνη, LOHCs, κλπ.

Εκτός όμως από τη ζήτησή του στη χημική και πετροχημική βιομηχανία, το υδρογόνο αποτελεί τον «**ενεργειακό φορέα**» του μέλλοντος, λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας (120MJ/Kg) όπου είναι 2.6 φορές μεγαλύτερη της βενζίνης. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η χρήση του υδρογόνου σε οικιακές πηγές μπορεί να μειώσει την ζήτηση του πετρελαίου κατά 11.000.000 βαρέλια/ημερησίως έως το 2040, κάτι το οποίο θα μετέτρεπε τα πρατήρια καυσίμων σε σταθμούς υδρογόνου [10].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του H₂ ως ενεργειακού φορέα είναι:

- Έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο (120 MJ/Kg) και είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της βενζίνης.
- Η καύση του είναι καθαρή αφού όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα και όταν καίγεται με ατμοσφαιρικό αέρα (ο οποίος αποτελείται από περίπου 70% άζωτο) παράγονται μερικά οξείδια αζώτου.
- Ως ενεργειακός φορέας είναι αρκετά οικονομικός και οικολογικός από τους μέχρι τώρα εναλλακτικούς φορείς ενέργειας όπως ηλιακά συστήματα και τα αιολικά πάρκα αφού απαιτούν μεγάλες εκτάσεις, εντατική συντήρηση, εξαρτώνται από τις καιρικές συνθήκες και εν τέλη προσφέρουν μικρή αξιοπιστία.
- Έχει μικρή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα
- Έχει μικρή ενέργεια αυθόρμητης ανάφλεξης απουσία αέρα [11].

Τα μειονεκτήματα του H₂ ως ενεργειακού φορέα είναι:

- Λόγω του ότι το υδρογόνο σε αέρια μορφή είναι πολύ ελαφρύ, η αποθήκευσή του σε μικρές δεξαμενές δεν είναι εφικτή αφού καταλαμβάνει μεγάλο όγκο και η υγροποίησή του απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες.
- Υπάρχει έλλειψη παγκόσμιου δικτύου διανομής και υποδομής σε σταθμούς ανεφοδιασμού.

 Το υδρογόνο είναι ένα πολύ εύφλεκτο και επικίνδυνο αέριο με αποτέλεσμα η παραγωγή, η αποθήκευση, η διανομή και η χρήση του να απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή [12].



Εικόνα 2: Υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας [13].

1.1.1. <u>Χρώματα του υδρογόνου</u>

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με διάφορες μεθόδους, π.χ. ηλεκτρόλυση, αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, αεριοποίηση βιομάζας και θερμοχημικές, φωτοχημικές, βιοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Ταυτόχρονα, πολλές διαφορετικές πηγές ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χωρίς τη συμμετοχή ορυκτών καυσίμων και, κατά συνέπεια, χωρίς εκπομπές CO_2 , όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η πυρηνική ενέργεια. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αραγωγή τύποι άνθρακα. Ως εκ τούτου, κατέστη αναγκαίο να αποδίδονται διαφορετικά χρώματα υδρογόνου ανάλογα με την πηγή των μορίων υδρογόνου, όσο και από τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του και για την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας. Αυτό αναφέρεται τελευταία ως "ουράνιο τόξο του υδρογόνου". Φυσικά το ίδιο το υδρογόνο συνεχίζει να είναι άχρωμο. Παρόλα αυτά, το χρώμα που του αποδίδεται θα πρέπει να παρέχει μια ευκολότερη και σαφή ένδειξη της εναλλακτικής λύσης για την παροχή υδρογόνου [14].

Σύμφωνα με πολλές δημοσιεύσεις τα πιο συνηθισμένα χρώματα που αναφέρονται είναι το γκρι, το πράσινο και το μπλε υδρογόνο [15] αν και μερικές αναφέρουν και το τυρκουάζ [16]. Πιο συγκεκριμένα:

- Γκρι: Αναφέρεται στο υδρογόνο που παράγεται από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό χωρίς την διεργασία της δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon capture, utilization and storage, CCUS).
- Πράσινο: Είναι το υδρογόνο που παράγεται από ηλεκτρόλυση νερού που τροφοδοτείται από ΑΠΕ.
- Μπλε: Αφορά το υδρογόνο που παράγεται από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, συμπεριλαμβανομένης της CCUS.
- Τυρκουάζ: Το υδρογόνο που παράγεται από πυρόλυση μεθανίου σε υδρογόνο και στερεό άνθρακα.

Επιπλέον, ορισμένοι συγγραφείς αποδίδουν το μοβ, ροζ, ή κόκκινο υδρογόνο το οποίο τροφοδοτείται με πυρηνική ενέργεια και διαχωρίζεται ανάλογα με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδρογόνου (θερμόλυση, ηλεκτρόλυση). Ακόμα, άλλες έρευνες παρουσιάζουν το λευκό υδρογόνο ως παραπροϊόν χημικών διεργασιών [17].



Εικόνα 3: Χρώματα του υδρογόνου [14].

1.1.2. Παραγωγή υδρογόνου

Οι τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου αναφέρονται σε διάφορες μεθόδους και διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αερίου υδρογόνου (H₂) από διάφορες πηγές. Η Εικ.4 δίνει μια επισκόπηση αυτών των διαφορετικών τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένου της θερμοχημικής παραγωγής, ηλεκτροχημικής παραγωγής, βιολογικής παραγωγής και φωτοκαταλυτικής [18].

Θερμοχημική Διεργασία:

Οι θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν τη χρήση θερμότητας και χημικών αντιδράσεων από διάφορες πρώτες ύλες και χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας. Οι βασικές θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (steam methane reforming, SMR), τη μερική οξείδωση (partial oxidation ,POX),την αυτοθερμική αναμόρφωση (autothermal reforming ATR) και την αεριοποίηση της βιομάζας [3]. Η SMR είναι η πιο κοινή μέθοδος και περιλαμβάνει την αντίδραση του φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό υψηλής θερμοκρασίας (περίπου 700-1000 °C) παρουσία καταλύτη, συνήθως με βάση το νικέλιο. Οι κύριες αντιδράσεις στην SMR είναι οι εξής:

CH₄ + H₂O → CO + 3H₂ (ενδόθερμη) (1)

CO + H₂O → CO₂ + H₂ (εξώθερμη) **(2)**

Το παραγόμενο υδρογόνο στη συνέχεια διαχωρίζεται από τα άλλα αέρια, καθαρίζεται και συμπιέζεται ή υγροποιείται για την αποθήκευση και μεταφορά [19]. Οι διεργασίες αυτές προσφέρουν αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές και πλεονεκτήματα αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας σε κυψέλες καυσίμου ή για άμεση καύση σε κινητήρες. Επίσης, μπορούν να ενσωματωθούν με τις υπάρχουσες υποδομές φυσικού αερίου και άνθρακα, μειώνοντας την ανάγκη για νέες επενδύσεις σε υποδομές. Από την άλλη πλευρά, βασίζονται συνήθως σε ορυκτά καύσιμα, οδηγώντας σε εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή. Επίσης απαιτούν σημαντικές ποσότητες ενέργειας, που συχνά προέρχονται από μη ανανεώσιμες πηγές και μπορεί να μην είναι εύκολα κλιμακώσιμες ώστε να καλύψουν την αυξανόμενη ζήτηση υδρογόνου που θα υπάρχει στο μέλλον [20].

Ηλεκτροχημική Διεργασία:

Η ηλεκτροχημική διεργασία με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η εν λόγω μέθοδος προσφέρει μια καθαρή και βιώσιμη προσέγγιση με δυνατότητα ανάπτυξης παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα αν τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Μεταξύ των ηλεκτροχημικών τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου η ηλεκτρόλυση νερού είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Περιλαμβάνει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από το νερό για τη διάσπασή του σε υδρογόνο και οξυγόνο και λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κύτταρο, το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) που χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη στο οποίο γίνεται η κυκλοφορία των ιόντων. Αυτή η διεργασία παρέχει μια καθαρή και ανανεώσιμη προσέγγιση για την παραγωγή υδρογόνου που ωστόσο όμως αντιμετωπίζει προβλήματα στην αποδοτικότητα και τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας. [21].

Βιολογικές Διεργασίες:

Οι βιολογικές διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς ή ένζυμα από διάφορα οργανικά υποστρώματα. Αυτές οι διεργασίες είναι γενικά πιο βιώσιμες και περιβαλλοντικά φιλικές σε σύγκριση με τις συμβατικές θερμοχημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους. Οι συνήθεις τεχνολογίες βιολογικής παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν σκοτεινή ζύμωση και φωτοζύμωση. Ένα ευρύ φάσμα οργανικών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για τη σκοτεινή ζύμωση είναι οι υδατάνθρακες, τα οργανικά απόβλητα, λύματα και η λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Το επιλεγμένο υπόστρωμα πρέπει να είναι πλούσιο σε ζυμώσιμα συστατικά, όπως σάκχαρα και οργανικά οξέα. Ανάλογα με το υπόστρωμα, η προ-επεξεργασία μπορεί να είναι απαραίτητη για τη διάσπαση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερα, πιο εύκολα ζυμώσιμα μόρια. Οι μέθοδοι προ-επεξεργασίας μπορεί να περιλαμβάνουν φυσικές, χημικές ή ενζυμικές διαδικασίες [22]. Η βιολογική παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται συνήθως σε περιβαλλοντικές ή χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις για παραγωγή υδρογόνου. Ταυτόχρονα, έχουν σχετικά χαμηλές αποδόσεις υδρογόνου και αποδοτικότητα μετατροπής σε σύγκριση με τις θερμοχημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες. Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου στις βιολογικές διαδικασίες είναι γενικά αργός λόγω των εγγενών περιορισμών των βιολογικών συστημάτων. Για αυτό το λόγο, οι συγκεκριμένες διαδικασίες βρίσκονται ακόμη σε πρώιμα στάδια ανάπτυξης και απαιτούν περαιτέρω έρευνα και για τη βελτιστοποίηση και την κλιμάκωση [23].

Φωτοκαταλυτικές Διεργασίες:

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου περιλαμβάνουν τη χρήση φωτοκαταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου από νερό ή άλλα υποστρώματα υπό την επίδραση του φωτός. Οι πιο κοινές φωτοκαταλυτικές τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου είναι η διάσπαση του νερού με τη χρήση ημιαγωγών φωτοκαταλυτών. Η επιλογή του φωτοκαταλύτη είναι ζωτικής σημασίας, καθώς καθορίζει την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Συνήθως χρησιμοποιούνται φωτοκαταλύτες όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), το θειούχο κάδμιο (CdS) και άλλα οξείδια ή σουλφίδια μετάλλων [24]. Ο φωτοκαταλύτης θα πρέπει να έχει το κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, υψηλή σταθερότητα και χαμηλή τοξικότητα. Το φωτοκαταλυτικό υλικό συντίθεται και επεξεργάζεται σε κατάλληλη μορφή, όπως νανοσωματίδια, λεπτά υμένια ή ακινητοποιημένα σε ένα υλικό υποστήριξης.

Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να βελτιωθεί στην απορρόφηση του φωτός, στον διαχωρισμό φορτίου και στην κινητική της αντίδρασης. Αυτή η διεργασία ενώ αξιοποιεί το ηλιακό φως για την παραγωγή υδρογόνου, παραμένει όμως σε πρώιμα στάδια ανάπτυξης. Προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη ανανεώσιμη και καθαρή παραγωγή υδρογόνου, ωστόσο απαιτείται πρόοδος στην επιστήμη των υλικών και την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης.



Εικόνα 4: Διάφορες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου και πιθανές εφαρμογές [25].

1.1.3. <u>Μεταφορά Υδρογόνου</u>

Η μεταφορά υδρογόνου είναι μια κρίσιμη πτυχή της οικονομίας του υδρογόνου καθώς περιλαμβάνει τη μεταφορά του από τον τόπο παραγωγής στο σημείο χρήσης ή αποθήκευσης. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τη μεταφορά υδρογόνου [26].

Μεταφορά αέριου υδρογόνου:

Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη συμπίεση υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις και τη μεταφορά του σε ειδικά σχεδιασμένα δοχεία, εξασφαλίζοντας την ασφάλεια και τη τήρηση των κανόνων ασφαλείας. Χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους και της καλά εδραιωμένης υποδομής της. Το παραγόμενο υδρογόνο συμπιέζεται χρησιμοποιώντας συμπιεστές υψηλής πίεσης με αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος του υδρογόνου καθιστώντας τη μεταφορά πιο εφικτή. Ωστόσο, ένα πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η αποδυνάμωση των μεταλλικών υλικών λόγω της απορρόφησης και διάχυσης των ατόμων υδρογόνου. Για αυτό, η χρήση υλικών υψηλής αντοχής στην ευθραυστότητα του υδρογόνου είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για τον μετριασμό του κινδύνου [27]. Ακόμη ένα μεγάλο πρόβλημα το οποίο αποτελεί πρόκληση στην συγκεκριμένη μέθοδο είναι η ασφάλεια κατά τη μεταφορά, την αποθήκευση και το χειρισμό καθώς το υδρογόνο είναι αρκετά εύφλεκτο με χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης [28].

Μεταφορά υγρού υδρογόνου:

Η μεταφορά υγρού υδρογόνου περιλαμβάνει τη μετακίνηση υδρογόνου στην υγρή του κατάσταση, η οποία απαιτεί ψύξη του αερίου σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες . Γίνεται κυρίως με τη χρήση κρυογονικών βυτιοφόρων, τα οποία είναι ειδικά σχεδιασμένα για τη μεταφορά υδρογόνου σε υγρή κατάσταση. Το υδρογόνο που παράγεται στο χώρο αυτό υφίσταται διαδικασία υγροποίησης, όπου ψύχεται σε εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία περίπου 253 °C για να μετατραπεί σε υγρό. Η διαδικασία αυτή είναι ενεργειακά εντατική, αλλά επιτρέπει μεγαλύτερη πυκνότητα υδρογόνου, καθιστώντας τη μεταφορά πιο αποδοτική. Το υγρό υδρογόνο έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από το αέριο υδρογόνο, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη μεταφορά και αποθήκευση. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδικασία μετατροπής του αερίου υδρογόνου σε υγρή μορφή απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας, επηρεάζοντας τη συνολική απόδοση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας. Επιπλέον, απαιτεί εξειδικευμένο κρυογονικό εξοπλισμό και διαδικασίες στο χειρισμό οι οποίες μπορεί να είναι δαπανηρές και δύσκολα διαχειρίσιμες. Ακόμα, κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και αποθήκευσης, μέρος του υγρού υδρογόνου μπορεί να εξατμιστεί λόγω διαρροής θερμότητας, οδηγώντας σε απώλειες [29].

Φορείς Υδρογόνου:

Οι φορείς υδρογόνου είναι υλικά ή ενώσεις που μπορούν να αποθηκεύουν και να απελευθερώνουν υδρογόνο, προσφέροντας μια εναλλακτική μέθοδο για τη μεταφορά υδρογόνου. Η χρήση φορέων υδρογόνου μπορεί να βοηθήσει να ξεπεραστούν ορισμένες προκλήσεις που σχετίζονται με τη μεταφορά αέριου ή υγρού υδρογόνου. Ορισμένοι κοινοί φορείς υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά υδρογόνου περιλαμβάνουν υδρίδια μετάλλων, αμμωνία και υγρούς οργανικούς φορείς υδρογόνου (LOHCs), όπως υδραζίνη, αλκοόλες και μυρμηκικό οξύ. Πολλοί φορείς υδρογόνου έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η οποία επιτρέπει την αποτελεσματικότερη μεταφορά και αποθήκευση σε σύγκριση με το αέριο ή το υγρό υδρογόνο. Επίσης, έχουν συχνά χαμηλότερους κινδύνους ανάφλεξης και έκρηξης ενισχύοντας την ασφάλεια κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και αποθήκευσης.

Ωστόσο, η απελευθέρωση υδρογόνου συνήθως απαιτεί ενέργεια και μπορεί να προκαλεί απώλειες στην μετατροπή, επηρεάζοντας την συνολική απόδοση του υδρογόνου ως ενεργειακό φορέα. Επιπλέον, τα συστήματα αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν πολύπλοκες χημικές διεργασίες και απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό για την αποθήκευση και την απελευθέρωση υδρογόνου [30].

1.1.4. <u>Αποθήκευση Υδρογόνου:</u>

Οι τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου αναφέρονται σε μεθόδους και διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την ασφαλή αποθήκευση υδρογόνου σε διάφορες μορφές, καθιστώντας το διαθέσιμο για χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Υπάρχουν τρεις κύριες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης σε αέρια μορφή, της αποθήκευσης σε υγρή μορφή και της αποθήκευσης σε στερεά κατάσταση [31]. Η αποθήκευση του υδρογόνου γίνεται μέσα σε ένα στερεό υλικό, συχνά μέσω χημικών ή φυσικών δεσμών πράγμα που προσφέρει υψηλότερη ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα και βελτιωμένη ασφάλεια σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Χρησιμοποιούνται υλικά όπως **υδρίδια μετάλλων, σύνθετα υδρίδια και προσροφητικά υλικά**.

- Τα υδρίδια μετάλλων είναι ενώσεις που σχηματίζονται όταν το υδρογόνο αλληλεπιδρά με ένα μέταλλο ή ένα κράμα μετάλλου, δημιουργώντας ένα σταθερό και αντιστρεπτό δεσμό. Το υδρογόνο αποθηκεύεται μέσα στο μέταλλο και μπορεί να απελευθερωθεί κατά τη θέρμανση ή με τη μείωση της πίεσης. Τα κοινά υδρίδια μετάλλων περιλαμβάνουν τα υδρίδια με βάση κράματα μετάλλων, τα μεταλλικά υδρίδια με βάση το μαγνήσιο και τα μεταλλικά υδρίδια με γανοδομές [32].
- Τα σύνθετα υδρίδια είναι μια κατηγορία υλικών αποθήκευσης υδρογόνου που αποτελούνται από μεταλλικά ή μεταλλοειδή στοιχεία συνδεδεμένα με υδρογόνο και άλλα στοιχεία, όπως το αλουμίνιο, το βόριο ή το άζωτο. Αυτά τα υλικά μπορούν να αποθηκεύσουν υδρογόνο με τη μορφή ιόντων υδριδίου (Η⁻) και συχνά παρουσιάζουν υψηλότερες βαρυμετρικές ικανότητες αποθήκευσης από τα υδρίδια μετάλλων. Επίσης, τα βοροϋδρίδια BH₄⁻ (NaBH₄, LiBH₄) μπορούν να αποθηκεύσουν υδρογόνο σε υψηλές χωρητικότητες απελευθερώνοντας H₂ κατά την υδρόλυση, τη θερμόλυση ή την ηλεκτροχημική οξείδωση [33].
- Τα προσροφητικά υλικά αποθηκεύουν υδρογόνο μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται φυσική προσρόφηση όπου τα μόρια υδρογόνου έλκονται φυσικά από την επιφάνεια ενός στερεού υλικού. Τα υλικά αυτά έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και συχνά περιλαμβάνουν πορώδεις δομές, όπως ο ενεργός άνθρακας, τα μεταλλο-οργανικά πολυμερή ένταξης (MOFs), ή οι ζεόλιθοι. Ο ενεργός άνθρακας είναι μια ιδιαίτερη πορώδης μορφή άνθρακα με μεγάλη επιφάνεια, γεγονός που τον καθιστά αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για την αποθήκευση υδρογόνου. Μπορεί να αποθηκεύσει υδρογόνο μέσω φυσικής απορρόφησης σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Τα MOFs είναι πορώδη υλικά που αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα ή συστάδες που συνδέονται με οργανικές ενώσεις . Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες καθιστώντας τα ελκυστικά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου. Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργιλοπυριτικά ορυκτά με καλά καθορισμένες δομές πόρων και η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου μπορεί να ρυθμιστεί τροποποιώντας τη δομή, τη σύνθεση και το μέγεθος των πόρων τους.

Η αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά κατάσταση βρίσκεται ακόμα σε έρευνα καθώς πολλά από τα υλικά παρουσιάζουν αργή κινητική στην απελευθέρωση του υδρογόνου γεγονός που μπορεί να περιορίσει την πρακτική εφαρμογή τους. Επίσης, ορισμένα από τα υλικά μπορεί να είναι ακριβά ή να απαιτούν πολύπλοκες μεθόδους σύνθεσης, αυξάνοντας το συνολικό κόστος του συστήματος αποθήκευσης. [34].



Εικόνα 5: Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου[33].

1.1.5. <u>Χρήση υδρογόνου</u>

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης του υδρογόνου περιλαμβάνουν τη χρήση του ως καύσιμο ή φορέα ενέργειας σε διάφορες εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων των μεταφορών, της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, της θέρμανσης και της βιομηχανίας. Ορισμένες κοινές τεχνολογίες είναι οι **κυψέλες καυσίμου**, η καύση υδρογόνου, οι βιομηχανικές διεργασίες και η αποθήκευση ενέργειας προσφέροντας τη μετάβαση σε ένα πιο βιώσιμο ενεργειακό σύστημα. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στο υδρογόνο απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα μέσω μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς την ανάγκη καύσης. Σε μια κυψέλη καυσίμου, το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, νερό και θερμότητα. Η καύση υδρογόνου αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία το H₂ αντιδρά με το οξυγόνο παρουσία φλόγας ή θερμότητας, παράγοντας νερό (H₂O) και απελευθερώνει ενέργεια με τη μορφή θερμότητας και φωτός.

Όσον αφορά τις βιομηχανικές διεργασίες, το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη ή ως αναγωγικό μέσο όπου διεξάγονται μια σειρά λειτουργιών ή δραστηριοτήτων που μετασχηματίζουν τις πρώτες ύλες, τα συστατικά ή την ενέργεια στα τελικά αγαθά ή υπηρεσίες. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν φυσικές, χημικές ή βιολογικές αλλαγές και συνήθως σχεδιάζονται για την παραγωγή αγαθών σε μεγάλη κλίμακα. Τέλος, η αποθήκευση ενέργειας αναφέρεται στη δέσμευση και αποθήκευση της ενέργειας που παράγεται για χρήση σε μεταγενέστερο χρόνο [10].

1.2. <u>Κυψέλες Καυσίμου</u>

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα [35]. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων Η⁺, ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- 2. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O²⁻, που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.
- 3. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), με χρήση τηγμένου ανθρακικού άλατος (σε μήτρες LiAlO₂) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει ανιόντα CO₃²⁻ που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O₂/CO₂. Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτροοξειδώνουν το H₂ στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.
- 4. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβέστου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH⁻ που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα O₂/H₂O. Τα ανιόντα OH⁻ στην συνέχεια ηλεκτρο–οξειδώνουν το H₂ (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
- 5. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) με συμπυκνωμένο διάλυμα H₃PO₄ (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H⁺ που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες [36].

Ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο τύπο κυψελών καυσίμου, τα αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο) και τα οξειδωτικά αέρια μίγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας) τροφοδοτούνται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο ηλεκτρολύτης. Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για αυτές τις αντιδράσεις προκειμένου να ενισχυθούν καθώς επίσης και για να διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων από/προς τον ηλεκτρολύτη προς/από την αέρια φάση.



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου (τύπου ΡΕΜ) [35].

1.3. <u>Μυρμηκικό οξύ</u>

Όπως έχουμε αναφέρει, το μυρμηκικό οξύ είναι ένας σημαντικός υγρός οργανικός φορέας υδρογόνου, καθώς μπορεί να αποθηκεύσει και να απελευθερώσει υδρογόνο υπό σχετικά ήπιες συνθήκες. Διασπάται καταλυτικά προς την απελευθέρωση H₂ και CO₂, καθιστώντας το χρήσιμο για εφαρμογές όπου απαιτείται ελεγχόμενη απελευθέρωση υδρογόνου. Συνεπώς, θα δοθεί αρκετή βαρύτητα στον συγκεκριμένο LOCH στα επόμενα κεφάλαια καθώς.

Το μυρμηκικό οξύ ή αλλιώς φορμικό οξύ (Formic Acid, FA) είναι το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ (pka=3.75) με χημικό τύπο HCOOH και σε κανονικές συνθήκες είναι άχρωμο ατμίζον υγρό. Η ανακάλυψή του στα προϊόντα απόσταξης των μυρμηγκιών αποδίδεται συνήθως στον Άγγλο επιστήμονα John Gray το 1671, και το όνομα "μυρμηκικό" προέρχεται από το formica, τη λατινική λέξη για το μυρμήγκι και το όνομα του γένους στο οποίο ανήκουν πολλά μυρμήγκια.

Αν και τα μυρμήγκια και άλλα έντομα καθώς και ορισμένα φυτά (π.χ. τσουκνίδα) παράγουν σημαντικές ποσότητες μυρμηκικού οξέος, η μεγάλη παγκόσμια παραγωγή του (870 kt το 2021) γίνεται βιομηχανικά [37]. Η πιο συνηθισμένη βιομηχανική μέθοδος είναι **1)** η καρβονυλίωση της μεθανόλης και η επακόλουθη υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα και μια εναλλακτική μέθοδος είναι **2)** η υδρόλυση φορμαμιδίου. Μια λιγότερο κοινή μέθοδος παραγωγής μυρμηκικού οξέος είναι η οξείδωση βιομάζας όπως για παράδειγμα από γεωργικά απόβλητα.

Επιπλέον η αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς μυρμηκικό οξύ λαμβάνει και πάλι μεγάλη προσοχή και υπάρχουν πολλές δημοσιευμένες έρευνες πάνω σε αυτό. Γίνεται παρουσία καταλυτών, συνήθως από σύμπλοκα Ru και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μείγμα CO₂, τριτοταγούς αμίνης και υδρογόνου σε αλκοόλη στα 10-12 MPa για να σχηματιστεί ένα σύμπλοκο μυρμηκικού οξέος-αμίνης, ακολουθούμενο από θερμική διάσπαση στους 150-185°C. Η διαδικασία αυτή αντιμετωπίζει προβλήματα που αφορούν τη χρήση ενός ακριβού καταλύτη, την επιθυμητή διατήρηση της δραστικότητάς του, και συνεπώς της επαναχρησιμοποίησής του, και επιπλέον, κατά πόσον ο καταλύτης μπορεί να διαχωριστεί από το μυρμηκικό οξύ ώστε να αποφευχθεί η αποσύνθεσή του [38].

- 1) CH₃OH + CO → HCOOMe Mέθοδος (1) HCOOMe + H₂O → HCOOH + CH₃OH
- 2) $HCOH + NH_3 \rightarrow HCONH_3$ $HCONH_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$ $M \acute{\epsilon} \theta \circ \delta \circ \varsigma (2)$

1.3.1. <u>Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες</u>

<u>Φυσικές ιδιότητες:</u>

Το μυρμηκικό οξύ είναι ένα άχρωμο, διαυγές, πολύ διαβρωτικό υγρό με έντονη οσμή. Είναι υγροσκοπικό και με pka 3,739 είναι το ισχυρότερο μη υποκατεστημένο λιπαρό οξύ, περίπου δέκα φορές ισχυρότερο από το οξικό οξύ [39]. Στον **πίνακα 1** παρουσιάζονται οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες του μυρμηκικού οξέος [38]:

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες μυρμηκικού οξέος

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή
Μοριακό βάρος	g/mol	46.03
Σημείο τήξης	°C	8.3
Σημείο βρασμού	°C	100.8
Πυκνότητα ρ (υδατικού διαλύματος , 20°C)	g/cm ³	1.048
Πυκνότητα ρ (καθαρού διαλύματος , 20°C)	g/cm ³	1.22
Διηλεκτρική σταθερά (20°C)	A ² ·s ⁴ ·kg ⁻¹ ·m ⁻³	57.9
Επιφανειακή τάση σ (20°C)	N/m	37.67x10 ⁻³
Ενθαλπία σχηματισμού ΔΗ°f, (υγρό, 25°C)	KJ/mol	-425
Πρότυπη ενθαλπία καύσης ΔΗ°c, (υγρό, 25°C)	KJ/mol	-254.8
Εντροπία S°, (υγρό, 25°C)	J K ⁻¹ mol ⁻¹	129
Ενθαλπία εξάτμισης	J/g	483
Κρίσιμη θερμοκρασία T _{crit}	К	581
Θερμική αγωγιμότητα λ (υγρό, 20°C)	W m ⁻¹ K ⁻¹	0.226
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Ω ⁻¹ cm ⁻¹	6.08x10⁻⁵

<u>Χημικές ιδιότητες :</u>

Το μυρμηκικό οξύ αντιδρά διαφορετικά από τα αντίστοιχα ομόλογά του επειδή είναι και καρβοξυλικό οξύ και αλδεΰδη. Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένες αντιδράσεις, το μυρμηκικό οξύ συμπεριφέρεται σαν αλδεΰδη. Δηλαδή, αν ένα υδατικό διάλυμα μυρμηκικού οξέος θερμανθεί με διάλυμα νιτρικού αργύρου, εναποτίθεται μεταλλικός άργυρος. Επιπλέον, δρα ως αναγωγικό μέσο και έχει την ιδιότητα να ανάγει την τριφαινυλομεθανόλη σε τριφαινυλομεθάνιο όπως και την αναγωγή των ιμινών (βάσεις Schiff). Όπως και άλλες αλδεΰδες, το μυρμηκικό οξύ έχει βακτηριοκτόνες ιδιότητες [40]. Χαρακτηριστική ιδιότητα του μυρμηκικού οξέος είναι ότι μπορεί να διασπαστεί είτε σε μονοξείδιο του άνθρακα και νερό (αφυδάτωση) ή σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (αφυδρογόνωση)- η φύση της διάσπασης και ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία καταλυτών, τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος. Η αφυδρογόνωση καταλύεται κατά προτίμηση από μέταλλα όπως λευκόχρυσος, χαλκός, νικέλιο ή άργυρος ενώ η αφυδάτωση, καταλύεται από οξείδιο του αργιλίου, διοξείδιο του πυριτίου και κάρβουνο [41].

1.3.2. <u>Χρήσεις Μυρμηκικού Οξέος</u>

Λόγω της οξύτητάς του, της αλδεϋδικής του φύσης και των αναγωγικών του ιδιοτήτων, το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς.

- Σε αντίθεση με τα ορυκτά οξέα, το μυρμηκικό οξύ εξατμίζεται χωρίς να αφήνει κατάλοιπα. Οι βιομηχανίες δέρματος και κλωστοϋφαντουργίας, ειδικότερα, κάνουν χρήση την έντονα όξινη φύση του. Για παράδειγμα, δέρματα ζώων οξινίζονται με ένα μείγμα μυρμηκικού οξέος, θειικού οξέος και χλωριούχου νατρίου πριν την επικάλυψη χρωμίου.
- Χρησιμοποιείται η ιδιαίτερα δραστική φύση του στην παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων και παραγόντων προστασίας των καλλιεργειών. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην πήξη του καουτσούκ.
- Στην Ευρώπη, το μεγαλύτερο μέρος του μυρμηκικού οξέος χρησιμοποιείται ως βοηθητικό υλικό για την ενσίρωση. Εάν ψεκαστεί φρεσκοκομμένο, υγρό χόρτο με μυρμηκικό οξύ για να δημιουργηθεί pH περίπου 4, μετά αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για σιλό.
- Άλλες εφαρμογές του μυρμηκικού οξέος είναι ως πρόσθετο για καθαριστικά μέσα (αντικατάσταση του ορυκτού οξέος για περιβαλλοντικούς λόγους), στην σύνθεση του γλυκαντικού ασπαρτάμη και στην αποθείωση των καυσαερίων με τη μέθοδο Saarberg -Hölter [42].



Εικόνα 7: Εφαρμογές μυρμηκικού οξέος σε ενεργειακούς και χημικούς τομείς [43].

Aξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της εύκολης διαθεσιμότητας μυρμηκικού οξέος μέσω μεγάλης κλίμακας παραγωγής και σε συνδυασμό με τις μοναδικές του ιδιότητες, αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό LOHC. Λαμβάνοντας υπόψη τα κριτήρια για τα LOHCs υλικά, το μυρμηκικό οξύ έχει **4,4% κ.β.** περιεκτικότητα σε υδρογόνο, που αντιστοιχεί σε ογκομετρική χωρητικότητα 53 g L⁻¹ - οι τιμές αυτές δεν είναι τόσο υψηλές όσο του νερού (11,2 % κ.β., 111 kg m⁻³), της υγρής NH₃ (17,8 % κ.β., 0,1 kg m³), ή και της μεθανόλης (12,6% κ.β., 100 kg m⁻³), αλλά σχεδόν ίδια με 100 MPa συμπιεσμένου H₂ ή μεθυλκυκλοεξανίου (6,2 % κ.β., 47 kgm⁻³).



Εικόνα 8: Διάγραμμα απεικόνισης ογκομετρικής vs βαρυμετρικής πυκνότητας υδρογόνου διαφορετικών υλικών LOHCs [44].

Επιπλέον, ένα από τα χαρακτηριστικά του μυρμηκικού οξέος είναι ότι κατά την αφυδρογόνωσή του έχει χαμηλή ενθαλπία αντίδρασης (ΔH° =+31.2 KJ/mol) σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, συνεπώς μπορεί να παραχθεί υδρογόνο σε μέτριες θερμοκρασίες (χαμηλότερες από 100°C) που ταιριάζουν με τους στόχους για την απελευθέρωση του χημικά αποθηκευμένου H₂ σύμφωνα με το DOE (Υπουργείο Ενέργειας) [45]. Επομένως, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή H₂ από μυρμηκικό οξύ και, ως εκ τούτου, αποτελεί ένα πιο ελκυστικό υλικό αποθήκευσης H₂. Επιπλέον, το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι το παραπροϊόν της αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, μπορεί να υδρογονωθεί ξανά σε μυρμηκικό οξύ σε νερό ή οργανικούς διαλύτες στην επιφάνεια καταλύτη ή παρουσία εκλεκτικών ομογενών καταλυτών. Επομένως, το μυρμηκικό οξύ αποτελεί μια ανανεώσιμη χημική ένωση για την αποθήκευση H₂ [46].

1.4. <u>Κατάλυση-Καταλυτικές αντιδράσεις</u>

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που τις ονομάζουμε καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Είναι ζωτικής σημασίας στις βιοχημικές και βιομηχανικές διαδικασίες γιατί μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα του συστήματος μέχρι 100 φορές [47].

Η κατάλυση χωρίζεται σε 3 μεγάλες κατηγορίες. Στην **ομογενή**, όπου το καταλυτικό σύστημα, δηλαδή ο καταλύτης και τα αντιδραστήρια βρίσκονται στην ίδια φάση και συνήθως στην υγρή γεγονός που εξασφαλίζει υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα, στην **ετερογενή** κατάλυση όπου ο καταλύτης είναι στερεός και τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην υγρή ή αέρια φάση και η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, πράγμα που βοηθάει στον εύκολο διαχωρισμό τους και στην **ενζυματική** κατάλυση όπου ο καταλύτης είναι ένα ένζυμο και μπορεί να είναι σε μια φάση με τις αντιδρώσες ουσίες και με το διαλύτη ή και σε διαφορετικές φάσεις, όπως π.χ. ακινητοποιημένοι καταλύτες. Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι κάποιο καλά καθορισμένο είδος (μόριο, ιόν, σύμπλοκο ιόν, ένζυμο), ενώ στην ετερογενή η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, τις δραστικές θέσεις, των οποίων η συγκέντρωση, και πολύ περισσότερο η φύση, πολύ δύσκολα προσδιορίζονται [48].

Σημαντικό πλεονέκτημα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα σε ήπιες συνθήκες, λόγω της δυνατότητας διαμόρφωσης και τροποποίησης της σφαίρας ένταξης του καταλύτη. Επίσης, η υψηλή δραστικότητα των ομογενών συστημάτων οφείλεται και στο ότι όλα τα ενεργά κέντρα του ομογενούς καταλύτη είναι προσιτά και λαμβάνουν μέρος στην κατάλυση, ενώ στον ετερογενή καταλύτη μόνο άτομα της επιφάνειας του μετάλλου είναι προσιτά. Από την άλλη, η τροποποίηση της σφαίρας ένταξης ενός ομογενούς καταλυτικού συμπλόκου μπορεί να γίνει με τη ρύθμιση των ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών παραμέτρων των υποκαταστατών. Οι πιο γνωστοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική κατάλυση είναι συστήματα που βασίζονται στο φωσφόρο όπως τριτοταγείς φωσφίνες, χηλικές διφωσφίνες κ.λπ.

Παρόλο που η ομογενής κατάλυση παρουσιάζει τόσα πλεονεκτήματα, δεν έχει τόσο ευρεία εφαρμογή αλλά αντιθέτως, η ετερογενής αγγίζει σχεδόν το 85% των καταλυτικών διεργασιών. Ο λόγος έγκειται στο μεγάλο μειονέκτημα που εμφανίζει η ομογενής κατάλυση, στο δύσκολο διαχωρισμό του καταλύτη και στην ανάκτηση αυτού μετά το πέρας της αντίδρασης. Αντίθετα, σε ετερογενή συστήματα ο διαχωρισμός του καταλύτη είναι πολύ πιο εύκολος με αποτέλεσμα να επαναχρησιμοποιείται σε επόμενες καταλυτικές διεργασίες. Συνεπώς, η ετερογενοποιήση ομογενών οργανομεταλλικών καταλυτικών συμπλόκων πάνω σε οργανικούς ή ανόργανους φορείς και υλικά υποστήριξης αποτελεί μια συνηθισμένη εφαρμογή για την διεξαγωγή καταλυτικών αντιδράσεων [49].

1.4.1. <u>Το μυρμηκικό οξύ σε καταλυτικά συστήματα</u>

Συνήθως, η διάσπαση του μυρμηκικού οξέος παρουσιάζει δύο πιθανές πορείες αντίδρασης, δηλαδή την **αποκαρβοξυλίωση**, δίνοντας H₂ και CO₂ (Δ G°= -32.9 kJ/mol, Δ H°= 31.2 kJ/mol, Δ S°= 216 J/mol K) και, δεύτερον, την **αποκαρβονυλίωση**, δίνοντας CO και H₂O (Δ G°= -12.4 kJ/mol, Δ H°= 29.2 kJ/mol, Δ S°= 139 J/mol K). Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται πιο κάτω [50]:

Αφυδρογόνωση (αποκαρβοξυλίωση):

HCOOH (l) \rightarrow H₂ (g) + CO₂ (g) (Пореіа 1)

Υδρογόνωση (αποκαρβονυλίωση):

HCOOH (l) \rightarrow H₂O (l) + CO (g) (Пореíа 2)

Το ποια πορεία θα διεξαχθεί, θα εξαρτηθεί από διάφορες παραμέτρους, όπως, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του υποστρώματος, η παρουσία προσμίξεων και η επιφάνεια του δοχείου, φυσικά όλα αυτά μπορούν να ελεγχθούν με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη και συνθηκών αντίδρασης [51].

Η πορεία σύνθεσης μυρμηκικού οξέος αποτελείται από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα με 2e⁻, παρόλο που αυτή η αντίδραση είναι εξώθερμη στην αέρια φάση, λόγω των δυσμενών συνθηκών εντροπίας, είναι σε μεγάλο βαθμό ενδοεργική αντίδραση (Δ G>0). Ωστόσο, εάν το προϊόν παγιδευτεί από μια βάση (ή διαλύτη) με τη μορφή μυρμηκικών αλάτων, η αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά. Η παρουσία βασικών συνθηκών δεν αποτελεί προϋπόθεση για την υδρογόνωση του CO₂ προς HCOOH, ωφελεί ωστόσο τη συγκέντρωση ισορροπίας και μπορεί επίσης να βοηθήσει στην ετερολυτική ενεργοποίηση του υδρογόνου [52]. Η διαφορά εντροπίας μεταξύ των αρχικών υλικών και του προϊόντος επηρεάζεται επίσης από τη διαλυτοποίηση των υποστρωμάτων ή την αύξηση της εντροπίας του παραγόμενου FA μέσω της διάσπασης των ισχυρών δεσμών υδρογόνου. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω αλληλεπιδράσεων με ισχυρά πολωμένα μόρια διαλύτη, εξηγώντας έτσι την καταλληλότητα των πολικών απρωτικών διαλυτών στην υδρογόνωση του CO₂ σε FA [53].

Οι διαλύτες μπορούν επίσης να επηρεάσουν τον καταλύτη μέσω της σταθεροποίησης των ενδιάμεσων σταδίων του καταλυτικού κύκλου ή/και μέσω ένταξης με το μεταλλικό κέντρο. Μέχρι στιγμής, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα οργανικά μέσα, ιοντικά υγρά, υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και νερό ως διαλύτες για τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα. Στο νερό, ένα σύνολο ειδών που εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία και την πίεση σχηματίζονται σε ισορροπία με το CO₂, ενώ υπό βασικές συνθήκες, το FA βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή συζυγούς βάσης-φορμικού ανιόντος. Επομένως, ένα ισοδύναμο ζεύγος αποθήκευσης υδρογόνου που χρησιμοποιεί φορμικό/ διττανθρακικά άλατα, όπως είχε αρχικά προταθεί από τους Zaidman και τους συνεργάτες του, αποτελεί επίσης μια βιώσιμη προσέγγιση (**εικόνα 9**) [54]. Η αφυδρογόνωση του FA αποτελεί το κρίσιμο στάδιο παραγωγής υδρογόνου, ενώ η αντίδραση υδρογόνωσης του διττανθρακικού άλατος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση υδρογόνου.



Εικόνα 9: Αναστρέψιμοι κύκλοι αποθήκευσης υδρογόνου με βάση τα ζεύγη FA/CO₂ (αριστερά) και φορμικό/διττανθρακικό (δεξιά) [54].

<u>Πίνακας 2:</u> Θερμοδυναμικά δεδομένα ισορροπίας Η₂, βασισμένα στα παράγωγα του ζεύγους FA/CO₂, τα οποία
βρίσκονται σε ισορροπία σε υδατικό περιβάλλον [52].

Αντίδραση	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol⁻¹)
$HCOOH(l) \rightarrow H_2(g)+CO_2(g)$	+31.2	+215	-32.9
HCOOH(l) → H₂O(l)+CO(g)	+28.7	+138	-12.4
CO₂(g)+H₂(g) →HCOOH(l)	-31.2	-215	+32.9
CO₂(g)+H₂(g)+NH₃(aq) →HCO₂⁻(aq)+NH₄⁺(aq)	-84.3	-250	-9.5
CO₂(aq)+H₂(aq)+NH₃(aq) →HCO₂⁻ (aq)+NH₄⁺(aq)	-59.8	-81	-35.4

Ένα καταλυτικό σύστημα που μετατρέπει το FA σε υδρογόνο το οποίο στη συνέχεια τροφοδοτεί μια κυψέλη καυσίμου σε ένα αυτοκίνητο, παρουσιάζει ειδικές απαιτήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Βασικοί παράγοντες είναι (1) η εκλεκτικότητα για παραγωγή H₂, (2) η δραστικότητα του καταλύτη, που χαρακτηρίζεται από την συχνότητα κύκλου εργασιών (TOF) του καταλύτη σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αντίδρασης, (3) η ανθεκτικότητα ή η διάρκεια ζωής του καταλύτη, η οποία συνήθως προσδιορίζεται ως ο αριθμός κύκλου εργασιών του καταλύτη (TONs), και (4) το κόστος του καταλύτη.

Δραστικότητα του καταλύτη

Η **δραστικότητα** του εκάστοτε καταλύτη μπορεί να μετρηθεί με βάση τον αριθμό του κύκλου εργασιών (TON) και τη συχνότητα του κύκλου εργασιών (TOF) και όπως φαίνεται παρακάτω [55]

• *TON* = αριθμός γραμμομορίων παραγόμενου αντιδρώντος γραμμομόρια καταλύτη

•
$$TOF = \frac{TON}{\chi \rho \circ v \circ \varsigma \, \alpha v \tau (\delta \rho \alpha \sigma \eta \varsigma)}$$

1.4.2. Γενικός καταλυτικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος (FAD)

Η καταλυτική πορεία αντίδρασης για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος προς σχηματισμό υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, πραγματοποιείται μέσω των πιο κάτω σταδίων **(εικόνα 10)** [56]:

- Ι. Αποπρωτονίωση μυρμηκικού οξέος λόγω διάσπασης του δεσμού Ο-Η.
- II. Ένταξη του φορμικού ανιόντος.
- III. Απόσπαση β-υδριδίου από το HCO₂-.
- IV. Απελευθέρωση των CO₂ και H₂.



Εικόνα 10: Γενικός μηχανισμός αφυδρογόνωσης FA.

1.5. <u>Βιβλιογραφική Ανασκόπηση</u>

1.5.1. <u>Ομογενή Καταλυτικά Συστήματα</u>

Οι πρώτες μελέτες διάσπασης και αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος παρουσία ομογενών καταλυτών πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1960 από τους Coffey [57], Otsuka [58], Strauss [59], με έμφαση στους μοριακούς καταλύτες με βάση το Pt, Rh, Ir και το Pd. Μεταξύ αυτών των καταλυτών, το σύστημα [IrH₃(PPh₃)₃] ήταν το ταχύτερο, με αρχική τιμή TOF να φτάνει τους 8890h⁻¹ στους 118°C, υπό συνθήκες αναρροής. Παρόλο που δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα CO με αυτόν τον αντιδραστήρα σχηματίστηκε ένα μεταλλικό καρβονυλικό είδος. Στη συνέχεια, οι περαιτέρω μελέτες προχώρησαν σταδιακά, και έκτοτε έχουν αναφερθεί πολλοί καταλύτες σε προσπάθειες για παραγωγή H₂ υψηλής απόδοσης. Επισημαίνεται η καταλυτική δραστικότητα ενός συμπλόκου Rh από τους Beller και Laurenczy. Επιπλέον, ομογενείς καταλύτες που περιέχουν μη ευγενή μέταλλα, όπως ο Fe δοκιμάστηκαν επίσης στο πλαίσιο ανάπτυξης πιο οικονομικών μεθόδων.

O Beller και οι συνεργάτες του, ανέφεραν ένα πολύ δραστικό καταλυτικό σύμπλοκο $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ με τον υποκαταστάτη $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ (PP₃) και πέτυχαν υψηλή τιμές TOF 196,728 h⁻¹ και TON 983.642 εντός 9,5h [60].

Η χρήση μετάλλων μετάπτωσης στην κατάλυση για μετασχηματισμούς οργανικών μορίων έχει καθιερωθεί τόσο στον ακαδημαϊκό όσο και στον βιομηχανικό χώρο. Είναι γνωστό ότι τα πολύτιμα μέταλλα, όπως το Ru, το Ir και το Rh, μπορούν να συμμετέχουν σε πληθώρα καταλυτικών αντιδράσεων, μεταξύ των οποίων είναι οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και υδρογόνωσης, λόγω της ικανότητάς τους να συμμετέχουν σε διεργασίες οξειδοαναγωγής 2e⁻ και να σχηματίζουν δραστικά μεταλλικά σύμπλοκα υδριδίων. Πολλά υδρίδια μετάλλων μετάπτωσης, ως κρίσιμα ενδιάμεσα προϊόντα στα καταλυτικά στάδια μεταφοράς πρωτονίων και υδριδίων, συνδυάζονται με τις φωσφίνες οι οποίες είναι υποκαταστάτες 2e⁻ και π-δέκτες [61].

19 K 39.0663	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955908	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9951	25 Mn 54.8380	26 Fe	27 Co	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga (9.723	32 Ge 72.63	33 As 74.921595	34 Se 78.971	35 Br [79:901.79:907]	36 Kr 83.798
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90584	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90637	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh	46 Pd 106.42	47 Ag	48 Cd 112.414	49 In 114.818	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.5	53 125.90447	54 Xe 131.293
55 Cs 132.905452	56 Ba 137.327	57 La	72 Hf 178.485	73 Ta 180.94788	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 180.23	Ir Ir	78 Pt 195.084	79 Au 198.96657	80 Hg 200.582	81 TI 204.382, 204.385	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (208)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (201)	105 Db (262)	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt (258)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 LV (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

Εικόνα 11: Μέταλλα ως καταλύτες στην αφυδρογόνωση του FA. Ευγενή μέταλλα: Ru,Rh,Ir. Μη ευγενή μέταλλα: Mn,Fe,Co,Ni.

1.5.1.1. <u>Ομογενή καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων</u>

<u>Καταλύτες Ru</u>

Ο Huang, Zheng και οι συνεργάτες τους, ανέφεραν ένα δραστικό σύμπλοκο Ru με PNP υποκαταστάτη (pincer ligand) για την απόσπαση του μυρμηκικού οξέος, Ph-PNP³P-Ru. Ουσιαστικά, συνέθεσαν ένα αποαρωματοποιημένο υποκαταστάτη πυριδίνης με μια ιμίνη. Το σύμπλοκο αυτό σε ήπιες συνθήκες (50°C, σε διαλύτη DMSO) σημείωσε υψηλή καταλυτική δραστικότητα παρουσιάζοντας TON στα 95,000. Επίσης, η παρουσία αμινών, ενίσχυσε την αντοχή του καταλύτη και έφτασε τα 1,000,000 TON σε 150 ώρες **(εικόνα 12)** [62].

O Beller και συνεργάτες του, μελέτησαν την αποτελεσματική διάσπαση του FA χρησιμοποιώντας τα καταλυτικά συστήματα [RuCl2(benzene)]₂, RuBr₃·xH₂O και [RuCl₂(PPh₃)₃]. To [RuCl₂(benzene)]₂ σύστημα παράχθηκε in situ χρησιμοποιώντας 6 ισοδύναμα dppe το οποίο αποδείχθηκε αρκετά σταθερό και ικανό να διασπά το FA συνεχόμενα, αποδίδοντας τιμές TOF=900h⁻¹ και TON= 260.000 υπό ήπιες συνθήκες. Το σύστημα RuBr₃·xH₂O παρασκευάσθηκε με 3.4 ισοδύναμα PPh₃ και παρουσία του πρόσθετου 5HCOOH/2NEt₃ σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα δίνοντας τιμή TOFs=3630h⁻¹. Από την άλλη το σύστημα [RuCl₂(PPh₃)₃], παρουσία

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα καταλυτικά συστήματα εμφάνισαν υψηλή εκλεκτικότητα χωρίς απελευθέρωση CO, αποδεικνύοντας ότι το παραγόμενο υδρογόνο ήταν υψηλής καθαρότητας το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου [63].

Ακόμη ένα καταλυτικό σύστημα Ru ανέφεραν ο Huang και οι συνεργάτες του, το οποίο είναι υποκατεστημένο με δισιμιδαζολίνη και με διαλύτη το νερό στους 90°C, πέτυχε τιμές TOF και TON 12,000h⁻¹ και 350,000 αντίστοιχα [64]. Ομογενείς καταλύτες Ru βασισμένοι σε πολυδοντικούς υποκαταστάτες παρουσίασαν μέτρια έως καλή δράση για την εκλεκτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος σε CO₂.Το σύμπλοκο [Ru(κ³-triphos)(MeCN)₃](OTf)₂ **(εικόνα 13)** έδειξε καλές επιδόσεις με TON 10000 μετά από 6 ώρες χρησιμοποιώντας 0,01 mol% του καταλυτή στους 353K και με παρουσία της n- οκτυλ-διμεθυλαμίνης (OctNMe₂). [65].

Στην συνέχεια, ο Gonsalvi κ.λπ. ανέπτυξε έναν in situ καταλυτικό σύστημα με σύμπλοκο Ru που φέρει έναν υποκαταστάτη τετραφωσφίνης ο οποίος ήταν επίσης αποτελεσματικός με σύμπλοκα Fe. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η μεσοϊσομερές ένωση, [Ru(H)₂meso-P4)] **(εικόνα 14)** είναι πιο αποτελεσματική για καταλυτικά συστήματα Ru σε σχέση με το R-ισομερές, κάτι που ισχύει το αντίθετο για σύμπλοκα Fe. Ο εν λόγω καταλύτης στους 60°C και σε διαλύτες DMOA και ανθρακικό προπυλένιο, παρουσίασε TON 220.000 σε 48h [66].

<u>Καταλύτες Ir</u>

Ένα άλλο ευγενές μέταλλο το οποίο χρησιμοποιήθηκε αρκετά σε πολλά καταλυτικά συστήματα με στόχο την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, είναι το ιρίδιο. Ο Himeda κ.λπ. ανέφερε την ανάπτυξη ενός Cp*lr καταλύτη με ένα N^N-διδοντικό υποκαταστάτη, όπως την 2,2΄-διπυριδίνη, ο οποίος καταλύει το φορμικό οξύ ακόμα και σε νερό, χωρίς την παραγωγή CO αλλά με την προσθήκη αμινών. Η ένταξη ενός πολύ καλού υποκαταστάτη δότη ηλεκτρονίων στην 2,2΄-διπυριδίνη όπως είναι μια υδροξυλομάδα, μπορεί να βελτιώσει αρκετά την καταλυτική δραστικότητα. Για παράδειγμα η ένταξη ενός ιμιδαζολίου [67]. Πρόσφατα, συνέθεσαν έναν νέο υποκαταστάτη βασισμένο στην ιμιδαζολίνη σε συνδυασμό με διυδροξυπυριμιδίνη στο σύμπλοκο Ir που αναφέρθηκε προηγουμένως, το οποίο πέτυχε τιμές TOF και TON στα 322.000h⁻¹ και 60.000 αντίστοιχα, υπό συνθήκες αναρροής [68].

Επιπλέον, η ανάπτυξη ενός νέου συμπλόκου Ir, $[IrCp*Cl_2]_2$ που φέρει ένα διιμιδαζολινικό υποκαταστάτη από τους Li κ.λπ., έδειξε να είχε την υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα σε νερό με TOF 487.500 h⁻¹. Μετά, έγιναν μελέτες στον σχεδιασμό νέου συμπλόκου με ιμιδαζολίνη σε συνδυασμό με πυριδίνες, και παρόλο που δεν παρουσίασε υψηλή καταλυτική δραστικότητα, η αντοχή του καταλύτη ήταν βελτιωμένη λόγω του συνδυασμού του σταθερού πυριδυλικού τμήματος και του δραστικού ιμιδαζολινικού τμήματος [69].

Επιπλέον, ο Papish και οι συνεργάτες του ανέφεραν έναν νέο υποκαταστάτη που συνδυάζει NHC και υδροξυπυριδίνη σε Cp*lr για την αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος σε υδατικό διάλυμα. Η ομάδα NHC στον υποκαταστάτη αναμενόταν να σχηματίσει έναν σταθερό δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη λόγω της υψηλής ηλεκτρονιοδοτικής ικανότητας. Ωστόσο, η καταλυτική απόδοση του συμπλόκου δεν έφτασε το ίδιο επίπεδο με τους άλλους καταλύτες Cp*lr που χρησιμοποιούσαν N^N-διδοντικού υποκαταστάτες [70] Στην συνέχεια, ο Laurenczy και οι συνεργάτες του μελέτησαν διάφορους μη-αρωματικούς διάμινο υποκαταστάτες σε Cp*lr καταλύτες οι οποίοι έδειξαν υψηλή καταλυτική δραστικότητα σε νερό χωρίς την προσθήκη αμινών. Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο που φέρει τον υποκαταστάτη 1,2διαμινοκυκλοεξάνιο, [Cp*lr(III)(N,N')Cl]Cl₂ πέτυχε την υψηλότερη απόδοση με TOF 3300 h⁻¹ στους 90°C. Δεδομένου ότι πολλοί αποτελεσματικοί υποκαταστάτες σε καταλύτες Cp*lr ήταν αρωματικοί δακτύλιοι, όπως η πυριδίνη, τα αποτελέσματα των μη-αρωματικών διαμινο-ομάδων ήταν σημαντικά για την ανάπτυξη νέων υποκαταστατών [71].

Ακόμα, ο Reek και οι συνεργάτες του ανέφεραν έναν καταλύτη Ir, Ir(acac)(cod)La **(εικόνα 14)** χωρίς την ένταξη του Cp* ως υποκαταστάτη σε τολουόλιο στους 85°C, απουσία προσθέτων βάσης. Σε αυτό το καταλυτικό σύστημα, η εισαγωγή μιας ομάδας-δότη ηλεκτρονίων στο σουλφοναμίδιο, ενίσχυσε την καταλυτική δραστικότητα (έως και TOF 3090 h⁻¹). Μέσω υπολογιστικών μελετών, βρέθηκε ότι η σύνδεση ομάδων μετάλλου και αμιδιων στους υποκαταστάτες, προκαλεί αποτελεσματικά την δημιουργία του δεσμού M-H [72].

Συνεχίζοντας, ο Joó και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα υδατοδιαλυτό διυδριδο-σύμπλοκο ιριδίου, το cis-mer-[IrH₂Cl(mtppms)₃] **(εικόνα 14)**, για την αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος. Το σύμπλοκο αυτό έδειξε υψηλή καταλυτική δραστικότητα σε υδατικό διάλυμα με TOF 298.000 h⁻¹ στους 100°C. Σε επαναλαμβανόμενα πειράματα, το μυρμηκικό οξύ προστέθηκε στο μείγμα της αντίδρασης μετά το τέλος της αντίδρασης. Στους 100°C, επιτεύχθηκαν 5 κύκλοι αντιδράσεων χωρίς σημαντική απώλεια των καταλυτών λόγω της υψηλής σταθερότητας τους, και η τιμή των TON τελικά έφτασε το 674.000 σε 40 ώρες [73].

Οι Williams και οι συνεργάτες τους πέτυχαν την αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος σε καθαρό διάλυμα FA (500μl, 12.7mmol) που καταλύθηκε από ένα σύμπλοκο ιριδίου που φέρει έναν NP-υποκαταστάτη. Με την προσθήκη HCOONa (5 mol%) στους 90°C για 13 ώρες, παρουσίασε TON 12.530. Συγκεκριμένα, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, ένα υποκίτρινο υπόλειμμα αποτελούμενο από ένα σύμπλοκο ιριδίου και HCOONa παρέμεινε στο δοχείο της αντίδρασης. Ως εκ τούτου, η αντίδραση ξεκινούσε ξανά με την προσθήκη καθαρού μυρμηκικού οξέος στο δοχείο της αντίδρασης στους 90°C χωρίς αναγέννηση του καταλύτη. Ήταν ευνοϊκό το ότι τα επαναλαμβανόμενα πειράματα οδήγησαν σε TON 2,16 εκατομμύρια και TOF 13.300 h⁻¹. Ιδιαίτερα, αυτή η τιμή του TON ήταν η υψηλότερη μεταξύ των αποτελεσμάτων της FADH υπό καθαρές συνθήκες. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι τα αέρια που λήφθηκαν από αυτή την αντίδραση αποτελούνταν μόνο από H₂, CO₂, και σχεδόν μη ανιχνεύσιμο CO σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας GC [74].

Τα σύμπλοκα Rh δεν έχουν διερευνηθεί τόσο διεξοδικά στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA όσο τα αντίστοιχα σύμπλοκα Ru και Ir, λόγω της χαμηλής σταθερότητας και δραστικότητάς τους. Παρόλα αυτά, έχουν αναφερθεί ορισμένες ενδιαφέρουσες μηχανιστικές έρευνες σε σύμπλοκα Rh. Σημαντικά παραδείγματα περιλαμβάνουν ένα κυκλομεταλλικό σύμπλοκο, Rh-PN(C), ένα σύμπλοκο [Cp*Rh(dpm)Cl]Cl₂ και ένα σύμπλοκο [(CNC)MesRh(PMe₂Ph)]PF₆. Παρά την πολύ χαμηλότερη απόδοση των καταλυτών Rh σε σύγκριση με το Ru και το Ir, το Rh είναι ενεργό στο NMR, προσφέροντας ένα βιώσιμο εργαλείο για μηχανιστικές μελέτες [75]. Πίνακας 3: Ομογενή καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων

Καταλύτης	TOF (h ⁻¹)/TON	Συνθήκες
Ph-PN ³ P-Ru	7000 h ⁻¹ / 95,000	DMSO, 90°C
[Ru(H)₂meso-P₄)]	220,000	DMOA & PC, 60°C
[Ru(κ³-triphos)(MeCN)₃](OTf)₂	1700h ⁻¹	353K
[RuCl2(benzene)]₂	900 h ⁻¹	6eq. dppe (θ.δ)
RuBr₃∙xH₂O	3630 h ⁻¹	3.4eq. PPh₃ (θ.δ)
[RuCl₂(PPh₃)₃]	2688 h ⁻¹	5HCOOH/2NEt₃ (θ.δ)
[IrCp*Cl2]2-(bis)imidazoline	487.500h ⁻¹	high-pressure glass cylinder
[Cp*lr(III)(N,N')Cl]Cl₂	3300 h ⁻¹	H₂O, 90°C
lr(acac)(cod)La	3090 h ⁻¹	toluene , 85°C
cis-mer-[IrH₂Cl(mtppms)₃]	298.000 h ⁻¹ /674.000	aqueous solution,100°C



Εικόνα 12: Μηχανισμός αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος από το σύμπλοκο Ph-PN³P-Ru [62].



Εικόνα 13: Σύμπλοκο [Ru(κ³-triphos)(MeCN)₃](OTf)₂ σχηματιζόμενο in situ για FADH [65].



Εικόνα 14: Σύμπλοκα **Ru** και **Ir** για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Συγκρίνοντας τα πιο πάνω συστήματα, παρατηρούμε ότι για να λειτουργήσει αποτελεσματικά η καταλυτική διάσπαση του FA, απαραίτητη είναι η συμμετοχή N,P υποκαταστατών ώστε να αυξηθεί η εκλεκτικότητα και η αποδοτικότητα των καταλυτών. Ωστόσο, η χρήση ευγενών μετάλλων θέτει θέματα κόστους που περιορίζουν την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Συνεπώς, η ανάγκη για φθηνούς και άφθονους στη γη καταλύτες μη ευγενών μετάλλων έδωσε το έναυσμα για την ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων για την παραγωγή Η₂ από την αφυδρογόνωση του FA.

1.5.1.2. Ομογενή καταλυτικά συστήματα μη-ευγενών μετάλλων

Η χρήση 3d μετάλλων είναι πιο διαδεδομένη στη βιώσιμη κατάλυση από τα μεταλλικά σύμπλοκα 4d/5d, λόγω του χαμηλότερου κόστους, της μειωμένης τοξικότητάς τους και, όπως ήδη αναφέρθηκε, της μεγαλύτερης αφθονίας τους στη γη [76]. Ωστόσο, τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς είναι επιρρεπή σε διεργασίες μεταφοράς 1e⁻, περιορίζοντας συχνά την καταλυτική απόδοση. Για αυτό είναι αναγκαία η συνεργασία μετάλλου-υποκαταστάτη για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα. Αναμφίβολα, υπάρχουν γνωστά σύμπλοκα 3d μετάλλων με διάφορους σ-δότες υποκαταστάτες που καταλύουν ικανοποιητικά την αφυδρογόνωση του FA. Τα πιο εξεταζόμενα σύμπλοκα αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν κυρίως καταλύτες Fe, ενώ τα τελευταία χρόνια καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια για το σχεδιασμό νέων συμπλόκων που περιέχουν ανάλογα Mn, Ni ή Co [77].

<u>Καταλύτες Fe</u>

Το 2010, ο πρώτος καταλύτης με βάση το σίδηρο που λειτουργεί με συνδυασμό αζώτου και φωσφόρου παρουσιάστηκε για την αφυδρογόνωση του FA από τον Beller και συνεργάτες. Από τις αρχικές μελέτες, το [Fe₃(CO)₁₂] παρουσίασε τη μεγαλύτερη δραστικότητα για το μείγμα FA/NEt₃ (5:2) σε DMF ως διαλύτη και σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C, παρουσία των PPh₃ και (TPY) (Fe/PPh₃/TPY = 1:1:1). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι υπό την επίδραση ορατού φωτός (300 W Xenon), ο καταλύτης που σχηματίστηκε εντός της αντίδρασης βελτιώθηκε και έγινε ενεργός ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ορατό φως ήταν απαραίτητο τόσο για το σχηματισμό των ενεργών

ενδιάμεσων $[FeH(CO)_3(PPh_3)]^-$ όσο και για την αύξηση της ταχύτητας της κατάλυσης. Η διακοπή της ακτινοβολίας οδήγησε στην αναστολή της παραγωγής H_2/CO_2 . Όσον αφορά τους υποκαταστάτες-N, οι τιμές TON που σημειώθηκαν μετά από 2h ήταν 50 και επιτεύχθηκαν είτε με 6,6"-(βρωμο)-2,2':6',2"τερπυριδίνη, είτε 6,6"-(φαινυλ)-2,2':6',2"-τερπυριδίνη (PhTPY) αντί για TPY (TON = 31). Παρά τη χαμηλή του σταθερότητα, ο καταλύτης που σχηματίστηκε από $[Fe(CO)_{12}]/PPh_3/PhTPY$ σημείωσε τιμή TOF 200 h⁻¹ στους 60 °C. Βασισμένοι σε φασματοσκοπικές τεχνικές και έρευνες DFT, ο κύριος ρόλος του N-υποκαταστάτη ήταν η προσωρινή σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου [78].

Έναν εξαιρετικά δραστικό καταλύτη ανακάλυψε η ομάδα του Beller, ο οποίος αποτελείται από $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ και PP₃ σε φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτη, το ανθρακικό προπυλένιο, και πέτυχε TOFs έως 9425 h⁻¹ και TONs πάνω από 92 000 στους 80 °C [60]. Βρέθηκε ότι οι πρόδρομες ενώσεις Fe(II) και Fe(III), με εξαίρεση αυτές που περιείχαν Cl, ήταν παρόμοια αποδοτικές στην FADH παρουσία PP₃, ενώ αυτοί που ο Fe βρισκόταν σε οξειδωτική κατάσταση 0, είχαν 2 φορές μικρότερη απόδοση. Η χρήση του Fe(BF₄)₂·6H₂O με 2 ισοδύναμα του PP₃ είχαν TON (3 h) ~1900, ενώ οι αντίστοιχοι καταλύτες κοβαλτίου [Co(BF₄)₂·6H₂O] και μαγγανίου [Mn(acac)₂] ήταν σχεδόν ανενεργοί [79].

Σύμφωνα με τους συγγραφείς ο υποκαταστάτης PP₃ έχει διπλό ρόλο: 1) προσφέρει σταθερότητα στο μεταλλικό κέντρο και 2) λειτουργεί ως πρόσθετο βάσης. Παρόμοια δραστικότητα είχε όταν η PP₃ αντικαταστάθηκε με 50 ισοδύναμα φορμικού αμμωνίου. Επιπλέον, σε αντίθεση με προηγούμενα καταλυτικά συστήματα Fe, δεν ενεργοποιούνταν με χρήση ορατής ακτινοβολίας. Ακόμα, η προσθήκη αμινών ή ισχυρών οξέων απενεργοποιούσε την δράση του καταλύτη εξαιτίας της ανικανότητας του υποκαταστάτη να ενταχθεί στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου [78].

Οι Milstein και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν σύμπλοκα Fe-PNP³ τύπου pincer (**σύμπλοκα 1-3 Εικόνα 15)** παρουσία Net₃ για την επιλεκτική αφυδρογόνωση του FA. Ανάμεσα στους διαλύτες που εξετάστηκαν για την FADH του FA/Net₃=2/1, ήταν το THF, 1,4 διοξάνη και το DMSO, οι οποίοι οδήγησαν σε υψηλότερες αποδόσεις, ενώ σε αιθανόλη και ακετονιτρίλιο, πραγματοποιήθηκε πτώση της κινητικής της αντίδρασης, εξαιτίας της απένταξης του καταλύτη. Επιπλέον, η συγκέντρωση της βάσης έπαιξε σημαντικό ρόλο στην απόδοση της αντίδρασης με τιμή TOF=500h⁻¹ (50% αμίνη στους 40°C). Σε πείραμα συνεχούς τροφοδότησης FA₃η τιμή TON ξεπέρασε τους 100000 κύκλους, με συνεχόμενη λειτουργία του καταλύτη για 10 μέρες, κάτι το οποίο ισοδυναμεί με την κατανάλωση 1mol FA (εικόνα 16) [80].

To 2014, ol oµáδες των Hazari kal Schneider παρουσίασαν ένα σύµπλοκο σιδήρου που φέρει έναν υποκαταστάτη τύπου pincer (τύπου-δαγκάνας), PNP² (εικόνα 17), το οποίο καταλύει την αφυδρογόνωση του FA με υψηλή δραστικότητα και σταθερότητα, παρουσία ενός οξέος κατά Lewis ως συγκαταλύτη και διαλύτη το 1,4-διοξάνιο, χωρίς την προσθήκη βάσης. Οι μελέτες έδειξαν αύξηση της δραστικότητας παρουσία οξέων κατά Lewis αφού παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγγένεια προς το καρβοξυλικό, την οποία απέδωσαν στη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου μυρμηκικού-Fe. Παρουσία του συγκαταλύτη LiBF₄ (10%), πέτυχαν TOFs >196 000 h⁻¹ σε τέσσερις κύκλους στους 80 °C με συγκέντρωση καταλύτη μόλις 0,0001 mol %, και TONs > 980 000 [81]

Ακόμη μια έρευνα που βασίζεται στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA χωρίς παρουσία βάσης πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Gonsalvi, η οποία εξέτασε τον καταλύτη Fe(II)/P4 **(εικόνα 19)** σε ανθρακικό προπυλένιο. Οι αρχικές δοκιμές βρήκαν ότι το εν λόγω σύμπλοκο ήταν ανενεργό στους 40 °C, ενώ το in situ σχηματισμένο σύμπλοκο Fe(BF₄)₂·6H₂O/P4 (*meso/rac* = 3) απέδωσε μόνο 4% μετατροπή του FA μετά από 6 ώρες. Όταν το *rac*-P4 απομονώθηκε με κλασματική κρυστάλλωση από
το εμπορικό μείγμα P4 και χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία Fe/υποκαταστάτη 1:1, το 60% του υποστρώματος FA διασπάσθηκε με αρχικά TOF $35h^{-1}$. Η πλήρης μετατροπή του FA επιτεύχθηκε παρουσία 2 ισοδυνάμων του υποκαταστάτη ανά μεταλλικό κέντρο με υψηλότερο TOF 139 h^{-1} . Ωστόσο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακύκλωσης στους 40 °C τα οποία έδειξαν μείωση της καταλυτικής δραστικότητας κατά 70% ήδη κατά τον τρίτο κύκλο. Βελτιωμένες τιμές, συγκεκριμένα TON = 6061 και TOF = 1737 h^{-1} , επιτεύχθηκαν σε υψηλότερη αναλογία Fe(II)/rac-P4 (1:4) [82].

Akόμα μια έρευνα που μελετά την επίδραση βάσεων, προσθέτων, καταλυτών και θερμοκρασιών, έγινε το 2016 από τις ομάδες των Kirchner και Gonsalvi και βασίζεται στο σύμπλοκο Fe-PNNNP¹ για την αφυδρογόνωση του FA (εικόνα 20). Απουσία βάσης, δεν παρατηρήθηκε καμία αντίδραση με κανένα από τα σύμπλοκα, ενώ με την προσθήκη ενός ισοδυνάμου NEt₃ σε THF, επιτεύχθηκαν ρυθμοί αντίδρασης μεταξύ 610 και 720 h⁻¹ (T = 60°C) και πλήρης μετατροπή του διαλύματος 5 M FA. Το σύμπλοκο (α) έδειξε χαμηλή δραστικότητα σε DMOA και ήταν ανενεργό σε DBU, σε αντίθεση με το (β), το οποίο ήταν ανθεκτικό στη βάση. Η αντικατάσταση της βάσης από ένα οξύ κατά Lewis απέτρεψε πλήρως την αφυδρογόνωση του FA με όλους τους καταλύτες. Επιπλέον, σε απρωτικούς διαλύτες όπως το THF, το PC και το 1,4-διοξάνιο παρατηρήθηκε ότι μπορούσαν να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί αντίδρασης και συνολικές μετατροπές FA. Στην περίπτωση του συμπλόκου (β), η διπλάσια συγκέντρωση FA από 5 σε 10 M και η μείωση του loading του καταλύτη στο 0,01 mol % έδωσαν τον υψηλότερο TOF στα 2635 h⁻¹ και πλήρη μετατροπή μετά από 6 ώρες στους 80 °C. Τα σύμπλοκα (β) και (γ) μπορούσαν να ανακυκλωθούν αρκετές φορές για να αποδώσουν TONs άνω των 12000 [83].



Εικόνα 15: Σύμπλοκα Fe-PNP³ που παρασκευάστηκαν από τον Milstein και συνεργάτες του [80].



Εικόνα 16: Σύμπλοκο σιδήρου PNP από τους Hazari and Schneider [81].







Εικόνα 18: Δομές καταλυτών Fe-PNNNP¹ που είναι ενεργοί στην αφυδρογόνωση FA [83].

<u>Καταλύτες Al</u>

Η μοναδική μελέτη ενός συμπλόκου αλουμινίου (Al) που είναι λειτουργικό στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος αναφέρθηκε από τους Myers και Berben το 2014 **(εικόνα 19)**. Η συνεργασία των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη και υδρογόνου εμπλέκεται στη διάσπαση του δεσμού C-H. Αρχική τιμή TOFs έφτασε έως και 5200 h⁻¹ με καταλύτη σε συγκέντρωση 0,006 mol % σε διαλύτη THF με αζεοτροπικά υποστρώματα FA/NEt₃ (5FA/2NEt₃). Είναι ενδιαφέρον ότι η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος όταν αυτή ξεπερνούσε τα 7,6 M [84].



Εικόνα 19: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης FA με καταλύτη αλουμινίου των Myers και Berben [84].

<u>Καταλύτες Ni</u>

Ακολουθώντας παρόμοια μέθοδο προσέγγισης, ο Enthaler και οι συνεργάτες του συνέθεσαν έναν καταλύτη Ni, [(PCP)Ni(H)] **(εικόνα 20)** μέσω LiBH₄σε THF, είτε στους 50 °C είτε μετά από παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην τελευταία περίπτωση, το ενδιάμεσα σχηματισμένο είδος [(PCP)Ni(H₂BH₂)] απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων X. Με την προσθήκη ενός μείγματος FA/NEt₃ (1:1), ο υδριδο-υποκαταστάτης αντικαταστάθηκε από ένα φορμικό. Μετά την πλήρη κατανάλωση του μυρμηκικού οξέος, ο αρχικός δεσμός Ni-H αναγεννήθηκε. Απουσία αμίνης το σύστημα ήταν ανενεργό, ενώ η χρήση της διμεθυλ-N-οκτυλαμίνης (FA/αμίνη = 11:10) αντί της τριαιθυλαμίνης σε ανθρακικό προπυλένιο ως διαλύτη στους 80 °C παρείχε βελτιωμένες τιμές TON=626 μετά από 3 ώρες. Λόγω διάσπασης του διαλύτη υπό αυτές τις συνθήκες αντίδρασης, ανιχνεύθηκε αυξημένη αναλογία CO₂/H₂ στην αέρια φάση, γεγονός που οδήγησε τους ερευνητές να αντικαταστήσουν το ανθρακικό προπυλένιο με διγλύμη ή 1,4-διοξάνιο. Και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε διάσπαση του διαλύτη, αν και η δραστικότητα του καταλύτη μειώθηκε έως και 65% [85].



Εικόνα 20: Σύμπλοκο Ni από τους Enthaler κ.λπ.[85].

<u>Καταλύτες Cu</u>

Η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου από την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος χρησιμοποιώντας σύμπλοκο χαλκού μελετήθηκε από τον Zaccheria και τους συνεργάτες του. Η φύση του χαλκού [δηλ., Cu(OAc)₂, Cu(OOCH)₂, Cu(acac)₂, Cu(NO₃)₂, CuO], με εξαίρεση το CuCl₂ και τη σκόνη χαλκού, που ήταν σχεδόν αδρανείς, είχε μόνο μια μικρή επίδραση στη δραστικότητα που επιδείχθηκε με ένα υπόστρωμα FA/NEt₃ (1:1) στους 95 °C (TON = 20 και TOF = 1 h⁻¹), πιθανώς λόγω της ταχείας ανταλλαγής του υποκαταστάτη είτε με την αμίνη είτε με το φορμικό. Αντιθέτως, η αλκαλική φύση της αμίνης ήταν μια κρίσιμη παράμετρος που επηρέαζε την αφυδρογόνωση του FA. Οι μελέτες αξιολόγησης έδειξαν ότι τόσο η πυρηνοφιλικότητα όσο και η στερεοχημική παρεμπόδιση της βάσης ήταν σημαντικές για την καταλυτική διαδικασία, δηλαδή υψηλές αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν με λιγότερο πυρηνόφιλες και περισσότερο ογκώδεις βασικές ομάδες [86].

<u>Καταλύτες Μο</u>

O Neary και ο Parkin διερεύνησαν πώς οι ηλεκτρονιακές και δομικές αλλαγές σε μια σειρά συμπλόκων Mo μπορούν να επηρεάσουν τη δραστικότητα στην αφυδρογόνωση του FA χωρίς την προσθήκη βάσης. Το σύμπλοκο που εξέτασαν ήταν το $[Cp^RMo(PMe_3)_{3-x}(CO)_xH]$ $[Cp^R = Cp, Cp^*; x = 0, 1, 2 ή 3]$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, παρόλο που τα τρικαρβονύλια και τα τριφωσφινικά παράγωγα $[CpMo(CO)_3H]$ και $[CpMo(PMe_3)_3H]$ ήταν πρακτικά ανενεργά, παρουσία του υβριδοσυμπλόκου $[CpMo(CO)_3H]$, η παραγωγή υδρογόνου προχωρούσε με TOFs 31 h⁻¹ στους 100 °C σε βενζόλιο. Η αντικατάσταση του Cp υποκαταστάτη με μια περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη ομάδα Cp* είχε μόνο μικρή επίδραση στην αφυδρογόνωση του FA, με ελαφρώς αυξημένη τιμή TOF 54 h⁻¹. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης δίνεται στην **εικόνα 21** [87].



Εικόνα 21: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης FA από το Cp^RMo(PMe₃)_{3-x}(CO)_xH [87].

<u>Καταλύτες Mn</u>

To 2016 οι Tondreu και Boncella ανάφεραν ένα σύμπλοκο Mn, [Mn(PNP)(CO)₂] που φέρει έναν υποκαταστάτη PNP ο οποίος παρουσία του διαλύτη 1,4-διοξάνιο παρουσίασε αρκετά χαμηλή δραστικότητα και σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα λόγω της απελευθέρωσης CO κατά την διάσπαση του FA, θεωρείται ακατάλληλο καταλυτικό σύστημα για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου [88]. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιήσαν ομάδες N-H στον PNP υποκαταστάτη και παρασκεύασαν το σύμπλοκο [Mn(^{tBu}PN^HNOP)(CO)₂]Br, το οποίο παρουσία της βάσης Et₃N και του διαλύτη χλωροβενζόλιο στους 80°C, παρουσίασε υψηλή δραστικότητα δίνοντας τιμή TOFs=8500h⁻¹ [89].

Ο Beller και η ερευνητική του ομάδα, παρασκεύασε καταλύτες Mn χωρίς την προσθήκη φωσφίνης αλλά με διδοντικούς υποκαταστάτες και σχημάτισε τα σύμπλοκα Mn(I)-κ²-N-N όπως φαίνεται στην **εικόνα 22**, οι οποίοι αποδείχθηκαν αρκετά δραστικοί στην εκλεκτική αφυδρογόνωση του FA σε μείγμα νερού(9ml) και τριγλύμης (4ml) παρουσία του KOH στους 92,5°C. Οι τιμές των TOFs δίνονται στην εικόνα 22 [90].



Εικόνα 22: Καταλύτες Mn(I)-κ²-N-N από τους Beller κλπ. [90].

1.5.1.3. <u>Ανακεφαλαίωση υποκαταστατών (ligands):</u>

Η δραστικότητα ενός καταλυτικού μεταλλικού συμπλόκου εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση του μεταλλικού ιόντος, αλλά και από τον υποκαταστάτη που καθορίζει τη σφαίρα ένταξης, τη στερεοεκλεκτικότητα, το φορτίο και τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες. Έτσι, ο υποκαταστάτης προσφέρει στο μέταλλο συγκεκριμένες ηλεκτρονικές και στερεοχημικές ιδιότητες, καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο τη δραστικότητά του και ρυθμίζοντας τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος κατά τη διάρκεια της κατάλυσης. Επιπλέον, στη χημεία των υδριδίων, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα που προσφέρει ο υποκαταστάτης ελέγχει την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Από λειτουργική άποψη, οι υποκαταστάτες που εντάσσονται στο μεταλλικό των ομογενών καταλυτών για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κύριους τύπους: (i) φωσφίνες, (ii) διδοντικοί Ν-δότες και (iii) υποκαταστάτες τύπου δαγκάνας "pincer", με βάση τα άτομα/ομάδες που λειτουργούν ως δότες ή/και δέκτες ηλεκτρονίων [91].

Οι **φαινυλοφωσφίνες** είναι υποκαταστάτες που επιλέγονται συχνά καθώς είναι σε θέση να ρυθμίζουν τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του μετάλλου μέσω της ισχυρής ικανότητας τους ως σ-δότες/ π-δέκτες, και της αυξημένης βασικότητας που σε ορισμένες περιπτώσεις ενεργοποιεί την καταλυτική αντίδραση. Η αντικατάσταση των φαινυλοφωσφινών με πιο αλκαλικούς υποκαταστάτες, όπως μη αρωματικές κυκλοαλκυλικές ομάδες, είχε ως αποτέλεσμα τα συστήματα να μην ήταν τόσο αποδοτικά λόγω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Η χαμηλή διαλυτότητα των φαινυλοφωσφινών επιβάλλει τη χρήση οργανικών διαλυτών στην καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

Κατά συνέπεια, η διαλυτότητα του υποκαταστάτη επηρεάζει τη συμπεριφορά του καταλυτικού συστήματος. Για παράδειγμα, η προσθήκη υδρόφιλων ομάδων στους υποκαταστάτες, όπως οι σουλφονικές ομάδες, μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητά τους στο νερό, διευρύνοντας ταυτόχρονα τη δυνατότητα εφαρμογής των φωσφινών και, γενικότερα, των καταλυτών [92].

Επιπλέον, η πλειονότητα των μεταλλικών καταλυτών με **διδοντικούς Ν-δότες** υποκαταστάτες περιλαμβάνει κυρίως «half sandwich-type ligands)» με την Cp* ως ομάδα δότης ηλεκτρονίων, η οποία διαπιστώθηκε ότι υποστηρίζεται πολύ συχνά από βάσεις Ν-δότες για τον σχηματισμό αποτελεσματικών μεταλλικών καταλυτών. Δεδομένου ότι η επίδραση των υποκαταστατών Ν,Ν-δοτών βρέθηκε να είναι σημαντική, οι περαιτέρω έρευνες περιλάμβαναν παράγωγα ιμιδαζολίνης, ιμιδαζολίου και πυραζολίου [93].

Ο σχεδιασμός των συμπλόκων με **υποκαταστάτες τύπου δαγκάνας (PNP, pincer-type)** παρέχει μια ποικιλία επιλογών και πιθανών καταλυτικών χρήσεων. Για παράδειγμα, λόγω της δομής του μπορεί εύκολα να δεχτεί διάφορα ετεροάτομα και λειτουργίες. Εκτός από τη χημική σταθερότητα, ο υποκαταστάτης αυτός μπορεί να διαδραματίσει δραστικό ρόλο στον καταλυτικό κύκλο παρέχοντας κατάλληλη θέση αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα, αποδυναμώνοντας συγκεκριμένους δεσμούς (H-X) ή δότες/δέκτες ηλεκτρονίων και πρωτονίων, ενώ η αλληλεπίδραση μετάλλου-υποκαταστάτη μπορεί να ρυθμιστεί μέσω του στερεοχημικού/ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος [94]. Επομένως, η ύπαρξη ατόμων P σε συνδυασμό με αρωματικές ομάδες (φαινυλ ή ιμιδαζόλιο) στο μεταλλικό σύμπλοκο αποτελεί ιδανική στρατηγική για την αφυδρογόνωση του FA, για αυτό και χρησιμοποιούνται αρκετά υποκαταστάτες φωσφίνης και PNP. Επιπλέον, όταν ο υποκαταστάτης προσφέρει επιπλέον π-ηλεκτρόνια από διπλούς δεσμούς που περιλαμβάνουν άτομα O ή N, αυτό συχνά ενισχύει την κατάλυση.



Εικόνα 23: Τύποι υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στην FADH[95].

1.5.2. <u>Ετερογενή Καταλυτικά Συστήματα</u>

Η καταλυτική παραγωγή H₂μέσω αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος (FA) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να επιτευχθεί από διάφορους τύπους μεταλλικών συμπλόκων στην ομογενή φάση. **Ωστόσο, ο** εγγενής περιορισμός στον διαχωρισμό και την επαναχρησιμοποίηση τέτοιων ομογενών καταλυτών οδήγησε τους ερευνητές στη μελέτη ετερογενών καταλυτικών συστημάτων. Τα πρώτα ετερογενή συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την αφυδρογόνωση του FA ήταν μεταλλικά σωματίδια—όχι σύμπλοκα— που λειτουργούσαν κυρίως με το FA σε αέρια μορφή, σε υψηλές θερμοκρασίες (T > 400 °C) και πιέσεις. Συνήθως, οι ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται υπό υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι μεταλλικά νανοσωματίδια, μεταλλικά οξείδια και μεταλλικά νανοσωματίδια υποστηριζόμενα σε διαφορετικές μήτρες. Οι αντιδράσεις σε υγρή φάση, που μπορούν να πραγματοποιηθούν σε συνθήκες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχουν παρουσιαστεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία, δηλαδή από το 2008. Σε αυτό το πλαίσιο, μια εναλλακτική προσέγγιση, που αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα των ομογενών καταλυτικών μεταλλικών συμπλόκων, είναι η ετερογενοποίηση του μεταλλικού συμπλόκου σε μια στερεή μήτρα. Η σύνδεση του μεταλλικού συμπλόκου ομοιοπολικά σε μια μήτρα απαιτείται ώστε να σταθεροποιηθεί ο καταλύτης [96]. Πιο συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και υποστηρίγματος (Metal-Support Interaction, MSI) είναι μια πολύπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ των καταλυτών μετάλλου και των υλικών υποστηρίγματός τους, που επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των καταλυτών καθώς και την προσρόφηση/ενεργοποίηση/μετατροπή τους με τα αντιδρώντα είδη, επηρεάζοντας έτσι τη δραστικότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη. Η κατανόηση και η ρύθμιση της MSI είναι κρίσιμη για την ανάπτυξη αποδοτικών και μακράς διάρκειας καταλυτικών συστημάτων για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές [97].

Ετερογενείς Μοριακοί Καταλύτες:

Όπως έχουμε αναφέρει και πιο πάνω, η δραστικότητα των ομογενών καταλυτών είναι συχνά υψηλότερη, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, η εφαρμογή τους για διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις περιορίζεται από σοβαρά προβλήματα, όπως η δυσκολία διαχωρισμού τους, η ανάκτηση και η αστάθειά τους. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, τα μεταλλικά σύμπλοκα μπορούν να υποστηριχθούν σε διάφορα υλικά. Σημαντικές προσπάθειες έχουν κατευθυνθεί προς την ακινητοποίηση των ομογενών καταλυτών σε υλικά υποστήριξης όπως SiO₂,MOFs,υλικά άνθρακα κλπ. καθώς οι αλληλεπιδράσεις του υλικού υποστήριξης με τον ενεργό καταλύτη επηρεάζουν την σταθερότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Τα υλικά υποστήριξης πρέπει να παρουσιάζουν χημική σταθερότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια. Πιο κάτω, παρουσιάζονται μερικά ετερογενή μοριακά καταλυτικά συστήματα ευγενών και μη-ευγενών μετάλλων που αναπτύχθηκαν και παρατίθεται η ανάλογη βιβλιογραφία [98].

Τα σύμπλοκα Ru είναι αρκετά δραστικά για την παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του FA. Το 2009 ο Laurenzy και οι συνεργάτες του, παρασκεύασαν το σύμπλοκο Ru^{II}-TPPTS (τρισουλφωνιομένη τριφαίνυλοφωσφίνη) χρησιμοποιώντας μια ιοντοανταλλακτική ρητίνη που περιέχει τριμεθυλ-αμμώνιο ομάδες, η οποία αλληλεπιδρά ισχυρά με το σύμπλοκο Ru σε διάλυμα φορμικού οξέος και φορμικού νατρίου. Το εν λόγο σύμπλοκο, ενώ ήταν αποτελεσματικό, δεν μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί για περισσότερες χρήσεις. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποίησαν 5 διαφορετικούς τύπους ζεόλιθων ως υλικό υποστήριξης. Ωστόσο, πάλι το σύμπλοκο δεν μπορούσε να ανακυκλωθεί λόγω της απώλειας του με το νερό από τους ζεόλιθους λόγω ασθενής πρόσδεσης μέσω φυσικής προσρόφησης. Συνεπώς, για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, ακινητοποίησαν το πιο πάνω σύμπλοκο σε μεσοπορώδη σίλικα που φέρει ομάδες φωσφίνης (MCM-41) και παρασκεύασαν ένα αρκετά δραστικό καταλύτη, MCM41-Si-(CH₂)nPPh₂/Ru-mTPPTS, ο οποίος έδωσε τιμή TOF=2780h⁻¹ στους 383K και κατάφερε να ανακυκλωθεί 20 φορές χωρίς να μειωθεί η δραστικότητα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε παραγωγή CO (3ppm) το οποίο αποτελεί κίνδυνος για δηλητηρίαση του καταλύτη [99].

Αργότερα, το 2018 η ομάδα του Wang, παρασκεύασαν ένα σύμπλοκο Ru που φέρει έναν υποκαταστάτη τύπου δαγκάνας (PPRu) ακινητοποιημένο σε πορώδες οργανικό πολυμερές μέσω αντίδρασης ενός βήματος. Μέσω θερμικής βαρυμετρικής ανάλυσης, παρατηρήθηκε ότι το υποστηριγμένο σύμπλοκο ενώ ήταν σταθερό σε θερμοκρασία 533K, στους 363K παρουσίασε αρκετά χαμηλή τιμή TOF στα 266h⁻¹. Ωστόσο, πρότειναν ένα μηχανισμό διάσπασης του FA που βασίζεται στη συμμετοχή ενός υδριδίου Ru (εικόνα 24). Επίσης, οι ομάδες N που υπάρχουν στο σύμπλοκο, είναι υπεύθυνες για την αποπρωτονίωση του FA μέσω διάσπασης του δεσμού Ο-Η [100].



Εικόνα 24: Προτεινόμενος μηχανισμός διάσπασης του FA από το PPRu [100].

- Πέραν από υποκαταστάτες που φέρουν φώσφινο-ομάδες, σημαντικοί εξίσου είναι και οι υποκαταστάτες με βάση το Ν, αφού παρουσιάζουν μεγάλο πλεονέκτημα στην αντίσταση οξείδωσης και στο χειρισμό του καταλύτη. Η ομάδα του Bavykina, χρησιμοποίησε ένα σύμπλοκο Ru ακινητοποιημένο σε CTF (covalent triazine framework), Ru^{II}(n₆-C₆H₆)/CTF) για την αποτελεσματική διάσπαση του FA χωρίς την προσθήκη βάσης, και παρουσίασε τιμή TOFs=4020h⁻¹ στους 353K [101].
- Το 2015 η ίδια ομάδα, παρασκεύασαν το σύμπλοκο [IrCp*(OH)](OTf)₂ (εικόνα 25)με εναπόθεση σε CTF στους 773Κ. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε τιμή TOF=27,000h⁻¹ και εξετάστηκε ως προς την σταθερότητά του δίνοντας TONs=1.060.000 [101].



Εικόνα 25: Σύμπλοκο [IrCp*(OH)](OTf)₂ ακινητοποιημένο σε CTF. Στο σχήμα κάτω δεξιά παρουσιάζεται ο καταλυτικός κύκλος του συμπλόκου και φαίνεται η αλληλεπίδραση του με το FA, η β-απόσπαση υδρογόνου και τελικά η απελευθέρωση του υδρογόνου [101].

- Συνεχίζοντας, η ομάδα του Gunasekar, χρησιμοποίησε το ίδιο υλικό υποστήριξης για την ακινητοποίηση του συμπλόκου [IrCp*Cl₂]₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες (673 και 773K), αλλά παρόλο που ο καταλύτης αυτός ήταν πιο δραστικός από τον αντίστοιχο ομογενή, η τιμή των TOFs ήταν χαμηλότερη από αυτή των Bavykina και συγκεκριμένα έφτασε τα 7930h⁻¹ στους 363K, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση του μετάλλου [102].
- Χρησιμοποιώντας το ίδιο σύμπλοκο [IrCp*Cl₂]₂, η ομάδα του Broicher, επέλεξε ως υλικό υποστήριξης ένα συζευγμένο μικροπορώδες πολυμερές που φέρει ομάδες διπυριδίνης και παρασκεύασε τον καταλύτη Ir@CMP (εικόνα 26). Ο εν λόγω καταλύτης ήταν αρκετά δραστικός και παρουσίασε τιμή TOFs=123.894h⁻¹ στους 433K με ενέργεια ενεργοποίησης, Ea=90kJ/mol [103].



Εικόνα 26: Καταλύτης Ir@CMP από την ομάδα του Broicher [103].

Η χρήση μη ευγενών μετάλλων μετάπτωσης στην παρασκευή καταλυτών για τη παραγωγή υδρογόνου από το FA, είναι μια αρκετά βιώσιμη και αποτελεσματική επιλογή. Συνεπώς, το 2015 η ομάδα του εργαστηρίου μας, συνέθεσαν 2 αρκετά αποτελεσματικούς καταλύτες σιδήρου με υποκαταστάτες φωσφίνης πάνω σε σωματίδια SiO₂, Fe^{II}/RPPh₂@SiO₂ και Fe^{II}/polyRPhphos@SiO₂ (εικόνα 27). Συγκεκριμένα, το πρώτο καταλυτικό σύστημα αύξησε τη τιμή TOF κατά 170% και ήταν ικανό να παράγει 14 lt υδρογόνου σε 6 ώρες, σε σύγκριση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη ο οποίος δεν ήταν καθόλου δραστικός. Παρόμοια, ο δεύτερος καταλύτης στους 80°C σε 112min παρήγαγε 2085ml, το οποίο αντιστοιχεί σε καταλυτική απόδοση 82,7% του σχηματιζόμενου αερίου από FA. Αυτό υποδεικνύει την ανάγκη ετερογενοποίησης των καταλυτών, αφού με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα αποδοτικότερο, σταθερότερο και ικανότερο σύστημα να ανακυκλωθεί/επαναχρησιμοποιηθεί και να παράξει υδρογόνο από το FA [104].



Εικόνα 27: Δομές των φωσφινών ακινητοποιημένες πάνω στο SiO₂. Η αντίδραση ακινητοποίησης των PPh₃ και $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ στο SiO₂ περιλάμβανε την αντίδρασή με Li και t-BuCl [104].

Στην συνέχεια, το 2023 η ομάδα μας εξέτασε τρία υβριδικά υλικά με βάση το ιμιδαζόλιο (IGOPS, IPS και impyridine@SiO2) τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω ομοιοπολικής ακινητοποίησης σε μεσοπορώδη μήτρα SiO₂ για παραγωγή H₂ από το FA. Αξιολογήθηκε η καταλυτική τους δραστικότητα, σταθερότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης και ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το κάθε σύστημα λειτουργεί διαφορετικά. Για παράδειγμα (όπως φαίνεται και στην εικόνα 28), το [Fe²⁺/IGOPS/PP₃] παρουσίασε τα υψηλότερα αποτελέσματα παράγοντας σχεδόν 10L αερίων με TONs=31.778 με χαμηλή ανακυκλωσιμότητα, ενώ το σύστημα [Fe²⁺/IPS/PP₃] έδειξε τη μεγαλύτερη σταθερότητα, διατηρώντας σημαντική απόδοση μετά από τρεις συνεχόμενες χρήσεις. Αυτό οφείλεται στην αναγωγική διάσπαση του δεσμού C-O-C κατά την καταλυτική διαδικασία, κάτι που το δεύτερο σύστημα λόγω της εναλλακτικής διαδικασίας εμβολιασμού του IPS πετυχαίνει υψηλότερη σταθερότητα. Όσον αφορά το σύστημα [Fe²⁺/impyridine@SiO₂/PP₃], δεν ήταν αρκετά δραστικό (V_{H2 + CO2} = 7,8 L) ούτε ανακυκλώσιμο, αλλά σίγουρα ήταν πιο αποτελεσματικό σε σχέση με το αντίστοιχο ομογενές του. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ακινητοποίηση των παραγώγων ιμιδαζολίου στο SiO₂ έχει σημαντική επίδραση στην ειδική επιφάνεια (SSA), στον μέσο όγκο των πόρων και στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων [105].



Εικόνα 28: Ανακυκλωσιμότητα των 3 ετερογενή καταλυτικών συστημάτων [Fe/imidazole derivatives/PP₃] [105].

 Πρόσφατα, χρησιμοποιώντας τον ίδιο υποκαταστάτη, το ιμιδαζόλιο, και το ίδιο μεταλλικό κέντρο, τον σίδηρο, η ομάδα μας ανέπτυξε ένα ετερογενές σύστημα για καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από FA αλλά αυτή τη φορά ακινητοποιημένο σε μήτρα ενεργού άνθρακα μέσω δεσμών Si-O-C. Το σύστημα αυτό **AC_{ox}@ImFe** παρουσία πολυδοντικής φωσφίνης, παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα φτάνοντας TONs= 428,880 καταναλώνοντας 53ml FA σε 8 κύκλους. Αυτό αποδίδεται στην αποτελεσματικότητα, σταθερότητα και ανθεκτικότητα του καταλύτη να παράξει 22.1L υδρογόνο συνολικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που κατά τη διάρκεια της χρήσης και ανακύκλωσης του καταλύτη, παρατηρήθηκαν κάποιες δομικές αλλαγές, όπως συσσωμάτωση των θέσεων Fe και αναδιάρθρωση της μήτρας, που εν τέλει, ενίσχυσαν την δραστικότητα και την ικανότητα του καταλύτη να ανακυκλωθεί. Πιο συγκεκριμένα, η σταθερότητα των ριζών του άνθρακα από τη μήτρα προκάλεσε μια διαδικασία αυτο-ανασυγκρότησης του καταλύτη, η οποία συνδέεται με αλλαγές στην υδροφοβικότητα και τη συνολική δομή του, με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη ανθεκτικότητα στο νερό και τη βελτίωση της απόδοσης, καθιστώντας το AC_{ox}@ImFe ένα ανθεκτικό και αποτελεσματικό σύστημα για βιώσιμη παραγωγή Η₂[106].

1.5.3. Καταλυτικά συστήματα για αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος και ο σχηματισμός του φορμικού ανιόντος παίζει καθοριστικό ρόλο στην καταλυτική αντίδραση για παραγωγή υδρογόνου. Η αποπρωτονίωση μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση ενός υποκαταστάτη εντός του καταλυτικού συστήματος ο οποίος θα λειτουργεί ως βάση κατά Lewis ή με τη χρήση ενός συγκαταλύτη. Πιο κάτω θα αναφερθούμε σε καταλυτικά συστήματα που αναπτύχθηκαν από την ερευνητική μας ομάδα και έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος.

Το 2015, η ερευνητική μας ομάδα εξέτασε την καταλυτική συμπεριφορά του ομογενούς καταλύτη Fe/PP₃ παρουσία των SiO₂ NPs, διαφορετικού μεγέθους (διαφορετική SSA) ως πρόσθετα και αναφέρονται ως A300,A90 και Ox-50. Αρχικά, το σύστημα εξετάστηκε στους 80°C παρουσία 10mg SiO₂ NPs και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα Ox-50-SiO₂ τα οποία έχουν τη μικρότερη τιμή SSA και άρα το μεγαλύτερο μέγεθος, αύξησαν περισσότερο την απόδοση του συστήματος, παράγοντας 1L αερίων σε 17 λεπτά με την ταχύτητα παραγωγής αερίων να είναι στα 60ml/min, μειώνοντας κατά πολύ την ενέργεια ενεργοποίησης του συστήματος. Τα αποτελέσματα όλων των συστημάτων παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον **πίνακα 4** πιο κάτω. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι αυξάνοντας την ποσότητα των SiO₂ NPs αυξάνεται και η ταχύτητα παραγωγής αερίων. Ο λόγος που διαφοροποιούνται τα 3 διαφορετικά SiO₂ NPs μεταξύ τους οφείλεται στην προσβασιμότητα της επιφάνειας των σωματιδίων να αλληλεπιδράσουν με το φορμικό οξύ και επειδή τα Ox-50 είναι λιγότερα συσσωρευμένα, παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις.

Στην συνέχεια, υπέβαλαν τα SiO₂NPs σε θερμική κατεργασία και βρήκαν ότι αυξάνεται περισσότερο η ταχύτητα παραγωγής αερίων. Επίσης μέσω χαρακτηρισμού FTIR παρατήρησαν ότι με τη θερμική κατεργασία αφαιρείται το νερό που εμπεριέχεται στο μυρμηκικό οξύ. Ακόμα, εντόπισαν ότι οι ομάδες Si-OH τροποποιούνται και σχηματίζονται οι γέφυρες Si-O-Si οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη συγκαταλυτική συμπεριφορά των SiO₂NPs. Συνεπώς αυτές οι γέφυρες προωθούν την αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος σε φορμικό ανιόν το οποίο στη συνέχεια ενώνεται στη σφαίρα ένταξης του σιδήρου [107].

Συγκαταλύτης	V _{(H2} + _{CO2)} (ml)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Rate(ml/min)	TON	TOF(h⁻¹)	Ea (kJ/mol)
-	1042	200.0	10.0	4019	1206	
A300	1100	45.7	27.6	4271	5571	61
A90	1081	30.8	47.6	4168	8377	54
Ox-50	1017	17.0	60.0	3923	13.882	41

Πίνακας 4: Καταλυτικά αποτελέσματα για το σύστημα Fe/PP3 παρουσία των 3 διαφορετικών SiO2 NPs

To 2018, η ερευνητική μας ομάδα ακινητοποίησε αμινομάδες πάνω σε SiO₂ NPs, $H_2N@SiO_2$ και το χρησιμοποίησαν ως συγκαταλύτη για το ομογενές σύστημα Ru^{III}/PP₃ και το σύγκριναν με το σύστημα Ru^{III}/PP₃/FA/propylamine το οποίο βρίσκεται στην ομογενή φάση. Τα συγκεκριμένα συστήματα εξετάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης, 60,80 και 90°C και βρήκαν ότι το σύστημα Ru^{III}/PP₃/FA/H₂N@SiO₂ στους 80°C διπλασίασε την τιμή παραγωγής υδρογόνου στο μισό χρόνο αντίδρασης σε σχέση με το ομογενές σύστημα. Επίσης, με τη χρήση του συγκαταλύτη H₂N@SiO₂ το ενεργειακό φράγμα μειώνεται από 41.4 kJ/mol σε 27.8 kJ/mol κάτι που δείχνει το συγκαταλυτικό του χαρακτήρα. Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα H₂N@SiO₂ αποπρωτονιώνουν το φορμικό οξύ λειτουργώντας ως συγκαταλύτης και όχι ως πρόσθετη ένωση [108].

 $\underline{\textbf{Πίνακας 5:}} Kataλυτικά αποτελέσματα για τα συστήματα Ru^{III}/PP₃/propylamine και Ru^{III}/PP₃/H₂N@SiO₂.$

Ru [™] /PP₃/propylamine				Ru [™] /PP₃/H₂N@SiO₂							
T(°C)	V _{H2+CO2} (ml)	Μετατροπή FA (%)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	TON	TOF (h ⁻¹)	T(°C)	V _{H2+CO2} (ml)	Μετατροπή FA (%)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	TON	TOF (h ⁻¹)
90	1098	35	755	1553	123	90	3010	97	260	4256	983
80	920	31	696	1301	103	80	2775	93	286	3924	823
70	602	21	712	851	73	70	2590	89	327	3662	672
60	325	11	737	460	37	60	1834	65	374	2593	416

Συνεχίζοντας, το 2020, η ομάδα του εργαστηρίου μας, παρασκεύασαν σύμπλοκα Ru και Fe που φέρουν 2 υποκαταστάτες L1,L2 όπου L1= φωσφίνη (P(CH₂CH₂PPh₂)₃, PP₃) και L2= βάση του Schiff (L_v), χρησιμοποιώντας και πάλι τα σωματίδια $H_2N@SiO_2$ ως συγκαταλύτη, για την καταλυτική παραγωγή H₂ από FA. Η προσθήκη του συγκαταλύτη ενίσχυσε αρκετά τις καταλυτικές αποδόσεις των συστημάτων αποδεικνύοντας και πάλι ότι η παρουσία τους είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος και για την επιτάχυνση της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Συγκεκριμένα, όταν προστίθεται ο συγκαταλύτης στα συστήματα PP₃/Ru/Lγ και PP₃/Fe/Lγ, η ταχύτητα παραγωγής αερίων αυξάνεται από 44.4ml/min στα 100ml/min και από 32.2ml/min στα 102ml/min, αντίστοιχα. Αυτό αποδεικνύει ότι ο ρόλος των σωματιδίων H₂N@SiO₂ ως συγκαταλύτες (όπως αναφέρθηκε και στην πιο πάνω ερευνητική εργασία όπου χρησιμοποιείται στο σύστημα Ru/PP₃), λειτουργεί αποτελεσματικά και για συστήματα που φέρουν δυο υποκαταστάτες [109].

Συνεπώς παρατηρούμε ότι η προσθήκη σωματιδίων σίλικας ως συγκαταλύτες σε ομογενή μεταλλικά συστήματα επιταχύνει την καταλυτική παραγωγή H_2 , αφού λόγω της δομής τους και της επιφάνειας τους βοηθούν στην αποπρωτονίωση του FA. Επίσης, η ακινητοποίηση αμινομάδων σε SiO₂ NPs, $H_2N@SiO_2$ προσφέρει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην σταθεροποίηση των ενδιαμέσων που σχηματίζονται στο μεταλλικό κέντρο και έτσι επιτυγχάνεται περισσότερο η αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του φορμικού και ο σχηματισμός του ανιόντος είναι κρίσιμα στάδια για την καταλυτική παραγωγή μορφολογία και λειτουργικές ομάδες οι οποίες θα είναι ικανές να αποπρωτονίωσουν το FA.

1.6. Τεχνητά Σφουγγάρια ως Τροποποιημένα Υλικά

Σύμφωνα με τις πιο πάνω έρευνες παρατηρούμε ότι τα υλικά υποστήριξης παίζουν κρίσιμο ρόλο στην αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος, διευκολύνοντας τη μετατροπή του σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Υλικά τα οποία περιέχουν ομάδες-Ν και Ρ, έχουν αποδειχθεί ότι βοηθούν την αποπρωτονίωση του FA προς σχηματισμό του φορμικού ανιόντος με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της καταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, ενώ ταυτόχρονα τροποποιούν το περιβάλλον των υποκαταστατών, βελτιώνοντας τη δραστικότητα και την εκλεκτικότητα των καταλυτιών. Οι ιδιότητες του υλικού υποστήριξης, όπως η χημική του φύση και η πορώδης δομή, επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση και την αντοχή του συστήματος, καθιστώντας τα υποστηρίγματα αναπόσπαστο μέρος της καταλυτικής διεργασίας. Σε αυτό το πλαίσιο, θα εισάγουμε ένα καινούριο υλικό που πληροί αρκετά από τα κριτήρια ενός υποστρώματος και θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση ετερογενών μοριακών συστημάτων για την διάσπαση του FA προς παραγωγή υδρογόνου.

1.6.1. <u>Τεχνητά σφουγγάρια</u>

Τα τεχνητά σφουγγάρια είναι συνθετικά υλικά που έχουν σχεδιαστεί για να μιμούνται τη δομή και τις ιδιότητες των φυσικών σφουγγαριών. Συνήθως κατασκευάζονται από πολυμερή, ρητίνες ή άλλα τεχνητά υλικά και έχουν πορώδη δομή, γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικά απορροφητικά. Βρίσκουν διάφορες εφαρμογές στη χημεία, ιδιαίτερα στην κατάλυση, τις διαδικασίες διαχωρισμού και τη σύνθεση υλικών [110,111,112].

Εφαρμογές:

1. Κατάλυση:

- Πορώδεις Καταλύτες: Τα σφουγγάρια με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων μπορούν να λειτουργήσουν ως υλικά υποστήριξης για καταλύτες. Η μεγάλη επιφάνειά τους επιτρέπει αποδοτική επαφή μεταξύ των αντιδραστηρίων και του καταλύτη, βελτιώνοντας τους ρυθμούς των αντιδράσεων. Η σπογγώδης δομή μπορεί να φιλοξενήσει μεταλλικά νανοσωματίδια, ένζυμα ή άλλους καταλυτικούς παράγοντες που διευκολύνουν χημικές αντιδράσεις.
- Ετερογενής Κατάλυση: Τα σφουγγάρια χρησιμοποιούνται συχνά ως υποστηρίγματα για την ακινητοποίηση καταλυτών σε ετερογενείς αντιδράσεις, όπου ο καταλύτης και τα αντιδραστήρια βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Η δομή τους επιτρέπει τη ροή των αντιδραστηρίων μέσα από αυτά, μεγιστοποιώντας την αλληλεπίδραση με τα ενεργά καταλυτικά σημεία.

2. Απορρόφηση και Προσρόφηση:

- Απομάκρυνση Διαλυτών: Μπορούν να απορροφήσουν επιλεκτικά διαλύτες, κάτι που είναι χρήσιμο σε διαδικασίες καθαρισμού και διαχωρισμού. Συχνά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση νερού, οργανικών διαλυτών ή τοξικών χημικών ουσιών από μίγματα.
- Προσρόφηση Ρύπων: Χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση ρύπων και τοξικών ουσιών από υγρά ή αέρια. Η πορώδης δομή τους επιτρέπει την παγίδευση μικρών μορίων, γεγονός που είναι χρήσιμο σε διαδικασίες καθαρισμού ή περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

3. **Διαχωρισμός**:

- Διαχωρισμός Μιγμάτων: Λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν και να προσρροφούν διαφορετικά χημικά συστατικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάσπαση μειγμάτων ή για τον διαχωρισμό συστατικών με βάση τη χημική τους φύση.
- Διαχωρισμός Αερίων: Μερικά τεχνητά σφουγγάρια έχουν αναπτυχθεί για να διαχωρίζουν επιλεκτικά αέρια, π.χ., για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα ή άλλων βιομηχανικών ρύπων από αέριες φάσεις.

1.6.2. <u>Σφουγγάρι Μελαμίνης</u>

Μελαμίνη:

Η μελαμίνη χρησιμοποιείται στη χημεία πολυμερών και είναι ευρέως γνωστή για τις ιδιότητες της στο σχηματισμό του πολυμερούς μελαμίνης-φορμαλδεΰδης και σαν πρωτογενές υλικό για την παραγωγή συνθετικών ρητινών. Η μελαμίνη είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση με χημικό τύπο $C_3H_6N_6$ και χημική ονομασία τριαμινο-τριαζίνη. Αποτελείται από ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο ο οποίος παρουσιάζει φαινόμενο συντονισμού. Οι τρεις αμινομάδες οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τους άνθρακες αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον ετεροκυκλικό δακτύλιο άνθρακα-αζώτου. Μπορεί να παραχθεί από δικυαναμίδιο, υδροκυάνιο ή ουρία. Η σύγχρονη εμπορική παραγωγή μελαμίνης συνήθως χρησιμοποιεί την ουρία ως αρχικό υλικό. Η ουρία διασπάται σε κυανουρικό οξύ, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει για να σχηματίσει μελαμίνης-φορμαλδεΰδης υψηλού μοριακού βάρους. Αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται υπό την επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια γίνονται αδιάλυτες και άτηκτες σε μια μήτρα, μια διαδικασία γνωστή ως θερμοσκλήρυνση. Τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά με βάση τη μελαμίνη περιέχουν πολυμερή με σταυροδεσμούς, τα οποία καθιστούν τις μήτρες ανθεκτικές και σταθερές [113].



Μελαμίνη

Σφουγγάρι Μελαμίνης (Melamine Sponge, MS):

Το σφουγγάρι μελαμίνης είναι ένα πορώδες υλικό με τρισδιάστατη δομή, εύκολα διαθέσιμο, αρκετά ελαφρύ το οποίο αποτελείται από συμπολυμερή φορμαλδεΰδης-μελαμίνης και όξινα θειώδη νάτρια. Κατέχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλό πορώδες (>99%), μεγάλη επιφάνεια, μικρή πυκνότητα (4-12mg/cm³), χαμηλό κόστος, εξαιρετική ελαστικότητα, υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα και με ικανότητα να υπόκειται σε χημικές τροποποιήσεις. Χρησιμοποιούνται ευρέως στον διαχωρισμό πετρελαίου-νερού, στους πυκνωτές μπαταρίας, σαν ηχομονωτικά υλικά και λειαντικά καθαρισμού [114].



Εικόνα 29: Δομή σφουγγαριού μελαμίνης.

Εφαρμογές σφουγγαριού μελαμίνης με βάση τη βιβλιογραφία

Λόγω της πλούσιας δομής των ανοικτών πόρων που έχει, είναι εξαιρετικό υλικό για την προσρόφηση πετρελαίου. Ωστόσο, εξαιτίας της αμφιφιλικότητάς του, είναι δύσκολο να διαχωριστεί αποτελεσματικά το πετρέλαιο από το νερό. Ως εκ τούτου, η τροποποίηση του MS ώστε να καταστεί υδρόφοβο και λιπόφιλο θεωρήθηκε πολύ σημαντικό και τα υλικά με βάση τον άνθρακα επιλέγονταν πάντα ως εναλλακτικές λύσεις για την επικάλυψη του σκελετού του MS. Για παράδειγμα, οι Liu κλπ. παρασκεύασαν σύνθετο σφουγγάρι από γραφένιο/μελαμίνη με τη μέθοδο του εμποτισμού το οποίο είναι υδρόφοβο και λιπόφιλο και έχει υψηλή σταθερότητα. Το συγκεκριμένο σύνθετο είχε μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για το πετρέλαιο ντίζελ και χρησιμοποιήθηκε για τη προσρρόφηση ελαφρών πετρελαιοειδών [115]. Επίσης, οι Chen κλπ. παρασκεύασαν ένα πρωτονιωμένο σφουγγάρι μελαμίνης μέσω μιας εύκολης και φθηνής διαδικασίας με τη χρήση 1M HCl το οποίο εμφανίζει υδροφιλία και λιποφοβία για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό μη αναμίξιμων μιγμάτων πετρελαίου/νερού με υψηλή απόδοση και ικανότητα διαχωρισμού. Επιπλέον, το συγκεκριμένο σφουγγάρι ήταν ικανό να διαχωρίσει αποτελεσματικά γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο, χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών και σταθεροποιητών [116].

Ακόμα, το σφουγγάρι μελαμίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως **ηλεκτροκαταλύτης για παραγωγή υδρογόνου**. Το 2020 ο Qi και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν ένα σύνθετο υλικό $MoS_2/\gamma pa\phi$ ένιο/ανθρακοποιημένο σφουγγάρι μελαμίνης με διαφορετικές συγκεντρώσεις γραφενίου μέσω υδροθερμικής μεθόδου. Σκοπός της χρήσης του σφουγγαριού ήταν να δεσμεύσει το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου μέσω της πλούσιας ποσότητας αζώτου και άνθρακα που έχει ώστε να αναπτυχθούν in-situ τα νανοφύλλα $MoS_2[117]$.

Πρόσφατα το 2023 η ομάδα του Han, χρησιμοποιήσαν το σφουγγάρι μελαμίνης ως **υλικό υποστήριξης** για την παρασκευή καταλυτών Co_xMo/MS για την διαδικασία της υδροαποθείωσης με σκοπό την απαλλαγή του πετρελαίου από τις θειούχες ενώσεις. Η χρήση του σφουγγαριού μελαμίνης βοήθησε στην δέσμευση των οξειδίων των μετάλλων μέσω της τρισδιάστατης πορώδης επιφάνειάς του με αποτέλεσμα να αποτελέσει πολύ καλό υλικό υποστήριξης για τη συγκεκριμένη κατάλυση [118].

Επίσης, το σφουγγάρι μελαμίνης χάρη του υψηλού πορώδες του και της υψηλής περιεκτικότητάς του σε άνθρακα και άζωτο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό υποστήριξης για την **απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας** μετατρέποντας την ηλιακή ενέργεια σε θερμική μετά από συγκεκριμένη κατεργασία. Για παράδειγμα, οι Wang κλπ. διαπίστωσαν ότι σφουγγάρι είχε καλή φωτοθερμική απόδοση, η οποία μπορούσε να απορροφήσει φως, να αυξήσει τη θερμοκρασία του βαρέος πετρελαίου, να μειώσει το ιξώδες του και να επιταχύνει την προσρόφηση στο βαρύ πετρέλαιο. Αυτό κατέστησε το τροποποιημένο MS ένα πολλά υποσχόμενο υλικό στη φωτοθερμική προσρόφηση του βαρέος πετρελαίου [119].

Συνεπώς, η άμεση απανθράκωση των MS παρέχει στο υλικό υδρόφιλες ιδιότητες αλλά επίσης και μια βάση για N-ντόπινγκ των σύνθετων υλικών άνθρακα με ενισχυμένη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Σε σύγκριση με το πορώδες υλικό άνθρακα με πρόσμιξη ετεροατόμων όπως υβριδικό αεροντζελ άνθρακα κ.α., τα carbonated-MS είναι εύκολα προσβάσιμα με χαμηλό κόστος και καλή συμπιεστότητα. Όμως, δεν επιτυγχάνονται ικανοποιητικές αποδόσεις σε πολυλειτουργικές εφαρμογές. Συνεπώς, πολλές έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων λειτουργικών υλικών στην επιφάνεια των MS ή στους σκελετούς CMS, συμπεριλαμβανομένων αγώγιμων πολυμερών, υλικά με βάση το γραφένιο, μαγνητικά νανοσωματίδια, MOFs, κ.λπ. Επίσης, ο καλός σχεδιασμός τρισδιάστατων προτύπων με διάφορα διαθέσιμα ενεργά κέντρα και όγκων πόρων θα δημιουργούσε κενές θέσεις αζώτου και θα παρείχε άφθονα κανάλια για ταχεία μετανάστευση ιόντων [120].

1.6.3. Σφουγγάρι Πολυουρεθάνης

Πολυουρεθάνη:

Η πολυουρεθάνη είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές με μεγάλη πυκνότητα σταυροδεσμών ώστε να εμφανίζει τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Είναι αποτέλεσμα δυο ενώσεων πολυόλης (αλκοόλης με περισσότερες από δυο δραστικές υδροξυλομάδες στο μόριο) και ισοκυανικού (οργανική ένωση που περιέχει την ομάδα -NCO). Πιο συγκεκριμένα τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση και τη διαμόρφωση των πολυουρεθάνων είναι οι πολυόλες, οι ισοκυανικές ενώσεις, οι καταλύτες, οι επιφανειοδραστικές ουσίες, τα διογκωτικά μέσα και τα πρόσθετα. Συγκεκριμένα, οι πολυόλες είναι τα εύκαμπτα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας που συμβάλουν στην ελαστικότητα που παρουσιάζουν οι πολυουρεθάνες. Όταν βρίσκονται σε περίσσεια τότε οι πολυουρεθάνες τείνουν να είναι πιο μαλακές και υδρόφιλες.

Αντίθετα, οι ισοκυανικές ενώσεις είναι πιο δραστικές και είναι υπεύθυνες για τη διαδικασία σκλήρυνσης που οδηγούν στο άκαμπτο μέρος των πολυουρεθανών, συνεπώς η υπερβολική προσθήκη ισοκυανικών παρέχει πιο άκαμπτες και υδρόφοβες πολυουρεθάνες. Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται συχνά για να ενισχύσουν την δραστικότητα μεταξύ πολυολών και ισοκυανικών ενώσεων.

Τα διογκωτικά μέσα όπως το νερό, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αφρών, αλλά και για τον έλεγχο της δομής και της μορφολογίας σχηματίζοντας φυσαλίδες μέσα στις πολυουρεθάνες κατά τη διάρκεια αφρισμού. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι υπεύθυνες για τη βελτίωση της διασποράς της πολυόλης και του ισοκυανικού ώστε να εξασφαλίσουν ένα ομογενές σύστημα και να παρέχουν σταθερές δομές. Τέλος, τα πρόσθετα, ενσωματώνονται στις πολυουρεθάνες για τη μείωση του κόστους και τη παραγωγή συγκεκριμένων εφαρμογών [121]. Η αντίδραση και ο γενικός τύπος της πολυουρεθάνης δίνονται στην **εικόνα 27.**

Η υψηλή ηλεκτρική τους αντίσταση επιτρέπει την εφαρμογή για ηλεκτρική μόνωση σε ηλεκτρονικές συσκευές. Το γεγονός ότι οι πολυουρεθάνες είναι ελαφρές, σε συνδυασμό με την υψηλή μηχανική αντοχή τους, τις καθιστά βασικό συστατικό στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας για τη βελτίωση της απόδοσης λόγω της μικρότερης κατανάλωσης καυσίμου, της αυξημένης ασφάλειας και της αυξημένης άνεσης των οχημάτων. Οι εύκαμπτοι αφροί βρίσκουν ευρύ φάσμα εφαρμογών και στα έπιπλα όπου χρησιμοποιούνται σε κρεβάτια, καναπέδες και μαξιλάρια καθισμάτων. Εύκαμπτες πολυουρεθάνες χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία υποδημάτων ως αποσβεστήρες στα παπούτσια και στη βιομηχανία συσκευασίας για την προστασία από ζημιές. Η χημική τους αδράνεια και η περιβαλλοντική τους σταθερότητα τις καθιστούν πολύ κατάλληλες για χρήση σε κόλλες και αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις. Ορισμένες από τις νέες εφαρμογές των πολυουρεθανών σε τομείς όπως η βιοϊατρική και η μηχανική ιστών είναι δυνατές λόγω της χημικής σταθερότητάς τους, της υψηλής επιφάνειας, και της ευελιξίας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνθετικά ικριώματα για την καλλιέργεια κυττάρων ή υλικά που βοηθούν στην μεταφορά υγρών στο σώμα, όπως σε συνθετικές φλέβες ή συστατικά ενός βηματοδότη. Οι ρυθμιζόμενες ιδιότητες των πολυουρεθανών τις καθιστούν μοναδικές και κατάλληλες για μια σειρά εφαρμογών, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως [122,123].



Εικόνα 27: Σύνθεση πολυουρεθάνης.

Σφουγγάρι πολυουρεθάνης (polyurethane sponge, PUS):

Το σφουγγάρι πολυουρεθάνης είναι ένα συνθετικό πολυμερές με μεγάλη επιφάνεια το οποίο χαρακτηρίζεται από μια τρισδιάστατη πορώδη δομή με χαμηλή πυκνότητα, καλή ελαστικότητα, με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα. Έχει πλεονεκτήματα όπως πολύ χαμηλό κόστος με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, αρκετά εύκαμπτο, εύκολα προσβάσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον. Είναι υδρόφιλο υλικό λόγω των καρβοξυ- και αμινο-ομάδων που περιέχει. Παράγεται από την αντίδραση πολυ-ισοκυανικών με πολυλειτουργικές υδροξυλ ενώσεις. Περιλαμβάνει μαλακά και σκληρά τμήματα τα οποία μπορούν να υποστούν χημική τροποποίηση και να προσφέρουν στην πολυουρεθάνη ιδιότητες για πραγματοποίηση συγκεκριμένων εφαρμογών. Συχνά χρησιμοποιούνται σε μακροχρόνιες εφαρμογές λόγω των ισχυρών και ανθεκτικών δεσμών ουρεθάνης [124,125,126].

Επιπλέον, η επιλογή και η ποσότητα των αφριστικών παραγόντων παίζουν καθοριστικό ρόλο στο πορώδες και στη κυτταρική δομή του σφουγγαριού όπως και στη πυκνότητα του. Ακόμα, η θερμοκρασία, η πίεση και άλλες συνθήκες κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού επηρεάζουν το σχηματισμό της δομής της πολυουρεθάνης. Τέλος, η προσθήκη διάφορων πρόσθετων όπως σταθεροποιητές, επιφανειοδραστικές ουσίες και επιβραδυντές καύσης, μπορούν να ενσωματωθούν για την επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων και να επηρεάσουν τη συνολική δομή. Λόγω αυτών των μεταβλητών, τα σφουγγάρια πολυουρεθάνης μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ανταποκρίνονται σε διάφορες εφαρμογές με συγκεκριμένα κριτήρια απόδοσης. Για παράδειγμα, ένα σφουγγάρι πολυουρεθάνης μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ανταποκρίνονται σε διάφορες εφαρμογές με συγκεκριμένα κριτήρια απόδοσης. Για παράδειγμα, ένα σφουγγάρι πολυουρεθάνης μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ανταποκρίνονται σε διάφορες ιφαρμογές με συγκεκριμένα κριτήρια απόδοσης. Για παράδειγμα, ένα σφουγγάρι πολυουρεθάνης μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ανταποκρίνονται σε διάφορες του χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κλινοσκεπασμάτων μπορεί να έχει διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με ένα σφουγγάρι που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία καλλυντικών ή ως μονωτικό υλικό. Οι κατασκευαστές μπορούν να προσαρμόσουν τη σύνθεση για να επιτύχουν την επιθυμητή ισορροπία απαλότητας, ευελιξίας, ανθεκτικότητας κλπ. Συνοπτικά, η δομή του σφουγγαριού πολυουρεθάνης δεν είναι τυποποιημένη και εξαρτάται από τη σύνθεση και τις συνθήκες επεξεργασίας που επιλέγονται για μια συγκεκριμένη εφαρμογή [126].

Εφαρμογές σφουγγαριού πολυουρεθάνης με βάση τη βιβλιογραφία

Τα σφουγγάρια πολυουρεθάνης όπως και τα σφουγγάρια μελαμίνης βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς και κυρίως στον διαχωρισμό νερού/πετρελαίου. Υπόκεινται σε χημικές τροποποιήσεις ώστε να εξασφαλίσουν υδρόφοβες ιδιότητες με μεθόδους όπως dip coating, Chemical vapor deposition ή και in situ. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται πολλά νάνο-υλικά όπως Fe₃O₄, SiO₂, ZnO, Ag, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο κ.α., τα οποία αναπτύσσουν μια πιο τραχεία επιφάνεια στο σφουγγάρι που σε συνδυασμό με υλικά χαμηλής ενεργειακής επιφάνειας που περιέχουν υδρόφοβες ομάδες δημιουργούν ένα υδρόφοβο σφουγγάρι πολυουρεθάνης κατάλληλο για διαχωρισμό νερού/ πετρελαίου [127].

Για παράδειγμα, η ομάδα του Wang, χρησιμοποιήσαν νανοσωλήνες άνθρακα σε συνδυασμό με πολυ-(διμέθυλοσιλοξάνιο), CNT/PDMS για να μετατρέψουν την επιφάνεια του σφουγγαριού πολυουρεθάνης σε υδρόφοβη και σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρασκεύασαν ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό για προσρόφηση πετρελαίου. Επιπλέον, πέρα από τους CNTs, μια άλλη μορφή άνθρακα που χρησιμοποιείται για να μετατρέψει το σφουγγάρι σε υδρόφοβο είναι οι νανοδομές άνθρακα σε μορφή διαμαντιού [128]. Ακόμα, η ομάδα του Tjandra, ανάφεραν τη μετατροπή του σφουγγαριού σε υδρόφοβο με τη χρήση ανηγμένης μορφής οξειδίου του γραφενίου παρουσία του τριμεθοξυσιλανίου c-μεθακρυλοξυπροπυλίου (KH-570). Το συγκεκριμένο σφουγγάρι παρουσίασε μεγάλη ικανότητα προσρόφησης πετρελαίου καθώς το γραφένιο εκτός από το να μετατρέπει την επιφάνεια του σφουγγαριού σε υδρόφοβη, ενισχύει και την τραχύτητα της επιφάνειας του βελτιώνοντας την προσροφητική του ικανότητα [129]. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η τροποποίηση του σφουγγαριού με τη χρήση νανοσωματιδίων όπως TiO₂, SiO₂, Fe₃O₄ κλπ., τα οποία όμως έχουν υποστεί μια προ κατεργασία, μπορούν να ενισχύουν την υδροφοβικότητα αλλά και την τραχύτητα της επιφάνειας του σφουγγαριού [130].

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα σφουγγάρια πολυουρεθάνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως **υλικά υποστήριξης** για τον φωτοκαταλύτη Bi₂WO₆/g-C₃N₄ για την αντιμετώπιση του προβλήματος των υγρών αποβλήτων. Επίσης, είναι γνωστά για την ευελιξία τους και χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Χαρακτηρίζονται κυρίως για την απορροφητικότητα και την ανθεκτικότητά τους στη φθορά καθώς τα καθιστούν ιδανικά για χρήσεις καθαρισμού και περιποίησης [131].

Η ομάδα του Li, ανάφερε μια καινοτόμα ιδέα για τη χρήση του σφουγγαριού πολυουρεθάνης ως υλικό υποστήριξης για τα νανοσωματίδια Au με σκοπό την παρασκευή ενός καταλύτη για τη αναγωγή της pνιτροφαινόλης σε ο-νιτροανιλίνη σε θερμοκρασία δωματίου. Χάρη στην εξαιρετικά πορώδη δομή του σφουγγαριού, προέκυψε μια ισχυρή αλληλεπίδραση με τα νανοσωματίδια Au με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένας ιδιαίτερα αποτελεσματικός, ανακτήσιμος και οικονομικά αποδοτικός καταλύτης με υψηλές καταλυτικές αποδόσεις για τη μετατροπή της νιτραμάδας σε αμινομάδα. Επιπλέον, το σφουγγάρι PU μπορούσε να διατηρήσει την τρισδιάστατη δομή του κατά τη διάρκεια της κατάλυσης γεγονός που επέτρεψε την υψηλή δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη AuNP/PU [132].



Εικόνα 38: Εφαρμογές του σφουγγαριού πολυουρεθάνης.

2. <u>Σκοπός</u>

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι :

- Η χρήση τεχνητών σφουγγαριών με καταλυτικά σύμπλοκα σιδήρου με σκοπό την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος προς παραγωγή υδρογόνου, ο χαρακτηρισμός αυτών των συστημάτων και η κατανόηση του πιθανού ρόλου τους.
- 2. Η έρευνα και η αξιολόγησή τους στην διαδικασία αποπρωτονίωσης του μυρμηκικού οξέος.
- 3. Η σύνθεση ακινητοποιημένου υποκαταστάτη με ετεροάτομα N,P σε επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας, και ο χαρακτηρισμός του με σκοπό την ανάπτυξη ενός ετερογενοποιημένου καταλυτικού συστήματος σιδήρου για παραγωγή υδρογόνου από FA με τη βοήθεια των τεχνητών σφουγγαριών.
- 4. Σύγκριση των καταλυτικών συστημάτων μεταξύ τους.

3. <u>Πειραματικό Μέρος</u>

Όπως έχει αναφερθεί και στην παραπάνω ενότητα, το υδρογόνο αποτελεί ένα ελκυστικό και υποσχόμενο φορέα ενέργειας και η παραγωγή του απασχολεί τους περισσότερες ερευνητές όπως και τη δική μας ερευνητική ομάδα τα τελευταία χρόνια.

Μια πολύ καλή πηγή υδρογόνου είναι οι υγροί οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHCs), διότι έχουν αποθηκευμένο υδρογόνο και μπορούν να το απελευθερώσουν μέσω καταλυτικών αντιδράσεων. Ανάμεσά τους, το Φορμικό οξύ αποτελεί ένα από τα καταλληλότερα υποστρώματα στην κατάλυση αφυδρογόνωσης από μεταλλικά σύμπλοκα, καθώς διασπάται αποτελεσματικά σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (HCOOH → H₂ + CO₂).

Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε την εκλεκτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος προς παραγωγή υδρογόνου με τη βοήθεια μεταλλικών συμπλόκων σιδήρου (Fe²⁺). Για την αποτελεσματική διάσπαση του FA, σημαντικό ρόλο παίζει ο **διαλύτης** που θα χρησιμοποιήσουμε, ο **υποκαταστάτης** (τις περισσότερος φορές επιλέγεται υποκαταστάτης φωσφίνης ο οποίος είναι ισχυρός σ-δότης και πδέκτης ηλεκτρονίων), το **πρόσθετο** και τέλος το **υλικό υποστήριξης** του συμπλόκου (SiO₂ ή τεχνητά σφουγγάρια).

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και στην εισαγωγή, η ετερογενοποίηση του ίδιου του καταλυτικού μεταλλικού συμπλόκου με εμβολιασμό σε στερεά μήτρα είναι μια βιώσιμη προσέγγιση στο πλαίσιο της πράσινης χημείας. Σε αυτό το πλαίσιο θα χρησιμοποιηθεί ως υποστήριγμα το **διοξείδιο του πυριτίου** καθώς έχει χαμηλό κόστος, στιβαρότητα, χημική και θερμική σταθερότητα και μεγάλη επιφάνεια.

Ένα άλλο υλικό το οποίο θα παίξει σημαντικό ρόλο στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία είναι το **τεχνητό σφουγγάρι** (μελαμίνης ή πολυουρεθάνης), το οποίο θα χρησιμοποιηθεί είτε ως υλικό υποστήριξης του καταλύτη είτε ως πρόσθετο υλικό. Τα κριτήρια χρήσης ενός τέτοιου υλικού στην αφυδρογόνωση του FA είναι το πάρα πολύ χαμηλό του κόστος, το χαμηλό βάρος του και η οργανική φύση του που φέρει επίσης βασικές θέσεις.

Όλα τα υλικά που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με κατάλληλες μεθόδους (FT-IR, Raman,SEM,TG-DTA) και αξιολογήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστικότητα.

3.1. <u>Μέθοδοι Χαρακτηρισμού</u>

3.1.1. Φασματοσκοπία FTIR

Η αρχή της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση φωτός στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τα περισσότερα μόρια του δείγματος. Το φάσμα που προκύπτει αντιπροσωπεύει την απορρόφηση και την εκπομπή σε μοριακό επίπεδο, δημιουργώντας ένα μοριακό αποτύπωμα του δείγματος, με κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που αποτελούν το υλικό. Η ταυτοποίηση διαφορετικών υλικών που υπάρχουν στο δείγμα με τη μέτρηση του μεγέθους της κορυφής, ο προσδιορισμός του αριθμού των συστατικών σε ένα μείγμα και ο καθορισμός της ποιότητας ή της συνέπειας ενός δείγματος είναι τα κύρια πλεονεκτήματα του FTIR. Το όργανο FTIR στέλνει υπέρυθρη ακτινοβολία της τάξης των 10,000 έως 100 cm⁻¹μέσω ενός δείγματος, με μέρος της ακτινοβολίας να απορροφάται και μέρος να περνάει μέσα από το δείγμα. Η απορροφημένη ακτινοβολία μετατρέπεται σε περιστροφική και/ή δονητική ενέργεια από τα μόρια του δείγματος. Το σήμα που προκύπτει στον ανιχνευτή παρουσιάζεται ως φάσμα, τυπικά από 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹, το οποίο αντιπροσωπεύει όπως προαναφέρθηκε ένα μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Επίσης, το FTIR είναι ένα πολύ καλό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, η χημική σύσταση της επιφάνειας των NPs μπορεί να προσδιοριστεί και επιπλέον, μπορούν να εντοπιστούν οι δραστικές επιφανειακές θέσεις που είναι υπεύθυνες για την επιφανειακή δραστικότητα [133].

3.1.2. <u>Φασματοσκοπία Raman</u>

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Κατά το φαινόμενο Raman, όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης αλλά όχι απαραίτητα) περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες, δηλαδή, διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας). Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Οι διεγέρσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές (π.χ., πλεγματικές ταλαντώσεις – φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος – πλασμόνια, ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών – μαγνόνια). Ανάλογα με τον τρόπο που περιγράφονται οι κινήσεις αυτές και η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέγερσης, έχουμε μία κλασική ή μία κβαντική περιγραφή – ερμηνεία του φαινομένου Raman [134].

Η διαφορά ενέργειας, ΔΕ, κατά τη διάρκεια των ανελαστικών συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική ή/και περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή (induced electric dipole moment) και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου δίπολου, μ, εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία

3.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ή SEM (Scanning Electron Microscope), είναι ένα ισχυρό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων για να σχηματίσει μια μεγεθυμένη εικόνα ενός στερεού. Επιτρέπει την απεικόνιση δειγμάτων σε μεγεθύνσεις που δεν μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας παραδοσιακά οπτικά μικροσκόπια (OM). Τα σύγχρονα οπτικά μικροσκόπια μπορούν να επιτύχουν μεγέθυνση ~1000x, ενώ ένα SEM μπορεί να φτάσει σε μεγεθύνσεις άνω των 30,000x. Επειδή το SEM δεν χρησιμοποιεί φως για τη δημιουργία εικόνων, οι προκύπτουσες εικόνες που σχηματίζονται είναι ασπρόμαυρες. Συνεπώς, η SEM αποτελεί μία σύγχρονη και ευέλικτη μέθοδο ανάλυσης, σχεδιασμένη για απευθείας παρατήρηση επιφανειών στερεών δειγμάτων [136].

3.1.4. <u>Θερμοσταθμική Ανάλυση- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA)</u>

Το TG-DTA είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης που συνδυάζει δύο μεθόδους, την θερμοσταθμική ανάλυση (TG) και την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων υλικών καθώς θερμαίνονται, ψύχονται ή διατηρούνται σε σταθερές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η τεχνική TG μετρά την αλλαγή της μάζας του δείγματος καθώς αυτό θερμαίνεται με την πάροδο του χρόνου ή σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η απώλεια μάζας μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση, αποσύνθεση ή απελευθέρωση υγρασίας ή πτητικών ουσιών. Από την άλλη, η τεχνική DTA μετρά την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς καθώς θερμαίνονται ταυτόχρονα. Εντοπίζει ενδόθερμες (π.χ. τήξη, εξάτμιση) ή εξώθερμες (π.χ. καύση, κρυστάλλωση) αντιδράσεις. Ο συνδυασμός αυτών των δύο τεχνικών μας παρέχει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασίας που συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής του βάρους, ενώ μπορεί να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών [137].

3.2. <u>Μελέτη σφουγγαριών ως υποκαταστάτες σε καταλυτικό σύστημα</u> Fe^{2+}/PP_3

Αρχικά, για την χρήση των σφουγγαριών σε οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία, αναγκαία προϋπόθεση είναι ο τεμαχισμός τους σε κυβάκια συγκεκριμένων διαστάσεων και η πλύση τους με την κατεργασία με υπέρηχους σε διαλύτες (**sonication**). Η διαδικασία αυτή, αποσκοπεί στο άνοιγμα των πόρων του υλικού ώστε να προστεθούν καινούρια μόρια καθώς και ο καθαρισμός τους από τυχών ακαθαρσίες [138].

3.2.1. <u>Πλύση των σφουγγαριών με sonication</u>

- 1. Αρχικά τα σφουγγάρια κόβονται σε κυβάκια κατάλληλου μεγέθους (1.0 x 1.0 x 0.5 cm³)
- Στην συνέχεια καθαρίζονται ξεχωριστά με νερό, αιθανόλη και ακετόνη για 10 λεπτά αντίστοιχα με κατεργασία με υπερήχους.
- 3. Τέλος, τα πλυμένα σφουγγάρια ξηραίνονται στους 60°C για 24 ώρες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, όσον αφορά τα σφουγγάρια πολυουρεθάνης, μετά το πλύσιμο με αιθανόλη και ακετόνη, τα ολιγομερή με μικρό μοριακό βάρος στα μαλακά τμήματα του σφουγγαριού αφαιρούνται, ενώ τα σκληρά τμήματα περιέχουν πολικές ομάδες, οι οποίες παραμένουν και έχουν τη τάση να αλληλοεπιδρούν με τον σίδηρο.



Σχήμα 1: Πλύση των σφουγγαριών (αριστερά: σφουγγάρια μελαμίνης, MS και δεξιά: σφουγγάρια πολυουρεθάνης, PUS) με νερό, αιθανόλη και ακετόνη με τη βοήθεια υπερήχων.

3.2.2. Καταλυτικό σύστημα MS washed/Fe²⁺/PP₃

3.2.2.1. Χαρακτηρισμός του MS washed



Σχήμα 2: Δομή σφουγγαριού μελαμίνης.

• Φασματοσκοπία FTIR:

Η φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου πραγματοποιήθηκε σε φασματογράφο Nicolet iSTM FT-IR. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή των 4000-400cm⁻¹. Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή πελέτας με την χρήση KBr.

Σύμφωνα με το **σχήμα 2**, το σφουγγάρι μελαμίνης είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση η οποία αποτελείται από αμινομάδες και τριαζίνη [139]. Με τη βοήθεια του φάσματος FT-IR (**σχήμα 3**), βλέπουμε ξεκάθαρα τις χαρακτηριστικές ομάδες του σφουγγαριού μελαμίνης. Συγκεκριμένα, κοντά στα 3420cm⁻¹ βλέπουμε την κορυφή που οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού N-H των δευτεροταγών αμινών στην επιφάνεια του σφουγγαριού καθώς και την δόνηση τάσης του δεσμού C=N και C-O κοντά στα 1620cm⁻¹ και 1150 αντίστοιχα. Επιπλέον, ισχυρές κορυφές παρατηρούνται στα 1470cm⁻¹ και 1325cm⁻¹ λόγω των δονήσεων του δεσμού C-N (κυρίως στο MS pristine) και μια οξεία μέτριας έντασης κορυφή κοντά στα 810cm⁻¹ λόγω των δονήσεων τάσης του δεσμού C=N στο τριαζινικό δακτύλιο [138].



Σχήμα 3: Φάσματα FTIR των σφουγγαριών μελαμίνης πριν (**MS pristine**) και μετά τη πλύση με sonication (**MS** washed).

• Φασματοσκοπία Raman:

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Raman Horiba XploRA Plus συνδεδεμένο με το μικροσκόπιο Olympus BX41 και με πηγή διέγερσης ένα λέιζερ 785 nm. Το μικροσκόπιο ήταν συνδεδεμένο με CCD, το οποίο βοήθησε στη χρήση χαμηλών εντάσεων λέιζερ 1% ή 10% σε δείγματα που παρουσίαζαν μεταβολές φάσης λόγω θέρμανσης. Τα φάσματα καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με το λογισμικό LabSpec υπό τις ακόλουθες συνθήκες: για 10 δευτερόλεπτα με 30 συσσωρεύσεις και ένταση λέιζερ 10 mW.

Γενικά οι κορυφές που αφορούν κινήσεις του δακτυλίου εμφανίζονται στη περιοχή 600-1700cm⁻¹. Συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές κορυφές του σφουγγαριού μελαμίνης εμφανίζονται στα 677cm⁻¹ και 975 cm⁻¹περίπου, και οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών C-αμίνες και στην ταλάντωση κάμψης των δεσμών CNC και NCN του τριαζινικού δακτυλίου, αντίστοιχα, ενώ η κορυφή στα 1444cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=C του τριαζινικού δακτυλίου [140].



Σχήμα 4: Φάσμα Raman του υλικού **MS washed.**

• SEM και EDS:

Για να παρθούν οι εικόνες SEM καθώς και το φάσμα EDS χρησιμοποιήθηκε το όργανο Thermo Fisher Pharos Phenom G2), το οποίο λειτούργησε υπό υψηλό κενό (0,1 Pa) με τάση 15 kV. Χρησιμοποιήθηκαν ανιχνευτές οπισθοσκεδασμένων και δευτερογενών ηλεκτρονίων σε αναλογία 20:80. Πριν από την ανάλυση, κάθε δείγμα επικαλύφθηκε με 5 nm χρωμίου. Η περιοχή δείγματος που αξιολογείται με ανάλυση SEM μπορεί επίσης να αναλυθεί για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων στοιχείων που απαρτίζουν την περιοχή δείγματος χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS). Οι ακτίνες X εκπέμπονται επίσης από την επιφάνεια του δείγματος, η οποία φέρει μια μοναδική ενεργειακή υπογραφή μοναδική για τα στοιχεία του δείγματος. Αυτές οι ακτίνες X ανιχνεύονται με τον ανιχνευτή EDS για να δώσουν βασικές πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Το EDS παρέχει δεδομένα σχετικά με την ατομική σύνθεση του δείγματος και παρέχει επιπλέον δεδομένα σχετικά με τις ιδιότητες που παρατηρούνται σε μικρογραφίες SEM.

Η ανάλυση SEM-EDS είναι μια εξαιρετική μέθοδος για τον προσδιορισμό των μεγεθών των σωματιδίων και της στοιχειακής σύνθεσης. Είναι επίσης μια αναλυτική τεχνική για την εκτέλεση νανοχαρακτηρισμού.



Σχήμα 5: Εικόνες SEM του **MS washed** σε διαφορετική διακριτική ικανότητα.



Σχήμα 6: Φάσμα EDS για το **MS washed**.

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM (σχήμα 5) για το MS washed, παρατηρούμε μια τρισδιάστατη διασυνδεδεμένη δομή με λεία σκελετική επιφάνεια και άφθονους πόρους οι οποίοι μπορούν να υποδεχθούν καινούρια μόρια [141]. Με τη βοήθεια του φάσματος EDS (σχήμα 6), μπορούμε να δούμε ξεκάθαρα τα άτομα τα οποία δομούν το σφουγγάρι μελαμίνης. Ανιχνευθήκαν 3 στοιχεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις και συγκεκριμένα, το άτομο του αζώτου έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση με 58%, ενώ ο άνθρακας 28%. Η παρουσία του οξυγόνου στο φάσμα EDS (13%) οφείλεται στα μόρια διαλυτών και στο γεγονός ότι το σφουγγάρι υπέστη κατεργασία πλυσίματος με υπερήχους με τη χρήση ακετόνης και αιθανόλης.

3.2.2.2. Αντιδραστήρια και Πορεία Καταλυτικής Αντίδρασης

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων συνοψίζονται παρακάτω:

Πίνακας 6: Αντιδραστήρια και υλικά που χρησιμοποιούνται στη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων του συστήματος Fe²⁺/MS washed/PP₃

Αντιδραστήρια / Υλικά	Χημικός Τύπος	Καθαρότητα
Μεθανόλη	CH₃OH	99.8%
Ακετόνη	C_3H_6O	99%
Ανθρακικό Προπυλένιο	$C_4H_6O_3$	99.7%
Μυρμηκικό Οξύ	CH ₂ O ₂	98%
Σίδηρος	$Fe(BF_4)_2.6H_2O$	99%
Τρις[(2 διφαίνυλοφωσφινο)αιθυλο]φωσφίνη	P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃	97%
Σφουγγάρι Μελαμίνης		

Σε όλα τα καταλυτικά πειράματα για την διάσπαση του μυρμηκικού οξέος προς υδρογόνο και CO₂ που θα ακολουθήσουν, θα χρησιμοποιηθεί ο **σίδηρος** ως μεταλλικό κέντρο για την in situ παρασκευή των καταλυτικών συστημάτων αφού έχει χαμηλό κόστος και βρίσκεται σε αφθονία στη γη [142].

Επίσης, ως διαλύτης σε όλα τα καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιείται το **ανθρακικό προπυλένιο** (propylene carbonate, PC), ο οποίος είναι ένας απρωτικός διαλύτης με υψηλό σημείο βρασμού και θεωρείται ένας από τους πιο πράσινους διαλύτες διότι λαμβάνεται από οξείδιο του προπυλενίου και CO₂ στον αέρα. Χάρη στο υψηλό σημείο βρασμού του, βρίσκει εφαρμογές σε καταλύσεις με υψηλές θερμοκρασίες και δεν μολύνει καθόλου το καταλυτικό σύστημα [143].

Μέχρι σήμερα, οι φαινυλοφωσφίνες είναι οι προτιμώμενοι υποκαταστάτες, καθώς μπορούν να ρυθμίζουν τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων μέσω της ισχυρής ικανότητάς τους ως σ-δότες και π-δέκτες καθώς και της αυξημένης βασικότητάς τους που σε ορισμένες περιπτώσεις ενεργοποιεί τις καταλυτικές αντιδράσεις. Για αυτό το λόγο σε όλα τα καταλυτικά συστήματα, γίνεται προσθήκη του υποκαταστάτη **PP**₃ καθώς είναι πολυδοντικός υποκαταστάτης με αναγωγικές ιδιότητες [144].

Πορεία Καταλυτικής Αντίδρασης

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml (52mmol) φορμικού οξέος (FA) και το αφήνω στους 80°C για 30min υπό ανάδευση.
- 2. Στη συνέχεια, προσθέτω 2.5mg σίδηρο Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5μmol) για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- Έπειτα, προσθέτω ποσότητα από τα MS washed και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 1/2h.
- 4. Τέλος, προσθέτω 5.3mg PP₃ (7.5μmol) και το διάλυμα αποκτά ένα ροζ-μωβ χρώμα και ξεκινάει η καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος. Το παραγόμενο αέριο μετράται σε ml.



Σχήμα 7: Διάταξη καταλυτικής διάσπασης του φορμικού. Στην σφαιρική φιάλη βρίσκονται PC,FA,Fe^{II},PP₃ και το MS washed σε T=80°C.

3.2.2.3. Αξιολόγηση Καταλυτικών Αποτελεσμάτων:

Εύρεση κατάλληλης ποσότητας MS washed:

Για την ανάγκη εύρεσης βέλτιστων συνθηκών κατάλυσης, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες σφουγγαριού μελαμίνης. Τα πειράματα διεξάχθηκαν με συνεχόμενη προσθήκη φορμικού οξέος, οι μετρήσεις λαμβάνονταν κάθε 20 λεπτά μέχρι το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης και τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον **πίνακα 7 και στο γράφημα 1**. Για λόγους σύγκρισης στον ίδιο πίνακα και στο ίδιο γράφημα παρατίθενται τα δεδομένα για την ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού.



Γράφημα 1: Καταλυτική απόδοση του συστήματος **MS washed/Fe/PP**₃ για διαφορετικές ποσότητες σφουγγαριού. Συνθήκες: 5ml PC, 2ml FA, 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 5.3mg PP₃ και διαφορετική ποσότητα MS (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C. Πραγματοποιήθηκε η ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού.

Πίνακας 7: Καταλυτικά Αποτελέσματα από το σύστημα **MS washed/Fe/PP₃.** Συνθήκες: 5ml PC, 2ml FA, 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 5.3mg PP₃ και διαφορετική ποσότητα MS (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C. Πραγματοποιήθηκε η ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h ⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP ₃	9400	9	25646	3847	35
MS washed(1.8mg)/Fe/PP ₃	6530	7	15906	4338	40
MS washed(9mg)/Fe/PP ₃	4080	6	10886	5024	62
MS washed(0.9mg)/Fe/PP ₃	4840	6	13205	2935	38
MS washed(5mg)/Fe/PP₃	3980	5	10858	4654	51

Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα για τις διαφορετικές ποσότητες MS washed, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας την ποσότητα του σφουγγαριού, αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης που πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων Ν-ομάδων και έτσι ενισχύεται η FADH. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι με μικρή ποσότητα σφουγγαριού (1.8mg και 0.9mg), η κατάλυση είναι πιο σταθερή και πιο αποτελεσματική χωρίς να σταματάει απότομα με αποτέλεσμα ο χρόνος της αντίδρασης να είναι μεγαλύτερος. Παρόμοια συμβαίνει και όταν στην αντίδραση δεν προστίθεται καθόλου ποσότητα σφουγγαριού με αποτέλεσμα να μειώνεται ακόμα περισσότερο η ταχύτητα παραγωγής αερίων αλλά να αυξάνεται ο χρόνος της αντίδρασης ακόμα περισσότερο.

Παρατηρήσεις:

α) Μετά το πέρας της κατάλυσης το σφουγγάρι μελαμίνης συρρικνώθηκε αρκετά σε σχέση με το αρχικό του σχήμα.

β) Επίσης, το σφουγγάρι επαναχρησιμοποιήθηκε για καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη νέας ποσότητας σιδήρου. Ωστόσο, το σύστημα δεν επαναλειτούργησε υποδεικνύοντας πιθανά την απουσία σιδήρου στο επαναχρησιμοποιημένο σφουγγάρι.

γ) Το γεγονός ότι στα πρώτα 10 λεπτά της καταλυτικής αντίδρασης, η παρουσία του σφουγγαριού αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης, πρέπει να επανεξετασθεί ο ρόλος του ως πρόσθετο.

3.2.3. <u>Καταλυτικό Σύστημα PUS washed/Fe²⁺/PP₃</u>

Το σφουγγάρι πολυουρεθάνης περιέχει καρβονυλο- και αμινο- ομάδες, περιλαμβάνονται μαλακά και σκληρά τμήματα (σχήμα 7) και χρησιμοποιείται σε πολλές μακροχρόνιες εφαρμογές λόγω της ανθεκτικότητας που του προσδίδουν οι ισχυροί δεσμοί ουρεθάνης [145].



Σχήμα 8: Δομή σφουγγαριού πολυουρεθάνης.

3.2.3.1. Χαρακτηρισμός PUS washed:

• Φάσμα IR:

Σύμφωνα με το φάσμα IR του PUS washed **(σχήμα 9)**, ανιχνεύονται χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν στη δομή της πολυουρεθάνης. Στα 3650cm⁻¹ και 3550cm⁻¹ παρατηρούνται οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών O-H και N-H της ουρεθάνης, αντίστοιχα. Στα 2961cm⁻¹ και 2925cm⁻¹ παρατηρούνται οι ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις του δεσμού C-H αντίστοιχα, ενώ στα 2336cm⁻¹ παρατηροίνται μια κορυφή που οφείλεται στην ισοκυανική ομάδα. Επίσης στα 1691cm⁻¹ και 1288cm⁻¹&1462cm⁻¹ ανιχνεύονται κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C=O και του C-N της ουρεθάνης, αντίστοιχα. Ακόμα, στα 1545cm⁻¹ εντοπίζεται η κουφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης) παρατηρείται η δόνηση της ομάδας C-O-C. Στα 1741cm⁻¹ εντοπίζεται η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O της καρβονυλ-ομάδας. [146,147].



Σχήμα 9: Φάσμα FTIR του σφουγγαριού πολυουρεθάνης.

Φάσμα Raman:

Σύμφωνα με το φάσμα Raman του PUS washed **(σχήμα 10)**, παρατηρούμε ότι στα 1225&1400cm⁻¹ εντοπίζεται η δόνηση του δεσμού C-N και στα 1530&1600cm⁻¹ οι δονήσεις του δεσμού v(N-H) και δ(N-H) του αμίδιου της ουρεθάνης, αντίστοιχα. Στα 1732cm⁻¹ ανιχνεύεται η δόνηση του δεσμού C=O του εστέρα της ουρεθάνης ενώ στα 1450cm⁻¹ εντοπίζεται η συμμετρική δόνηση του δεσμού N=C=O. Επίσης, στα 1320cm⁻¹ αντιστοιχεί η δόνηση του δεσμού C-H του αμιδίου της ουρεθάνης [148,149].


Σχήμα 10: Φάσμα Raman για το PUS washed.

• SEM Kal EDS:

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM (σχήμα 11), παρατηρούμε ότι το σφουγγάρι πολυουρεθάνης έχει μια ξεχωριστή τρισδιάστατη πορώδη δομή με μεγάλους πόρους ικανούς να δεχθούν νέα μόρια. Με βάση το φάσμα EDS, ανιχνεύθηκαν 3 άτομα, ο άνθρακας, το οξυγόνο και το άζωτο εκ των οποίων ο άνθρακας και το οξυγόνο κατέχουν το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης (48.6% και 31.6% αντίστοιχα) [150].



Σχήμα 11: Εικόνες SEM και φάσμα EDS για το PUS washed.

3.2.3.2. Καταλυτική Αξιολόγηση του συστήματος Fe/PUS washed/PP₃:

Εύρεση κατάλληλης ποσότητας PUS washed:

Για την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκε η ίδια πειραματική πορεία καθώς και οι ίδιες συνθήκες αντίδρασης με το προηγούμενο καταλυτικό σύστημα.



Γράφημα 2: Καταλυτική απόδοση του συστήματος **PUS washed/Fe/PP**₃ για διαφορετικές ποσότητες σφουγγαριού. Συνθήκες: 5ml PC, 2ml FA, 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 5.3mg PP₃ και διαφορετική ποσότητα PUS (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C. Πραγματοποιήθηκε η ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού.

Πίνακας 8: Καταλυτικά Αποτελέσματα από το σύστημα PUS washed/Fe/PP3. Συνθήκες: 5ml PC, 2ml FA, 2.5mg
Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O, 5.3mg PP ₃ και διαφορετική ποσότητα PUS (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C. Πραγματοποιήθηκε η ίδια
καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP ₃	9400	9	25646	3847	35
PUS washed(1.8mg)/Fe/PP ₃	10180	10	27774	5555	48
PUS washed(9mg)/Fe/PP ₃	11280	13	29548	12663	106
PUS washed(0.9mg)/Fe/PP ₃	1030	3	2810	2810	30
PUS washed(5mg)/Fe/PP₃	7680	8	19726	7397	83

- ✓ Σύμφωνα με τις καταλυτικές αποδόσεις των πιο πάνω καταλυτικών συστημάτων παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ποσότητα του σφουγγαριού αυξάνεται και η ταχύτητα παραγωγής υδρογόνου. Για παράδειγμα, η χρήση 9mg και 5mg σφουγγαριού επιτάχυνε σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή υδρογόνου φτάνοντας σε TOFs 12663 και 7397h⁻¹ αντίστοιχα, σε μικρό χρονικό διάστημα.
- Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι, μετά το πέρας της κατάλυσης τα σφουγγάρια και στις δυο περιπτώσεις διαλύθηκαν, πιθανά λόγω υδρόλυσης των δεσμών τους και σταμάτησε η παραγωγή υδρογόνου [151]. Το σύστημα με χρήση 1.8mg σφουγγαριού έδωσε σχεδόν 50ml/min και ήταν ικανό να διασπά το φορμικό οξύ μέχρι και περίπου 6 ώρες.

Παρατήρηση: Το σφουγγάρι πολυουρεθάνης γίνεται αρκετά ευαίσθητο παρουσία φορμικού οξέος. Ουσιαστικά, αυτό συμβαίνει λόγω υδρόλυσης των δεσμών ουρεθάνης (NH-CO-O-) στα αρχικά συστατικά, δηλαδή σε αλκοόλη (από την πολυόλη) και σε αμίνη ή καρβαμικό οξύ (από τα ισοκυανικά). Ένας άλλος λόγος μπορεί να είναι μάλλον το γεγονός ότι το φορμικό οξύ είναι μια μικρή πολική ένωση η οποία εύκολα διαπερνά την πορώδη δομή του σφουγγαριού, προκαλώντας διόγκωση και χαλάρωση της μήτρας του πολυμερούς αποδυναμώνοντας τις μηχανικές του ιδιότητες και προκαλεί ακολούθως αποδόμηση του πολυμερούς [152].

3.2.4. Σύγκριση των δυο σφουγγαριών στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃:

Η χρήση των σφουγγαριών (MS washed,PUS washed) στο καταλυτικό σύστημα σιδήρου παρουσία PP_3 για την διάσπαση του φορμικού οξέος, βοηθάει στην ενεργοποίηση και διάσπαση του FA ενισχύοντας έτσι την παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι το σφουγγάρι πολυουρεθάνης είναι ικανότερο να επιταχύνει την διάσπαση του φορμικού και να παράξει μέχρι και 11 λίτρα αερίων σε 140 λεπτά με καταστροφή όμως της δομής του. Από την άλλη, το σφουγγάρι μελαμίνης ενισχύει λιγότερο τη διάσπαση του φορμικού, διατηρώντας όμως την φυσική δομή του. Τα δυο σφουγγάρια στη συγκεκριμένη κατάλυση φαίνεται ότι μπορούν να ενισχύσουν την διάσπαση του φορμικού και να δράσουν πιθανά ως πρόσθετα.

3.3. Μελέτη τροποποιημένων σφουγγαριών σε καταλυτικά συστήματα

4.3.1. Σφουγγάρι Μελαμίνης

4.3.1.1. Τροποποίηση σφουγγαριού με ιμιδαζόλιο, MS@Im:

Αντιδραστήρια και πορεία σύνθεσης:

Πίνακας 9: Αντιδραστήρια για τη σύνθεση του MS@Im.

Αντιδραστήρια / Υλικά	Χημικός Τύπος	Καθαρότητα
Σφουγγάρι Μελαμίνης		
Μεθανόλη	CH₃OH	99.8%
Αιθανόλη	CH ₂ CH ₂ OH	99.8%
Ιμιδαζόλιο	$C_3H_4N_2$	99%
3-χλωροπροπυλ-τριμεθόξυσιλάνιο	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	98%

- Σε 50ml MeOH προστέθηκαν 206,8mg ιμιδαζολίου (3mmol) για ανάδευση στους 80°C μέχρι να διαλυθεί το ιμιδαζόλιο. Έπειτα, προστέθηκαν 0,460ml 3-χλωροπροπυλ-τριμεθόξυσιλάνιο (2.5mmol) για 24h υπό αναρροή.
- Στη συνέχεια, προστέθηκαν 120mg MS washed και 5ml EtOH και παρέμειναν υπό αναρροή για 24h.
- Τέλος, συλλέγονται τα τροποποιημένα MS@Im και γίνεται έκπλυση με MeOH επί 2 φορές και ξήρανση για 24h στους 60°C και 1h υπό κενό.



Σχήμα 12: Σύνθεση του MS@lm.

Για την σύνθεση του **MS@Im** πραγματοποιούνται δυο αντιδράσεις: Η 1^η αντίδραση είναι η αντίδραση σύζευξης, όπου σχηματίζεται ένας δεσμός N-C με άμεση απελευθέρωση μορίου HCl και η 2^η είναι η αντίδραση συμπύκνωσης όπου ενώνεται ο υποκαταστάτης με το σφουγγάρι μέσω δεσμού Si-N.

<u>1^η αντίδραση:</u> Αντίδραση σύζευξης









(3-Chloropropyl)trimethoxysilane

imidazole

2^η αντίδραση: Αντίδραση συμπύκνωσης



Το ιμιδαζόλιο έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες από την ομάδα μας αφού είναι μια αζωτούχα ετεροκυκλική ένωση η οποία είναι ικανή να προσφέρει ηλεκτρόνια και να ενισχύσει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συμπλόκου και για αυτό αποτελεί μια ελκυστική επιλογή ως υποκαταστάτη σε καταλυτικά συστήματα διάσπασης του φορμικού οξέος [95].

Χαρακτηρισμός του MS@Im:



Σχήμα 13: Φάσματα IR των MS@Im και MS washed.

Σύμφωνα με το φάσμα IR του MS@Im **(σχήμα 13)** παρατηρούμε ότι εμφανίζονται νέες κορυφές που δηλώνουν τη τροποποίηση του σφουγγαριού με το σιλάνιο και τον υποκαταστάτη του ιμιδαζολίου. Συγκεκριμένα, στα 1008cm⁻¹ παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό Si-O-Si και στα 1156cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-OH [153]. Επίσης, η απορρόφηση στα 1616cm⁻¹ εμφανίζεται πιο διευρυμένη στο φάσμα MS@Im σε σχέση με το MS washed και εμφανίζονται νέες κορυφές σε εκείνη την περιοχή που αποδίδονται στον ισχυρό δεσμό C=N και στις δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου του ιμιδαζολίου. Παρατηρείται επίσης μια οξεία κουφή ισχυρής έντασης στα 811cm⁻¹ που πιθανών να οφείλεται στο καινούριο δεσμό που δημιουργείται μεταξύ του Si και του αζώτου του σφουγγαριού (Si-N) [154].

Στο **σχήμα 14**, βλέπουμε τη θερμική ανάλυση του MS washed και του MS@lm. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στη περιοχή θερμοκρασιών 20-700°C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης τη θερμοκρασίας ήταν 5°C/min. Η κόκκινη καμπύλη αποτελεί τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και καταγράφει τις εξώθερμες και ενδόθερμες μεταβολές στις οποίες υπόκειται το δείγμα κατά τη διάρκεια της ελεγχόμενης θέρμανσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι εξώθερμες μεταβολές οφείλονται στη καύση των οργανικών ομάδων, ενώ οι ενδόθερμες οφείλονται στη παρουσία οργανικών διαλυτών που ενδέχεται να υπάρχουν στο δείγμα. Από την άλλη, η μπλε καμπύλη αποτελεί τη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να μπορούμε να μετρήσουμε τη απώλεια μάζας του υλικού κατά την καύση του οργανικού φορτίου.

Οι θερμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU). Σύμφωνα με το TG του MS washed, από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 350°C αποδομούνται μια σειρά μικρών μορίων, συμπεριλαμβανομένων του υπολειπόμενου νερού, του αφριστικού παράγοντα, του γαλακτωματοποιητή, της φορμαλδεΰδης και εν μέρη του μορίου MS [155]. Κοντά στους 400°C παρατηρείται μια μικρή κορυφή η οποία οφείλεται στην αποδόμηση της τριαζίνης [156]. Από την άλλη, σύμφωνα με το TG του MS@Im, το ιμιδαζόλιο που αποσυντέθηκε από το σφουγγάρι παρέχει μια εξώθερμη κορυφή στους 380°C και η φόρτισή του του πάνω στο σφουγγάρι είναι 34% που αντιστοιχεί σε **3mmol/gr υλικού** [153].



Σχήμα 14: Θερμογραφήματα των MS washed και MS@lm.





Σχήμα 15: A) εικόνα SEM του MS washed, B) εικόνα SEM του MS@Im και Γ) φάσμα EDS του MS@Im.

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM (σχήμα 15) του τροποποιημένου σφουγγαριού σε σχέση με το ακατέργαστο, παρατηρείται ότι η μορφολογία του σφουγγαριού παρέμεινε η ίδια, ωστόσο, η επιφάνειά του ίσως να έγινε πιο τραχιά. Επίσης, με βάση το φάσμα EDS παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του ατόμου του αζώτου (από 58.9% σε 61.0%) λόγω της προσθήκης του ιμιδαζολίου.

Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος MS@Im/Fe/PP₃:

Εύρεση βέλτιστης ποσότητας MS@lm:

Για την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική πορεία με τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα, δηλαδή:

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml (52mmol) φορμικού οξέος (FA) και το αφήνω στους 80°C για 30min υπό ανάδευση.
- 2. Στη συνέχεια, προσθέτω 2.5mg σίδηρο Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5μmol) για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- 3. Έπειτα, προσθέτω ποσότητα από τα MS@Im και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για 1/2h.
- Τέλος, προσθέτω 5.3mg PP₃ (7.5µmol) και το διάλυμα αποκτά ένα ροζ-µωβ χρώμα και ξεκινάει η καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος. Το παραγόμενο αέριο μετράται σε ml.



Γράφημα 3: Καταλυτική απόδοση του συστήματος **MS@Im/Fe/PP**₃ για διαφορετικές ποσότητες σφουγγαριού. Συνθήκες: προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA, 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 5.3mg PP₃ και διαφορετική ποσότητα MS@Im (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C.. Πραγματοποιήθηκε η ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού για λόγους σύγκρισης.

<u>Πίνακας 10</u> : Καταλυτικά Αποτελέσματα από το σύστημα MS@Im/Fe/PP₃. Συνθήκες: προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA,
2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 5.3mg PP₃ και διαφορετική ποσότητα MS@Im (0.9,1.8,5 και 9mg) στους 80°C. Πραγματοποιήθηκε η
ίδια καταλυτική αντίδραση χωρίς την προσθήκη σφουγγαριού για λόγους σύγκρισης.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP₃	9400	9	25646	3847	35
MS@Im(1.8mg)/Fe/PP₃	7165	9	18471	7388	85
MS@Im(9mg)/Fe/PP ₃	820	2	2237	1678	25
MS@Im(0.9mg)/Fe/PP ₃	4850	5	13232	4411	40
Fe/MS@Im(5mg)/PP ₃	3020	5	6929	3465	35

- Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι το σύστημα Fe/MS@Im/PP₃ χρησιμοποιώντας 1.8mg, είναι το αποδοτικότερο σύστημα αφού είναι αρκετά πιο γρήγορο (85ml/min), παράγοντας 7L σε 3.5h διασπώντας μόλις 9ml φορμικού οξέος. Καταναλώνοντας την ίδια ποσότητα φορμικού οξέος στην καταλυτική αντίδραση χωρίς την χρήση σφουγγαριού, παρατηρούμε ότι η ταχύτητα παραγωγής αερίων είναι αρκετά πιο μικρή (35ml/min) δίνοντας μόλις 3837h⁻¹, πράγμα που δηλώνει ότι η προσθήκη του MS@Im στο σύστημα Fe/PP₃ ενισχύει αρκετά την ταχύτητα παραγωγής αερίων.
- Επίσης, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνουμε την ποσότητα του σφουγγαριού αυτό λειτουργεί κατασταλτικά αφού όχι μόνο μειώνεται η ταχύτητα παραγωγής υδρογόνου αλλά σταματάει και η αντίδραση της κατάλυσης. Αυτό αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση του αζώτου που παρέχεται από το σφουγγάρι και που μπορεί να δρα ως υποκαταστάτης του Fe[#] με αποτέλεσμα αυτός να δεσμεύεται σχηματίζοντας σύμπλοκα με κορεσμένη σφαίρα ένταξης εκτοπίζοντας την PP₃ και το HCOO⁻ οδηγώντας σε καταστολή της καταλυτικής αντίδρασης. Συνεπώς, η κατάλληλη ποσότητα σφουγγαριού MS@Im που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για το καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃ είναι τα **1.8mg** καθώς μόνο έτσι λειτουργεί αποτελεσματικά η διάσπαση του φορμικού και έτσι παράγεται υψηλή παραγωγή αερίων.

Εύρεση βέλτιστων συνθηκών:

Προκειμένου να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες της καταλυτικής αντίδρασης ώστε να έχουμε τις καλύτερες αποδόσεις, δοκιμάστηκαν διάφορα καταλυτικά πειράματα με διαφορετική σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων, που σχηματικά παρατίθενται στην επόμενη σελίδα.



Γράφημα 4: Καταλυτική απόδοση του συστήματος MS@Im/Fe/PP3 σε διαφορετικές συνθήκες.

Συνθήκες αντίδρασης: Τα πειράματα διεξήχθησαν με συνεχόμενη προσθήκη 1ml FA κάθε 1200ml παραγόμενων αερίων. Σε κάθε καταλυτική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε η προσθήκη των αντιδραστηρίων έγινε με διαφορετική σειρά. **Fe-1**: Προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA (για 30min), 1.8mg MS@Im (για 15min) και έπειτα 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, και 5.3mg PP₃. **Fe-2**: Προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA (για 30min), 1.8mg MS@Im (για 15min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃. **Fe-3**: Προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15in), 1.8mg MS@Im (για 15min) και έπειτα 5.3mg PP₃, μετά από 120min αντίδρασης, το σφουγγάρι αφαιρέθηκε και προστέθηκε νέο σφουγγάρι (1.8mg). **Fe-4:** Προστέθηκαν 5ml PC, 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15in), 1.8mg MS@Im (για 15min) και έπειτα 5.3mg PP₃.

Fe-1:
$$PC+FA \xrightarrow{30\min} MS@Im(1.8mg) \xrightarrow{15\min} Fe+PP_3$$
Fe-2: $PC+FA \xrightarrow{30\min} MS@Im(1.8mg) \xrightarrow{15\min} Fe \xrightarrow{15\min} PP_3$ Fe-3: $PC+FA \xrightarrow{30\min} Fe \xrightarrow{15\min} MS@Im(1.8mg) \xrightarrow{15\min} PP_3$ Matrix and 120min kattaluons, to ophouyyapi apaupéonke kai nportéonke véo.Fe-4: $PC+FA \xrightarrow{30\min} Fe \xrightarrow{15\min} MS@Im(1.8mg) \xrightarrow{15\min} PP_3$

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP ₃	9400	9	25646	3847	35
Fe-1	8720	8	18116	5489	45
Fe-2	6850	7	17325	5775	65
Fe-3	4900	5	11186	4195	40
Fe-4	7165	9	18471	7388	85

Πίνακας 11: Καταλυτικά αποτελέσματα για τα καταλυτικά συστήματα του MS@lm. Συνθήκες: όμοιες με αυτές που παρατέθηκαν στη σελ.79.

Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι η προσθήκη σιδήρου πριν από το MS@Im (Fe-4), προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την προσθήκη του στο τέλος. Αυτό, πιθανόν να συμβαίνει γιατί όταν προστίθεται στην αρχή, ο σίδηρος αλληλεπιδρά καλύτερα με το φορμικό προς σχηματισμό συμπλόκου [Fe^{II}-φορμικού ανιόντος] με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πιο σταθερό σύμπλοκο. Από την άλλη όταν προστίθεται πρώτα το σφουγγάρι ίσως αυτό να ανταγωνίζεται με το φορμικό οξύ για τις θέσεις ένταξης του. Επομένως, βάσει της υψηλότερης απόδοσης και μεγαλύτερης ταχύτητας παραγωγής υδρογόνου του συστήματος Fe-4, είναι προτιμότερο ο σίδηρος να προστίθεται πριν από το σφουγγάρι.

3.3.1.2. Μετατροποποίηση του MS@Im με σίδηρο, MS@Im-Fe

- Πορεία Σύνθεσης
- Σε 20ml MeOH προστέθηκαν 68mg ιμιδαζολίου (1mmol) για ανάδευση στους 80°C μέχρι να διαλυθεί το ιμιδαζόλιο. Έπειτα, προστέθηκαν 0,18ml 3-χλωροπροπυλ-τριμεθόξυσιλάνιο (1mmol) για 24h υπό αναρροή.
- Στη συνέχεια, η θερμοκρασία μειώθηκε στους 40-50°C και προστέθηκαν 168.75mg Fe^{II} (0.5mmol) και η αντίδραση αφήνεται σε αναρροή για 2h.
- 3. Έπειτα, προστέθηκαν 120mg σφουγγαριού μελαμίνης μαζί με 5ml EtOH και αφήνεται σε αναρροή για 24h στους 40-50°C.
- 4. Τέλος, συλλέγονται τα τροποποιημένα σφουγγάρια και γίνεται 2 φορές έκπλυση τους με απαερωμένη MeOH και έπειτα ξήρανση στους 60°C για 24h.

Οι μοριακές αναλογίες της συγκεκριμένης σύνθεσης είναι: Im : Fe^{II} : σιλάνιο

1 : 0.5 : 1



Χαρακτηρισμός του MS@Im-Fe:

Σύμφωνα με το φάσμα IR **(σχήμα 16)** του τροποποιημένου σφουγγαριού μελαμίνης με ιμιδαζόλιο και σίδηρο, παρατηρούμε διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση και μετατόπιση των κορυφών στην περιοχή των 1000-1700cm⁻¹, όπου εκεί απορροφούν οι ομάδες του πυριτίου (σιλανόλη,σιλοξάνιο) και ιμιδαζολίου. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 1156cm⁻¹ που οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Si-OH μετατοπίζεται στα 1110cm⁻¹ στο υλικό MS@Im-Fe, όπως συμβαίνει και στην κορυφή στα 1008cm⁻¹ που οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Si-OS i η οποία μετατοπίζεται στα 982cm⁻¹. Συνεπώς, η ένταξη του σιδήρου στο υλικό MS@Im προκαλεί διαφοροποιήσεις στο χημικό περιβάλλον των δεσμών Si-OH και Si-OS i κάτι που είναι ορατό και στο φάσμα FTIR μέσω των μετατοπίσεων των κορυφών. Ακόμα, η εμφάνιση μιας μικρής κορυφής στα 500cm⁻¹ μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό της δόνησης τάσης του δεσμού **Fe-N,** όπου εκεί ως συνήθως απορροφούν οι δεσμοί των μετάλλων με αμέταλλα [157].

Στο **σχήμα 17**, βλέπουμε τη θερμική ανάλυση του MS@Im και του MS@Im-Fe για σύγκριση. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στη περιοχή θερμοκρασιών 20-700°C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης τη θερμοκρασίας ήταν 5°C/min. Σύμφωνα με το TG -DTA του MS@Im-Fe, το ιμιδαζόλιο αποσυντίθεται από το σφουγγάρι και παρέχει μια εξώθερμη κορυφή στους 380°C και επίσης παρατηρείται μια μεγάλη εξώθερμη κορυφή γύρω στους 550°C όπου αποδομείται το σφουγγάρι και ο σίδηρος μετά σχηματίζεται προς Fe₂O₃. Η φόρτιση του πάνω στο σφουγγάρι είναι 30% που αντιστοιχεί σε **2.7mmol/gr υλικού**.

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM του MS@Im-Fe **(σχήμα 18)**, παρατηρούμε διαφοροποίηση στη μορφολογία του σφουγγαριού αφού φαίνεται ξεκάθαρα η ένταξη του σιδήρου στο σφουγγάρι, ωστόσο, διατηρείται η τρισδιάστατη πορώδης δομή του. Επίσης, με βάση το φάσμα EDS, βλέπουμε την ανίχνευση του μετάλλου του σιδήρου το οποίο καταλαμβάνει το 15% της συγκέντρωσης του υλικού και έτσι φαίνεται η αποτελεσματική τροποποίηση του σφουγγαριού MS@Im με τον σίδηρο.



Σχήμα 16: Φάσμα FTIR των MS@Im και MS@Im-Fe.



Σχήμα 17: Θερμική Ανάλυση των MS@Im και MS@Im-Fe.



Σχήμα 18: Εικόνες SEM και φάσμα EDS του MS@Im-Fe.

Καταλυτική αξιολόγηση του MS@Im-Fe/PP₃:

Η πορεία της καταλυτικής διάσπασης του FA προς παραγωγή υδρογόνου ήταν:

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml φορμικού οξέος (FA) και το αφήνω στους 80°C για 30min.
- Στη συνέχεια, προσθέτω 1.8mg MS@Im-Fe και μετά από 30min προσθέτω 5.03mg PP₃ (7.5µmol).
- Τέλος, μετά την κατάλυση, το σφουγγάρι συλλέχθηκε και φυγοκεντρήθηκε σε απαερωμένο PC.



Γράφημα 5: Καταλυτική απόδοση του συστήματος MS@Im-Fe/PP₃ σε σύγκριση με το σύστημα MS@Im/Fe/PP₃. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min) μετά 1.8mg MS@Im-Fe (30min) και τέλος 5.03mg PP₃.

✓ Όπως φαίνεται στο πιο πάνω γράφημα, η καταλυτική απόδοση του συστήματος MS@Im-Fe/PP₃ είναι αρκετά μειωμένη σε σύγκριση με το σύστημα MS@Im/Fe/PP₃ και συγκεκριμένα έδωσε τιμές TONs και TOFs μόλις 7006 και 2212,4 h⁻¹ αντίστοιχα, με ταχύτητα 27ml/min σε σχέση με το MS@Im/Fe/PP₃ που έδωσε τιμές TONs και TOFs 18471 και 7388h⁻¹, αντίστοιχα, με ταχύτητα 85ml/min. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες όπως για παράδειγμα: 1) όταν το σύμπλοκο σχηματίζεται πριν την κατάλυση να μπλοκάρονται οι θέσεις ένταξης του σιδήρου και λόγω στερικής παρεμπόδισης περιορίζεται η αλληλεπίδρασή του με το φορμικό οξύ και την PP₃, 2) οι συνθήκες σχηματισμού του συμπλόκου in situ (θερμοκρασία, διαλύτης) είναι ευνοϊκές για τον σχηματισμό ενός δραστικού συμπλόκου και διαφέρουν από τις συνθήκες σύνθεσης του προ-σχηματισμένου συμπλόκου που πιθανόν να οδηγεί σε μια λιγότερη δραστική δομή.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, μετά το πέρας της κατάλυσης, το σφουγγάρι συλλέχθηκε και πάρθηκαν εικόνες SEM καθώς και ανάλυση στοιχείων μέσω φάσματος EDS. Όπως φαίνεται στο **σχήμα 19**, ο σίδηρος αποσυμπλέχθηκε πλήρως από το σφουγγάρι και δεν ανιχνεύθηκε καθόλου στην ανάλυση EDS, ενώ φαίνεται ξεκάθαρα το Si που προέρχεται από την τροποποίηση του σφουγγαριού μέσω της sol-gel μεθόδου.



Σχήμα 19: Εικόνες SEM, Α) MS@Im-Fe πριν τη κατάλυση και Β) MS@Im-Fe μετά την κατάλυση. Γ) φάσμα EDS του MS@Im-Fe μετά την κατάλυση.

3.3.1.3. Τροποποίηση του σφουγγαριού με τον υποκαταστάτη 2 (διφαινυλοφωσφινο)αιθυλ- τριμεθοξυ- σιλάνιο, MS@PrPPh₂

Πορεία Σύνθεσης

- Σε μια σφαιρική φιάλη των 100ml, προσθέτω 50ml MeOH και 0.5ml 2-(διφαίνυλοφώσφινο)αίθυλ τριμεθόξυ σιλάνιο (1.4mmol) στους 80°C και τα αφήνω υπό αναρροή για 24h.
- 2. Στη συνέχεια, προσθέτω 120mg MS washed και 5ml EtOH και παραμένουν για 24h.
- 3. Τέλος, κάνω έκπλυση με MeOH επί 2 φορές και ξήρανση υπό ρεύμα αργού.



Ο υποκαταστάτης 2-(διφαινυλοφωσφινο)αιθυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο (PrPPh₂), περιέχει 2 λειτουργικές ομάδες, μια φωσφινο-ομάδα (PPh₂) και μια τριμεθοξυσιλάνιο (Si(OCH₃)₃. Η ακινητοποίηση του στο σφουγγάρι μελαμίνης γίνεται στην επιφάνεια του σφουγγαριού μέσω των ομάδων σιλανόλης (-SiOH) και έτσι μένουν ελεύθερες οι ομάδες της φωσφίνης ώστε να μπορέσουν να αλληλεπιδράσουν στην κατάλυση.

> Χαρακτηρισμός

Το φάσμα FTIR **(σχήμα 20)** του υλικού MS@PrPPh₂, δεν διαφοροποιείται κατά πολύ από το φάσμα του σφουγγαριού μελαμίνης το οποίο δεν έχει υποστεί κάποια τροποποίηση, παρά μόνο μετά στην περιοχή των 800cm⁻¹ όπου εμφανίζονται δύο κορυφές στα 780cm⁻¹ και 670cm⁻¹, όπου ίσως οφείλονται στην δόνηση των δεσμών Si-C και P-C που είναι χαρακτηριστικές για τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη.

Στο **σχήμα 21**, βλέπουμε τη θερμική ανάλυση του MS@PrPPh₂ και το θερμογράφημα του MS washed για άμεση σύγκριση. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στη περιοχή θερμοκρασιών 20-700°C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης τη θερμοκρασίας ήταν 5°C/min. Στους 100-150°C παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή όπου εκεί γίνεται η εξαέρωση ομάδων με μικρά μοριακά βάρη, ενώ στους 150-500°C διασπάται η επιφανειακή λειτουργική ομάδα της τροποποίησης δίνοντας μια ισχυρή εξώθερμη κορυφή. Πάνω από τους 500°C διασπάται όλη η δομή του σφουγγαριού και παρατηρείται μια μεγάλη εξώθερμη κορυφή. Η φόρτιση του υποκαταστάτη πάνω στο σφουγγάρι είναι 29% που αντιστοιχεί σε **0.9mmol/gr υλικού.**

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM του **σχήματος 22**, παρατηρούμε ότι η τροποποίηση του σφουγγαριού με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη δεν προκάλεσε κάποια αλλαγή στη μορφολογία του σφουγγαριού αφού η επιφάνειά του παραμένει λεία και διατήρησε την τρισδιάστατη πορώδη δομή του. Παρόλα αυτά, με βάση την ανάλυση των στοιχείων EDS, παρατηρούμε την ανίχνευση νέων στοιχείων όπως φώσφορο και πυρίτιο που, αν και σε μικρή συγκέντρωση, μας επιβεβαιώνουν την επιτυχή τροποποίηση του σφουγγαριού με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη.



Σχήμα 20: Φάσμα FTIR του υλικού MS@PrPPh₂ σε σύγκριση με το υλικό MS washed.



Σχήμα 21: Θερμική ανάλυση των MS@PrPPh₂ και MS washed.



Σχήμα 22: Εικόνες SEM και φάσμα EDS του MS@PrPPh_2.

Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος MS@PrPPh₂/Fe/PP₃

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml φορμικού οξέος (FA) στους 80°C για 30min.
- Στη συνέχεια, προσθέτω 2.5mg (7.5µmol) Fe(BF₄)₂.6H₂O για 1/2h υπό ανάδευση και έπειτα προστέθηκαν 1.8mg (7.5µmol) MS@PrPPh₂ και αφήνεται επιπλέον υπό ανάδευση για 1/2h
- 3. Τέλος, προσθέτω 5.3mg PP₃ (7.5μmol) και ξεκινάει αμέσως η παραγωγή υδρογόνου.

Το εν λόγω σύστημα παρουσίασε υψηλή απόδοση παραγωγής αερίων με 70ml/min και είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή σχεδόν 6L αερίων καταναλώνοντας 8ml φορμικού οξέος σε 200min (γράφημα 6) δίνοντας τιμές TOFs και TONs 15606 και 5780h⁻¹, αντίστοιχα. Σκοπός της τροποποίησης του σφουγγαριού με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη ήταν η απουσία προσθήκης PP₃ στην κατάλυση. Ωστόσο, χωρίς την προσθήκη της PP₃ ήταν αδύνατη η διάσπαση του φορμικού οξέος και επομένως η παραγωγή υδρογόνου.



Γράφημα 6: Καταλυτική απόδοση του συστήματος MS@PrPPh₂/Fe/PP₃ και του MS washed/Fe/PP₃. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 30min), μετά 1.8mg MS@PrPPh₂ ή 1.8mg MS washed (30min) και τέλος 5.03mg PP₃.



Γράφημα 7: Ραβδόγραμμα TONs και TOFs όλων των καταλυτικών συστημάτων με σφουγγάρι μελαμίνης. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 30min), μετά 1.8mg σφουγγαριού και τέλος 5.03mg PP₃.

Σύμφωνα με το γράφημα 7, παρατηρούμε ότι το καλύτερο και αποδοτικότερο καταλυτικό σύστημα για τη διάσπαση του φορμικού οξέος μέχρι στιγμής είναι το MS@Im/Fe/PP₃, όπου το σφουγγάρι μελαμίνης υπόκειται σε μια πολύ απλή τροποποίηση με το ιμιδαζόλιο σαν λειτουργική ομάδα και το ενεργό σύμπλοκο σχηματίζεται in situ στην καταλυτική αντίδραση. Σε συνδυασμό επίσης με το γεγονός ότι χρησιμοποιείται μόλις 1.8mg του σφουγγαριού, το καθιστά ένα πολύ αποτελεσματικό και γρήγορο καταλυτικό σύστημα. Ακόμα, τροποποιώντας το σφουγγάρι με το ιμιδαζόλιο, αποκτά ανθεκτικότητα και σταθερότητα σε σχέση με το μη τροποποιημένο σφουγγάρι, με αποτέλεσμα να είναι ικανό να διασπά το φορμικό οξύ για σχεδόν 4 ώρες.

3.3.2. Σφουγγάρι Πολυουρεθάνης

3.3.2.1. Τροποποίηση του σφουγγαριού με υποκαταστάτη ιμιδαζολίου, PUS@Im

Αντιδραστήρια και πορεία σύνθεσης:

Πίνακας 12: Αντιδραστήρια για τη σύνθεση του PUS@Im.

Αντιδραστήρια / Υλικά	Χημικός Τύπος	Καθαρότητα
Σφουγγάρι Πολυουρεθάνης		
Μεθανόλη	CH₃OH	99.8%
Αιθανόλη	CH ₂ CH ₂ OH	99.8%
Ιμιδαζόλιο	$C_3H_4N_2$	99%
3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	98%

- Σε 50ml MeOH προστέθηκαν 206,8mg ιμιδαζολίου (3mmol) για ανάδευση στους 80°C μέχρι να διαλυθεί το ιμιδαζόλιο. Έπειτα, προστέθηκαν 0,460ml 3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (2.5mmol) για 24h υπό αναρροή.
- Στη συνέχεια, προστέθηκαν 120mg PUS washed και 5ml EtOH και παρέμειναν υπό αναρροή για 24h.
- Τέλος, συλλέγονται τα τροποποιημένα PUS@Im και γίνεται έκπλυση με MeOH επί 2 φορές και ξήρανση για 24h στους 60°C και 1h υπό κενό.

<u>1^η αντίδραση:</u> Αντίδραση σύζευξης



Χαρακτηρισμός

Στο **σχήμα 23** παρουσιάζεται το φάσμα FTIR του PUS@Im σε σύγκριση με το φάσμα του PUS washed. Στην περιοχή 1000-1700cm⁻¹ περίπου, παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις στις απορροφήσεις των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, στα 1068cm⁻¹ παρατηρείται μια κορυφή που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση του δεσμού Si-O-C καθώς και η δόνηση στα 1132cm⁻¹ αποδίδεται στον δεσμό Si-OH. Ισχυρή κορυφή εντοπίζεται στα 1630cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=N και στα 1547cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C του αρωματικού δακτυλίου του ιμιδαζολίου. [158].

Σύμφωνα με τα θερμογραφήματα των PUS washed και PUS@Im (**σχήμα 24**), παρατηρούμε ότι έχουν παρόμοια προφίλ. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι και στα 2 υλικά η αποσύνθεση του σφουγγαριού πραγματοποιείται στη περιοχή θερμοκρασιών 300-450°C όπου αρχικά γίνεται ο αποπολυμερισμός του σφουγγαριού και στη συνεχεία αποδομούνται οι ισοκυανικές ομάδες και οι πολυόλες. Η φόρτιση του ιμιδαζολίου πάνω στο σφουγγάρι είναι 70% που αντιστοιχεί σε **6.3mmol/gr υλικού.**



Σχήμα 23: Φάσμα FTIR των υλικών PUS@Im και PUS washed.



Σχήμα 24: Θερμογραφήματα των υλικών PUS washed και PUS@Im.



Σχήμα 25: Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση (φάσμα EDS) του υλικού PUS@Im.

Σύμφωνα με τις εικόνες SEM του PUS@Im (**σχήμα 25**), παρατηρούμε ότι η πορώδης δομή του σφουγγαριού παραμένει η ίδια γεγονός που επιβεβαιώνει ότι με την τροποποίηση δεν καταστράφηκε η μορφολογία του σφουγγαριού, ωστόσο, η τρισδιάστατη δομή του έγινε πιο τραχιά. Επίσης, σύμφωνα με το φάσμα EDS και την στοιχειακή ανάλυση, παρατηρούμε ότι με την ένταξη του υποκαταστάτη του ιμιδαζολίου στο σφουγγάρι, η συγκέντρωση του αζώτου αυξήθηκε από 19.7% σε 26.2% υποδηλώνοντας την παρουσία του ιμιδαζολίου.

Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος PUS@Im/Fe²⁺/PP₃

Συνθήκες αντίδρασης:

Για την καταλυτική παραγωγή H₂ από το σύστημα PUS@Im/Fe²⁺/PP₃ πραγματοποιήθηκε η ίδια πειραματική πορεία με τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα, δηλαδή: σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 5ml PC και 2ml FA για 30min στους 80°C υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O για 15λεπτά και 1.8mg PUS@Im για περαιτέρω ανάδευση για 1/2h. Τέλος, προστέθηκαν 5.3mg PP₃ σημείο το οποίο ξεκινάει η καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος. Οι μετρήσεις του παραγόμενου αερίου γίνονταν κάθε 10 λεπτά και η κατάλυση έγινε με συνεχόμενη προσθήκη 1ml φορμικού οξέος μετά από κάθε απελευθέρωση 1200ml αεριών.



Γράφημα 8: Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος PUS@Im/Fe/PP₃ (1.8mg PUS@Im) συγκριτικά με τα συστήματα PUS washed/Fe/PP₃ (1.8mg PUS washed) και Fe/PP₃. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 30min), μετά 1.8mg σφουγγαριού και τέλος 5.03mg PP₃ στους 80°C.

Πίνακας 13: Καταλυτικά αποτελέσματα των συστημάτων PUS@Im/Fe/PP₃ (1.8mg PUS@Im), PUS washed/Fe/PP₃ (1.8mg PUS washed) και Fe/PP₃. Συνθήκες : 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 30min), μετά 1.8mg σφουγγαριού και τέλος 5.03mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP ₃	9400	9	25646	3847	35
PUS washed/Fe/PP $_3$	10180	10	27774	5555	48
PUS@Im/Fe/PP ₃	4460	5	10941	3647	35

✓ Σύμφωνα με τα πιο πάνω καταλυτικά αποτελέσματα παρατηρούμε ότι με την τροποποίηση του σφουγγαριού με τον υποκαταστάτη του ιμιδαζολίου μειώνεται η καταλυτική απόδοση και η ταχύτητα διάσπασης του FA. Αυτό πιθανά υποδηλώνει ότι : α) ο ενεργός καταλύτης [Im-Fe^{II}-PP₃] στην επιφάνεια του PUS είναι λιγότερο δραστικός απ' ότι ο ομογενής καταλύτης [Fe^{II}-PP₃],
β) η υψηλότερη δραστικότητα του [FeII-PP3] παρουσία PUS washed πρέπει να σχετίζεται με τις βασικές θέσεις του σφουγγαριού που συμβάλλουν στην αποπρωτονίωση του FA.

3.3.3. Μελέτη Δυναμικού διαλύματος (E_h)

Στο πλαίσιο της μελέτης της καταλυτικής αντίδρασης και την επίδραση που έχει κάθε συνιστώσα στο δυναμικό του διαλύματος, έγινε χαρτογράφηση του δυναμικού Εh διαλύματος, και τα αποτελέσματα διαφορετικών καταλυτικών συστημάτων δίνονται στο παρακάτω γράφημα (**γράφημα 9**). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και αναλογίες ίσες με εκείνες μιας κανονικής καταλυτικής αντίδρασης. Η μέτρηση του δυναμικού έγινε σε κάθε στάδιο της αντίδρασης, δηλαδή μετά από κάθε προσθήκης κάποιου αντιδραστηρίου καθώς επίσης και ανά 10 λεπτά από τη στιγμή που αρχίζει η παραγωγή υδρογόνου για μια ώρα αντίδρασης.



Γράφημα 9 : Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος των καταλυτικών συστημάτων.

- ✓ Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι γενικά το ανθρακικό προπυλένιο με το FA δημιουργούν ένα οξειδωτικό περιβάλλον το οποίο με την προσθήκη σιδήρου διατηρείται αρκετά οξειδωτικό όπως επίσης και με την προσθήκη του σφουγγαριού, αν και λόγω του ελαφρού βασικού χαρακτήρα των σφουγγαριών παρατηρούμε μια μείωση στη τιμή του δυναμικού.
- ✓ Επίσης παρατηρούμε ότι με την προσθήκη της φωσφίνης-PP₃, αυτόματα μειώνεται η τιμή του δυναμικού σε αρνητικές τιμές, με αποτέλεσμα να φαίνεται ξεκάθαρα ο ρόλος της ο οποίος είναι να προσδίδει βασικό χαρακτήρα και να καθιστά το περιβάλλον αναγωγικό με αποτέλεσμα να ξεκινά η αντίδραση [159]. Στο σύστημα όπου ο σίδηρος προστέθηκε μετά την προσθήκη του σφουγγαριού (MS@Im), παρατηρήθηκε πάλι κάποια μείωση στη τιμή του δυναμικού που με την προσθήκη του σιδήρου μειώθηκε περαιτέρω κατά 136mV.

3.3.4. Σύγκριση των καταλυτικών επιδόσεων των τροποποιημένων σφουγγαριών στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τροποποιημένων σφουγγαριών μελαμίνης και πολυουρεθάνης στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP3, παρατηρούμε γενικά ότι η τροποποίηση λειτουργεί διαφορετικά για το κάθε σφουγγάρι. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το σύστημα MS@Im-Fe/PP₃ παρουσίασε πολύ χαμηλή καταλυτική απόδοση, σημειώνοντας τιμές TONs και TOFs 7006 και 2212h⁻¹, αντίστοιχα, με ταχύτητα 27ml/min. Η μειωμένη δραστικότητα του εν λόγω συστήματος μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι σχηματίστηκε πριν τη κατάλυση με αποτέλεσμα οι συνθήκες σχηματισμού του συμπλόκου να μην είναι ευνοϊκές για τη δημιουργία μιας δραστικής δομής καθώς επίσης, οι θέσεις ένταξης του σιδήρου να μπλοκάρονται και να δυσκολεύεται η αλληλεπίδρασή του με το φορμικό οξύ και την PP₃. Συνεχίζοντας, παρατηρούμε ότι τα συστήματα MS@Im/Fe/PP₃ και PUS@Im/Fe/PP₃ λειτουργούν αρκετά διαφορετικά, αφού βλέπουμε ότι στη πρώτη περίπτωση το τροποποιημένο υλικό MS@Im ενισχύει αρκετά την καταλυτική παραγωγή H₂ δίνοντας τιμές TONs και TOFs στα 18471 και 7388h⁻¹με ταχύτητα 85ml/min ενώ αντίθετα, η τροποποίηση του PUS με ιμιδαζόλιο λειτουργεί κατασταλτικά στην απόδοση της κατάλυσης με αποτέλεσμα το σύστημα PUS@Im/Fe/PP3 να παρουσιάζει τιμές TONs και TOFs στα 10941και 3647h⁻¹ με ταχύτητα μόλις 35ml/min. Όσον αφορά τα συστήματα MS washed/Fe/PP₃ και PUS washed/Fe/PP₃ παρατηρούμε ότι και τα 2 ενισχύουν αποτελεσματικά τη διάσπαση του φορμικού οξέος και μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι τα σφουγγάρια, τροποποιημένα ή μη, ενισχύουν την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA λόγω της μερικής αποπρωτονίωσης του, διευκολύνοντας το σχηματισμό του συμπλόκου [Fe[#]-OOCH] σιδήρου-φορμικού ανιόντος.

3.4. <u>Μελέτη της συνεργιστικής δράσης των σφουγγαριών στην</u> αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος στο καταλυτικό σύστημα <u>Fe/PP₃</u>

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πιο πάνω καταλυτικών συστημάτων που μελετήσαμε, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα σφουγγάρια έχουν ρόλο προσθέτου, που λόγω της μικρής ποσότητας τους, θα μπορούν να χαρακτηρισθούν και συγκαταλύτες σε ένα μεταλλικό σύστημα Fe/PP₃. Λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας τους, της πορώδους δομής και των κατάλληλων δραστικών ομάδων που έχουν όπως αμινο- και υδροξυλ-ομάδες (δέκτες πρωτονίων), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά για αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος ώστε να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω σε ένα καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃ για παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 26: Μοριακή απεικόνιση του συμπλόκου Fe²⁺/PP₃/⁻OOCH.

3.4.1. Εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την αποτελεσματικότερη αποπρωτονίωση του FA από τα σφουγγάρια

Σε αυτό το σημείο, διεξήχθησαν αρκετά πειράματα προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα σφουγγάρια ως υλικά ικανά να αποπρωτονιώνουν το μυρμηκικό οξύ.

Αποπρωτονίωση/Κατεργασία του FA ex situ με χρήση των σφουγγαριών όσο διαρκεί η κατάλυση

Διαδικασία αποπρωτονίωσης FA

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθενται 10ml μυρμηκικού οξέος και ορισμένη ποσότητα σφουγγαριού (τροποποιημένο ή μη).
- Αφήνονται για ανάδευση χωρίς θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης.
- Το κατεργασμένο πλέον μυρμηκικό οξύ προστίθεται στην αρχή της καταλυτικής αντίδρασης (2ml) και κάθε φορά που χρειάζεται νέα ποσότητα μυρμηκικού οξέος, δηλαδή αφού παραχθούν 1200ml αερίων, προστίθεται 1ml κατεργασμένο μυρμηκικό οξύ.

Διαδικασία καταλυτικής αντίδρασης για το σύστημα Fe/PP3

- Σε μια σφαιρική φιάλη προστίθενται 5ml ανθρακικού προπυλενίου (PC) και 2ml κατεργασμένου μυρμηκικού οξέος και αφήνονται για ανάδευση στους 80°C για μισή ώρα.
- Στην συνέχεια, προστίθεται 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5µmol) και αφήνονται για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- Τέλος, προστίθενται 5.3mg PP₃ (7.5µmol), το διάλυμα αποκτά ένα έντονο μωβ χρώμα και ξεκινάει η παραγωγή αεριών.
- Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου μυρμηκικού οξέος μέσω σφουγγαριών.

Για την κατεργασία του μυρμηκικού οξέος (10ml) χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποσότητες σφουγγαριών ώστε να βρεθεί η βέλτιστη. Στα γραφήματα 10 και 11 όπως επίσης και στους πίνακες 13 και 14 παρουσιάζονται οι καταλυτικές αποδόσεις του συστήματος Fe/PP₃με κατεργασμένο FA από MS washed, MS@Im και PUS washed και για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα χωρίς την χρήση κατεργασμένου FA.



Γράφημα 10: Καταλυτική παραγωγή H₂ από το σύστημα Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από MS washed και MS@Im διαφορετικών ποσοτήτων. Συνθήκες: 2ml κατεργασμένο FA και 5ml PC (για 30min), 2.5mg $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Πίνακας 14: Καταλυτικές αποδόσεις από το σύστημα Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από MS washed και MS@Im διαφορετικών ποσοτήτων. Συνθήκες: 2ml κατεργασμένο FA και 5ml PC (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP₃ (ακατέργ. FA)	9400	9	25646	3847	35
Fe/PP₃ (FA κατεργ.από MS@Im 1.8mg)	5160	6	12414	7448	70
Fe/PP₃ (FA κατεργ.από MS@Im 10mg)	5350	6	13369	5013	45
Fe/PP ₃ (FA κατεργ.από MS washed 10mg)	4680	6	11049	4093	40



Γράφημα 11: Καταλυτική παραγωγή H₂ από το σύστημα Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από PUS washed διαφορετικών ποσοτήτων. Συνθήκες: 2ml κατεργασμένο FA και 5ml PC (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Πίνακας 15: Καταλυτικές αποδόσεις από το σύστημα Fe/PP₃με χρήση κατεργασμένου FA από PUS washed διαφορετικών ποσοτήτων. Συνθήκες: 2ml κατεργασμένο FA και 5ml PC (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP₃ (ακατέργ. FA)	9400	9	25646	3847	35
Fe/PP₃ (FA κατεργ.από PUS washed 10mg)	10200	8	27283	10105	105
Fe/PP ₃ (FA κατεργ.από PUS washed 50mg)	6600	5	15552	5759	50



Γράφημα 12: Ραβδόγραμμα TONs&TOFs του συστήματος Fe/PP₃ με κατεργασμένο FA από σφουγγάρια. Συνθήκες: 2ml κατεργασμένο FA και 5ml PC (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min) και τέλος 5.3mg PP₃. Εμπεριέχονται και οι μετρήσεις του συστήματος Fe^{II}/PP₃ χωρίς την χρήση κατεργασμένου FA.

- ✓ Γενικά, παρατηρούμε ότι το καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃ λειτουργεί ταχύτερα με κατεργασμένο μυρμηκικό οξύ παρά ακατέργαστο. Δηλαδή, όλα τα σφουγγάρια έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην κατεργασία του FA γιατί με αυτό τον τρόπο επιταχύνθηκε η αντίδραση της κατάλυσης και παράχθηκαν αρκετά λίτρα αερίων σε σύντομο χρονικό διάστημα, σε σύγκριση με τη χρήση ακατέργαστου FA.
- Ωστόσο, αν και τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν από τα σφουγγάρια MS@Im(1.8mg) και PUS washed(10mg), δεν ήταν αξιόπιστα για να συνεχίσουν την διαδικασία αποπρωτονίωσης για αρκετή ώρα και για αυτό μετά το πέρας συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, η καταλυτική αντίδραση σταμάτησε. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του MS@Im ήταν αρκετή μικρή για να μπορέσει να αποπρωτονιώσει 10ml FA, καθώς επίσης το σφουγγάρι μετά από 2 ώρες στο φορμικό καταστράφηκε.
- Αντίστοιχα, το σφουγγάρι πολυουρεθάνης σημείωσε μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης (105ml/min), ωστόσο, και αυτό καταστράφηκε μετά από 2 ώρες σε μυρμηκικό οξύ, όπως ακριβώς συνέβη και στην περίπτωση των 50mg PUS washed. Ενώ, όταν αυξήθηκε η ποσότητα του MS@Im στα 10mg, αυτό ήταν ικανό να διασπά το μυρμηκικό χωρίς να αλλοιωθεί η δομή του. Συνεπώς, σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, προέκυψε η ανάγκη εύρεσης νέων συνθηκών κατεργασίας του μυρμηκικού οξέος ώστε να επιτευχθεί η προστασία του σφουγγαριού αλλά ταυτόχρονα και η αποτελεσματική κατεργασία του FA.

Αποπρωτονίωση του FA με χρήση των σφουγγαριών σε παρτίδες

Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, γίνεται επιτακτική ανάγκη η εύρεση νέας μεθόδου κατεργασίας του μυρμηκικού οξέος από τα σφουγγάρια. Σκοπός είναι η προστασία της δομής του σφουγγαριού παρουσία του οξέος αλλά και η αποτελεσματική αποπρωτονίωση του FA. Για αυτό το λόγο, η λύση στο πιο πάνω πρόβλημα είναι η αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος από σφουγγάρια σε παρτίδες. Δηλαδή:

Διαδικασία αποπρωτονίωσης

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθενται 4ml μυρμηκικού οξέος και 20mg σφουγγαριού (τροποποιημένο ή μη).
- 2. Αφήνονται για ανάδευση χωρίς θερμοκρασία για 20 λεπτά.
- Το κατεργασμένο πλέον μυρμηκικό οξύ προστίθεται στην αρχή της καταλυτικής αντίδρασης (2ml).
- 4. Για κάθε φορά που χρειάζεται νέα ποσότητα μυρμηκικού οξέος, δηλαδή αφού ελευθερωθούν 1200ml αερίων προστίθεται 1ml κατεργασμένου FA, γίνεται η ίδια διαδικασία με πιο πάνω με τη διάφορά ότι στο ποτήρι ζέσεως προστίθενται 2ml FA και 10mg από το σφουγγάρι και αναδεύονται για 20 λεπτά, δηλαδή πραγματοποιείται η άνωθεν διαδικασία με λιγότερες ποσότητες αντιδραστηρίων.

Διαδικασία καταλυτικής αντίδρασης για το σύστημα Fe/PP3

- 1. Σε μια σφαιρική φιάλη προστίθενται 5ml ανθρακικού προπυλενίου (PC) και 2ml κατεργασμένου μυρμηκικού οξέος και αφήνονται για ανάδευση στους 80°C για μισή ώρα.
- Στην συνέχεια, προστίθεται 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5µmol) κι 'αφήνονται για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- Τέλος, προστίθενται 5.3mg PP₃ (7.5µmol), το διάλυμα αποκτά ένα έντονο μωβ χρώμα και ξεκινάει η παραγωγή αεριών.



Σχήμα 27: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας αποπρωτονίωσης του FA από τα σφουγγάρια σε παρτίδες.

Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος Fe/PP₃ από κατεργασμένο μυρμηκικό οξύ μέσω σφουγγαριών σε παρτίδες.

Πίνακας 16: Καταλυτικές αποδόσεις από το σύστημα Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από MS washed, MS@Im και PUS washed σε παρτίδες. Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένο FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min) και τέλος 5.3mg PP₃. Για κάθε νέα προσθήκη 1ml προκατεργασμένου FA η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται στην σελ.101.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
Fe/PP₃ (ακατέργ. FA)	9400	9	25646	3847	35
Fe/PP₃ (FA κατεργ.από MS@lm)	9420	9	24037	5114	65
Fe/PP ₃ (FA κατεργ.από MS washed)	3470	4	7421	4365	37
Fe/PP ₃ (FA κατεργ.από PUS washed)	6800	6	16369	5457	60





Χαρακτηρισμός των σφουγγαριών πριν και μετά την κατεργασία του FA



Σχήμα 28: FTIR φάσματα αριστερά του MS washed και δεξιά του MS@Im πριν και μετά από την κατεργασία με FA.

- ✓ Γενικά παρατηρούμε ότι στα πιο πάνω φάσματα δεν ανιχνεύονται νέες κορυφές αλλά αντιθέτως, οι ήδη υπάρχουσες κορυφές υπέστησαν αλλαγές όσον αφορά την ένταση και τη μετατόπιση τους. Αυτό εντοπίζεται κυρίως σε κορυφές που αποδίδονται στους δεσμούς N-H και C-N και συγκεκριμένα όσον αφορά το φάσμα FTIR του MS washed, παρατηρούμε ότι οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C=N και C-N που εντοπίζονται στα 1649cm⁻¹,1454cm⁻¹ και 1296cm⁻¹ μετατοπίστηκαν σε 1629cm⁻¹,1475cm⁻¹ και 1321cm⁻¹, αντίστοιχα.
- ✓ Στην περίπτωση του φάσματος MS@Im, παρατηρούμε ότι οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις C=N, Si-OH και Si-O-Si και εντοπίζονται στα 1705cm⁻¹,1156cm⁻¹ και 1008cm⁻¹ μετατοπίστηκαν σε 1616cm⁻¹, 1324cm⁻¹ και 1113cm⁻¹, αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πρωτονίωση θέσεων του σφουγγαριού μελαμίνης, αλλάζοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή του μορίου και επηρεάζοντας τελικά την ένταση των κορυφών.
- Επίσης, το μυρμηκικό οξύ πιθανόν διασπά ενδομοριακούς δεσμούς Η στο σφουγγάρι και για αυτό έχουμε επίσης μετατόπιση κορυφών. Ακόμα, η επαφή του σφουγγαριού με το μυρμηκικό οξύ προκαλεί αλλαγές στην μορφολογία του προς σταδιακή αποδόμησή του κατόπιν συνεχόμενης αλληλεπίδρασής του.
- Γενικά, η διαδικασία κατεργασίας του φορμικού με τα σφουγγάρια όταν γίνεται ελεγχόμενα μπορεί να συμβάλλει με επιτυχία στη μερική αποπρωτονίωση του φορμικού οξέος, όπως θα παρουσιαστεί πιο κάτω.
3.4.2. Ογκομέτρηση μυρμηκικού οξέος με ΝαΟΗ

Προκειμένου να διαπιστώσουμε και να αποδείξουμε αν πράγματι η κατεργασία του μυρμηκικού οξέος με τα σφουγγάρια προκαλεί αποπρωτονίωση και σχηματισμό του φορμικού ανιόντος, πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση του κατεργασμένου αλλά και του ακατέργαστου FA με χρήση NaOH 1Μ. Στο **γράφημα 14**, παρουσιάζεται η καμπύλη τιτλοδότησης του μυρμηκικού οξέος μετά από διαφορετικές κατεργασίες και παρουσιάζεται ο όγκος της βάσης που απαιτείται κάθε φορά για την εξουδετέρωσή του.



Γράφημα 14: Καμπύλη τιτλοδότησης pH προς V_{NaOH}. Παρουσιάζονται οι όγκοι NaOH που χρειάζονται για την εξουδετέρωση ίδιων όγκων FA ακατέργαστου και κατεργασμένου, από MS washed και MS@Im.



HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H₂O

Σχήμα 28: Στα αριστερά φαίνεται η διαδικασία απομάκρυνσης του πρωτονίου του FA από το ιμιδαζόλιο που βρίσκεται στο σφουγγάρι μελαμίνης και στα δεξιά φαίνεται η αντίδραση εξουδετέρωσης του εναπομείναντος FA από το NaOH.

Για την τιτλοδότηση του μυρμηκικού οξέος παρασκευάστηκε διάλυμα 1M NaOH (τιτλοδότης) και το μυρμηκικό οξύ υπέστη κατεργασία με τα σφουγγάρια, δηλαδή, 4ml FA αναδεύτηκαν μαζί με 20mg σφουγγαριού (είτε MS washed είτε MS@Im) για 20 λεπτά και από αυτά, τα 2ml FA ογκομετρήθηκαν με το NaOH με παράλληλη μέτρηση του pH με πεχάμετρο. Όταν η τιμή του pH έφτασε το 7 και παράλληλα το χρώμα του διαλύματος από άχρωμο μετατράπηκε σε έντονο ροζ, τότε αυτό είναι το ισοδύναμο σημείο.

Όπως παρατηρούμε στη καμπύλη τιτλοδότησης (**γράφημα 14**), για να εξουδετερωθούν 2ml ακατέργαστου FA (53mmol) χρειάστηκαν 53ml NaOH. Βάσει στοιχειομετρίας της αντίδρασης εξουδετέρωσης (eq_{NaOH}=eq_{HCOOH}) και ισχύει ότι n_{NaOH}= eq_{NaOH} και n_{HCOOH}= eq_{HCOOH}. Συνεπώς τα ισοδύναμα του FA που καταναλώθηκαν είναι 0,053 eq. Όταν όμως το μυρμηκικό οξύ έρχεται σε επαφή με τα MS washed και MS@Im χρειάζεται λιγότερη ποσότητα NaOH για την εξουδετέρωση του διαλύματος, και συγκεκριμένα απαιτούνται **45ml και 39ml NaOH** αντίστοιχα. Αυτό, μας επιβεβαιώνει ότι υπάρχουν λιγότερα πρωτόνια να απομακρυνθούν συγκριτικά με το ακατέργαστο μυρμηκικό οξύ και για αυτό η εξουδετέρωση συμβαίνει πιο γρήγορα και με λιγότερη ποσότητα βάσης. Πιο συγκεκριμένα καταναλώθηκαν 0,045 eq HCOOH στην περίπτωση κατεργασίας με MS washed και 0,039 eq HCOOH στην περίπτωση κατεργασίας με MS@Im. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν μεγαλύτερο ποσοστό αποπρωτονίωσης όταν το FA αλληλεπιδρά με το υλικό MS@Im και συγκεκριμένα είναι **16%.** Επομένως, κατά τη διάρκεια της κατεργασίας του FA με τα σφουγγάρια, πιστοποιείται ότι συμβάλλει στη μερική αποπρωτονίωση του FA προς σχηματισμό του φορμικού ανιόντος το οποίο είναι η συζυγής βάση του φορμικού οξέος.

Όσον αφορά την περίπτωση όπου το μυρμηκικό οξύ το οποίο υπέστη κατεργασία από τα MS@Im, χρειάστηκε ακόμα λιγότερη ποσότητα NaOH για να γίνει η εξουδετέρωση και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κατεργασμένο σφουγγάρι έχει περισσότερες ομάδες δέκτες πρωτονίων και έτσι είναι πιο ικανό να αποπρωτονιώσει το μυρμηκικό οξύ. Η αλληλεπίδραση του μυρμηκικού ανιόντος με το Fe^{II}, οδηγεί σε σχηματισμό σταθερότερου συμπλόκου έναντι του αδιάστατου μυρμηκικού οξέος και αυτό επηρεάζει το ρυθμό όλης της καταλυτικής αντίδρασης διευκολύνοντας το σχηματισμό των καθοριστικών καταλυτικών ενδιαμέσων όπως είναι τα Fe-H, υδριδο-ενδιάμεσα.

Μελέτη Arrhenius των συστημάτων Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από MS washed και MS@Im

Για να μελετήσουμε αν η θετική επίδραση της κατεργασίας του FA με σφουγγάρια στην FADH έχει φυσικοχημική βάση, πραγματοποιήθηκαν οι πιο πάνω αντιδράσεις σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 60,70,80 και 90°C. Μετρήθηκε η παραγωγή αερίων για 2ml FA και υπολογίσθηκαν οι τιμές TOF οι οποίες στη συνέχεια εφαρμόστηκαν στην πιο κάτω εξίσωση Arrhenius. *Επομένως, όπως φαίνεται και πιο κάτω (γραφήματα 15,16,17), κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ln(TOFs) προς 1/T και μέσω της κλίσης της ευθείας υπολογίσθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης Εα του κάθε συστήματος* [144].



Γράφημα 15: Διάγραμμα ln(TOFs) προς 1/Τ (δεξιά) και καταλυτική παραγωγή H₂ σε T=90,80,70,60 και 50°C (αριστερά) για το σύστημα Fe/PP₃ χωρίς κατεργασμένο FA.



Γράφημα 16: Διάγραμμα ln(TOFs) προς 1/Τ (δεξιά) και καταλυτική παραγωγή H₂ σε T=90,80,70 60 και 50°C (αριστερά) για το σύστημα Fe/PP₃με προσθήκη κατεργασμένου FA από το MS washed.



Γράφημα 17: Διάγραμμα ln(TOFs) προς 1/Τ (δεξιά) και καταλυτική παραγωγή H₂ σε T=90,80,70 και 60°C (αριστερά) για το σύστημα Fe/PP₃με προσθήκη κατεργασμένου FA από το MS@Im.

Η εξίσωση Arrhenius εφαρμόστηκε για τα καταλυτικά συστήματα Fe/PP₃ όπου το μυρμηκικό οξύ υπέστη κατεργασία από το MS washed και MS@Im αλλά και στο σύστημα όπου το FA ήταν ακατέργαστο, για σκοπούς σύγκρισης. Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι το σύστημα Fe/PP₃ χωρίς την προσθήκη κατεργασμένου FA έχει την μεγαλύτερη τιμή ενέργεια ενεργοποίησης και συγκεκριμένα **Ea= 79kJ/mol**, ενώ όταν το FA κατεργάζεται από τα MS washed και MS@Im η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται και συγκεκριμένα βρίσκεται στα **71kJ/mol** και **51kJ/mol**, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις τιμές των ταχυτήτων παραγωγής υδρογόνου οι οποίες για το συστήματα Fe/PP₃ χωρίς κατεργασμένο FA είναι στα **35ml/min**, ενώ με προσθήκη κατεργασμένου FA από τα MS washed και MS@Im αυξάνεται στα **37ml/min** και **65ml/min**, αντίστοιχα. Επιπλέον, όπως είδαμε και στην ενότητα 3.4.2., η χρήση των σφουγγαριών MS washed και MS@Im για την κατεργασία του FA αποπρωτονιώνουν το **16%** και **27%** του μυρμηκικού οξέος. Συνεπώς, σύμφωνα με τα πιο πάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η χρήση του υλικού MS@Im για την κατεργασία του FA επιταχύνει περισσότερο την καταλυτική παραγωγή υδρογόνου μειώνοντας το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης λόγω της μερικής αποπρωτονίωσης που προκαλείται.

3.4.3. Σύγκριση των πιο πάνω καταλυτικών αποτελεσμάτων

Γενικά, σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα, είναι προφανές ότι η κατεργασία του μυρμηκικού οξέος από τα σφουγγάρια φέρει καλύτερες καταλυτικές αποδόσεις και σίγουρα επιταχύνεται η παραγωγή αερίων. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κάποιοι παράγοντες όσον αφορά τον τρόπο που θα γίνεται η συγκεκριμένη κατεργασία, όπως η ανθεκτικότητα του σφουγγαριού στο μυρμηκικό οξύ αλλά και η σταθερότητα που θα πρέπει να έχει το καταλυτικό σύστημα για να είναι λειτουργικό. Για παράδειγμα, όταν το σφουγγάρι βρίσκεται σε επαφή ex situ με το μυρμηκικό οξύ, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή του σφουγγαριού και αυτό στη συνέχεια συμβάλλει στη διακοπή της καταλυτικής αντίδρασης, παρόλο που όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα του **γραφήματος 18**, τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές TOFs.

Ενώ, όταν το σφουγγάρι βρίσκεται σε επαφή με το μυρμηκικό οξύ μόνο για 20 λεπτά, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την προστασία του σφουγγαριού από το οξύ αλλά και την ικανότητα παραγωγής αεριών για αρκετή ώρα με σταθερότερο ρυθμό και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα καθώς παράγεται μεγαλύτερος όγκος αερίων. Συνεπώς, ο ιδανικός τρόπος για να κατεργαστεί το μυρμηκικό οξύ από τα σφουγγάρια, είναι σε παρτίδες ώστε να προστατεύεται το σφουγγάρι και να προσδίδεται σταθερότητα στο καταλυτικό σύστημα.



Γράφημα 18: Ραβδόγραμμα TONs&TOFs των καταλυτικών συστημάτων Fe/PP₃ με κατεργασμένο FA από σφουγγάρια σε παρτίδες (βλ.σελ.101) ή καθ' όλη τη διάρκεια της κατάλυσης (βλ.σελ97) και χωρίς κατεργασμένο FA για λόγους σύγκρισης. Συνθήκες: 5ml PC + 2ml FA(30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O και 5.3mg PP₃ και η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 80°C.

3.5. <u>Μελέτη του καταλυτικού συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃</u>

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η παρασκευή ενός υβριδικού υλικού το οποίο αποτελείται από τον υποκαταστάτη 3-(tert-βουτυλφωσφινο)προπυλ-αμίνη υποστηριγμένο σε νανοσωματίδια σίλικας SiO₂, το οποίο στη συνέχεια συμπλοκοποιήθηκε με σίδηρο παρουσία της πολυδοντικής φωσφίνης PP₃ με σκοπό την καταλυτική διάσπαση του μυρμηκικού οξέος. Στη συνέχεια, αξιολογήθηκε η ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης του εν λόγω συστήματος με τη συνέργεια του παράγοντα MS@Im για την αποπρωτονίωση του μυρμηκικού οξέος.

Συνθετική πορεία του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂

Αντιδραστήρια / Υλικά	Χημικός Τύπος	Καθαρότητα
3-(τερτ-βούτυλφώσφινο)προπυλ-αμίνη	C ₁₁ H ₂₆ NP	97%
Διοξείδιο του πυριτίου	SiO ₂	
3-χλωροπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	98%
Αιθανόλη	CH ₂ CH ₂ OH	99.8%
Μεθανόλη	CH₃OH	99.8%

Πίνακας 17: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του SiO₂@NP(t-Bu)₂.

- 1. Σε ογκομετρική φιάλη των 100ml προστέθηκαν 50ml MeOH, 610mg 3-(tertβουτυλφωσφινο)προπυλ-αμίνη (3mmol) και 0.6ml 3-χλωροπροπυλ-τριμεθόξυσιλάνιο (3mmol) για 24h υπό αναρροή στους 80 °C.
- Στη συνέχεια προστέθηκε 1.5g SiO₂ (η οποία υπέστη ξήρανση στους 120°C για 24h) και 5ml EtOH για 24h υπό αναρροή στους 80 °C.
- Τέλος, ακολουθεί φυγοκέντριση του τροποποιημένου υλικού και πλύση του με MeOH και EtOH, συλλέγεται το στερεό και ξηραίνεται στους 60°C για 24h.

Οι NP υποκαταστάτες (περιέχουν ετεροάτομα αζώτου και φωσφόρου) μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα κυρίως με μέταλλα μετάπτωσης, όπου και τα δύο ετεροάτομα, αζώτου και φωσφόρου δρουν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων (βάσεις κατά Lewis) και μπορούν να ενωθούν με το μεταλλικό κέντρο. Οι NP υποκαταστάτες είναι διδοντικοί που σημαίνει ότι μπορούν να ενωθούν χηλικά μέσω και των 2 ατόμων με το Fe^{II} σχηματίζοντας ένα σταθερό δακτύλιο. Συνεπώς, στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ένας NP υποκαταστάτης, 3-(tert-βουτυλφωσφινο)προπυλ-αμίνη, που προσφέρει ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς σχηματισμό σταθερού συμπλόκου [144]. Η πιο κάτω αντίδραση περιλαμβάνει την αντίδραση σύζευξης της αμινο-ομάδας του NP υποκαταστάτη με την χλωροπροπυλ -ομάδα του σιλανίου με παραπροϊόν το HCl προς σχηματισμό του ενδιάμεσου σιλανο-παραγώγου. Στην συνέχεια, μέσω της sol-gel τύπου αντίδρασης, το ενδιάμεσο εμβολιάζεται (grafting) στην επιφάνεια της σίλικας και σχηματίζεται το τελικό υβριδικό υλικό SiO₂@NP(t-Bu)₂.



Χαρακτηρισμός του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂

Σύμφωνα με το φάσμα FT-IR του τροποποιημένου υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂ (σχήμα 30), παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές της σίλικα και συγκεκριμένα οι κορυφές στα 1110cm⁻¹, 960cm⁻¹ και 806cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, Si-OH και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, αντίστοιχα Οι κορυφές κοντά στα 2855cm⁻¹ και 3420cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C-H και N-H, αντίστοιχα, που εμπεριέχονται στον NP υποκαταστάτη [107].

Στο φάσμα Raman του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂ εμφανίζονται κορυφές στα 812cm⁻¹ και στα 1253cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις του δεσμού Si-O-Si καθώς και στα 977cm⁻¹ εντοπίζεται η δόνηση του δεσμού Si-O [160]. Οι κορυφές στα 646cm⁻¹, 726cm⁻¹, 1090cm⁻¹ και στα 1450cm⁻¹ ίσως οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών P-C, C-C, C-N και C-H, αντίστοιχα, που περιέχονται στον NP υποκαταστάτη [161].



Σχήμα 30: Φάσμα FTIR (αριστερά) και Raman (δεξιά) του υλικού **SiO₂@NP(t-Bu)₂** σε σύγκριση με τη σκέτη σίλικα.

Η καμπύλη TG-DTA του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂ (20-700°C, 5°C/min) εμφανίζεται στο **σχήμα 31**. Στην περιοχή θερμοκρασιών 200-400°C παρατηρείται μια εξώθερμη μεταβολή που οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση του υποκαταστάτη πάνω στην σίλικα. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 7.4% του συνολικού βάρους του δείγματος, λόγω της αποδόμησης του οργανικού φορτίου του υλικού και υπολογίζεται σε **0.3mmol/g υλικού**.



Σχήμα 31: Θερμική ανάλυση/ καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού SiO2@NP(t-Bu)2.

3.5.1. Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO2@NP(t-Bu)2/Fe/PP3

Εύρεση βέλτιστης ποσότητας

_Προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη ποσότητα SiO₂@NP(t-Bu)₂ για καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα, δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές αναλογίες Fe/SiO₂NP(t-Bu)₂, **1:2, 1:3 και 1:4**.

Πορεία Καταλυτικής Αντίδρασης

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml (52mmol) φορμικού οξέος (FA) και το αφήνω στους 80°C για 30min υπό ανάδευση.
- 2. Στη συνέχεια, προσθέτω 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5µmol) και αφήνονται για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- Έπειτα, προσθέτω ποσότητα από το τροποποιημένο υλικό SiO₂@NP(t-Bu)₂ και το αφήνω για περαιτέρω ανάδευση για ¹/₂h.
- 4. Τέλος, προσθέτω 5.3mg PP₃ (7.5μmol) και το διάλυμα αποκτά ένα ροζ-μωβ χρώμα και ξεκινάει η καταλυτική διάσπαση του φορμικού οξέος. Το παραγόμενο αέριο μετράτε σε ml.



Γράφημα 19: Καταλυτική παραγωγή H₂ από το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂ σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 50mg (1:2), 70mg (1:3) και 100mg (1:4) SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Πίνακας 18: Καταλυτικά αποτελέσματα του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 50mg (1:2), 70mg (1:3) και 100mg (1:4) SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
SiO ₂ @NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃ (1:2)	3570	4	9740	2633	25
SiO ₂ @NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃ (1:3)	7650	7	16506	5502	55
SiO ₂ @NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃ (1:4)	5250	5	11977	3629	40

 Σύμφωνα με τα πιο πάνω καταλυτικά αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη ποσότητα υλικού που πρέπει να προστεθεί στο καταλυτικό σύστημα για καλύτερες αποδόσεις είναι 22.5μmol, δηλαδή 70mg.

Ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη

Ο καταλύτης SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ (1:3μmol) εξετάστηκε ως προς την ικανότητα του να επαναχρησιμοποιηθεί. Για το πείραμα αυτό ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Συλλέγουμε το ίζημα μετά την ολοκλήρωση της κατάλυσης, πλένεται με MeOH και ξηραίνεται για 1h στους 60°C.
- 2. Στη συνέχεια, βάζουμε για ανάδευση 5ml PC και 2ml FA στους 80°C για 30min.
- Έπειτα, προσθέτουμε το ίζημα που συλλέξαμε (64mg) και συνεχίζεται η ανάδευση για 30min χωρίς να προσθέσουμε νέα ποσότητα σιδήρου.
- 4. Τέλος, προσθέτουμε την PP₃ (5.2mg), το διάλυμα αποκτά ένα ελαφρώς ροζ χρώμα και ξεκινάει η παραγωγή αερίων με αργό ρυθμό.

Για την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη και βάσει του γεγονότος ότι ανακτήθηκε ελαφρά λιγότερη μάζα καταλύτη από την αρχικά χρησιμοποιούμενη, κάναμε κανονικοποιήση του παραγόμενου όγκου αερίων ως προς την χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη έναντι της μάζας που χρησιμοποιήθηκε κατά την 1^η χρήση, για να εκτιμήσουμε τον όγκο αερίων που έπρεπε να παραχθεί. Έτσι για την κανονικοποίηση της 2^{ης} χρήσης, διαιρούμε τη μάζα του καταλύτη της 1^{ης} χρήσης (70mg) ως προς της 2^{ης} χρήσης (64mg), και το αποτέλεσμα το πολλαπλασιάζουμε με τον όγκο των αερίων που έχουμε μετρήσει. Τα καταλυτικά αποτελέσματα των 2 χρήσεων παρουσιάζονται στον **πίνακα 19**:

Πίνακας 19: Καταλυτικά αποτελέσματα 1^{ης} και 2^{ης} χρήσης του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ (1:3). Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 70mg (1:3) ή 64mg και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

SiO ₂ @NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃ (1:3)	V _{αερίων} (ml)	Time(min)	TONs	TOFs(h⁻¹)	Rate(ml/min)
1 ^η χρήση	7650	280	16506	5502	55
2 ^η χρήση	3600	320	9822	1842	25
κανονικοποίηση	3940	320	10749	2028	27



Γράφημα 20: Καταλυτική παραγωγή H₂ από τη 1^η και 2^η χρήση του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O, 70mg (1:3) ή 64mg και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

✓ Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανακύκλωσης του εν λόγω καταλυτικού συστήματος, παρατηρούμε ότι μετά τη 2ⁿ χρήση ο καταλύτης αν και λειτουργεί με αρκετά αργό ρυθμό, παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα η οποία είναι αρκετά υποσχόμενη. Με την κανονικοποίηση παρατηρείται μια μικρή αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης αλλά η δραστικότητα παραμένει μειωμένη. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης δοκιμάστηκε και για 3ⁿ χρήση, αλλά δυστυχώς δεν λειτούργησε. Θέλοντας να εντοπίσουμε δομικές αλλαγές του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂ πριν και μετά την 1ⁿ χρήση του, πήραμε κατάλληλα φάσματα FT-IR και Raman. Στο **σχήμα 32** απεικονίζονται τα 2 φάσματα. Σύμφωνα με το φάσμα FTIR παρατηρούμε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού N-H έγινε πιο ευρεία στο φάσμα του καταλύτη SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και ίσως υποδηλώνει την ένταξη του σιδήρου. Επιπλέον, στα 1180cm⁻¹ εμφανίζεται μια νέα διευρυμένη κορυφή η οποία πιθανόν να αποδίδεται στην δόνηση του δεσμού C-O λόγω παρουσίας υπολειπόμενου HCOOH. Ακόμα, παρατηρούμε ότι η κορυφή που αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού C-H γίνεται πιο διευρυμένη λόγω της αποδόμησης του υποκαταστάτη NP μετά την κατάλυση. Όσον αφορά το φάσμα Raman του καταλύτη SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ παρατηρούμε νέες κορυφές οι οποίες οφείλονται στην ένταξη των PP₃, Fe^{II} και HCOOH. Συγκεκριμένα, οι κορυφές στα 715cm⁻¹, 850cm⁻¹ και 958cm⁻¹ αποδίδονται στους δεσμούς C=C, P-C και C-H(κάμψης) της PP₃. Επίσης, οι κορυφές στα1788cm⁻¹ και 450cm⁻¹ ¹αποδίδονται στους δεσμούς C=O(από το φορμικό) και στον δεσμό Fe-N, αντίστοιχα [162].



Σχήμα 32: Φάσματα FTIR (δεξιά) και Raman (αριστερά) του υλικού SiO₂@NP(t-Bu)₂ πριν και μετά τη χρήση του στην κατάλυση.

Σύγκριση με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃

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

Πορεία Καταλυτικής Αντίδρασης

- Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη προσθέτω 5ml ανθρακικό προπυλένιο (PC) και 2ml (52mmol) φορμικού οξέος (FA) και το αφήνω στους 80°C για 30min υπό ανάδευση.
- 2. Στη συνέχεια, προσθέτω 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5μmol) και αφήνεται για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- **3.** Έπειτα, προσθέτω τον υποκαταστάτη NP(t-Bu)₂ και αφήνω το διάλυμα για περαιτέρω ανάδευση για 1/2h.
- 4. Τέλος, προσθέτω 5.3mg PP₃ (7.5µmol) και το διάλυµα αποκτά ένα ροζ-µωβ χρώµα και άµεσα ξεκινάει η καταλυτική διάσπαση του φορµικού οξέος. Το παραγόµενο αέριο µετράται σε ml.



Γράφημα 21: Καταλυτική παραγωγή H₂ από το σύστημα NP(t-Bu)₂ σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min) και έπειτα 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min). Στην συνέχεια προστίθενται 3.05mg NP(t-Bu)₂ (1:2) ή 4.5mg NP(t-Bu)₂ (1:3) και τέλος 5.3mg PP₃.

Πίνακας 20: Καταλυτικά αποτελέσματα του συστήματος NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min) και έπειτα 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min). Στην συνέχεια προστίθενται 3.05mg NP(t-Bu)₂ (1:2) ή 4.5mg NP(t-Bu)₂ (1:3) και τέλος 5.3mg PP₃.

Καταλυτικό Σύστημα	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h ⁻¹)	Rate(ml/min)
NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃ (1:2)	5250	5	10913	3638	35
NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ (1:3)	6980	6	18498	4535	45

- Παρατηρούμε ότι και στην περίπτωση του ομογενούς συστήματος η αναλογία 1:3 (22.5μmol, 4.574mg υποκαταστάτη) λειτουργεί πιο αποτελεσματικά σε σχέση με την αναλογία 1:2 (15μmol, 3.049mg υποκαταστάτη).
- ✓ Σύμφωνα με τα γραφήματα 21 και 22, παρατηρούμε ότι η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη NP(t-Bu)₂ σε μήτρα σίλικας, προσφέρει καλύτερες καταλυτικές αποδόσεις, καθώς το σύστημα γίνεται πιο δραστικό και ελαφρώς πιο σταθερό. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα παραγωγής αερίων του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ (1:3) είναι υψηλότερη με 55ml/min σε σχέση με το αντίστοιχο ομογενές που είναι 45ml/min και αποδίδει υψηλότερη τιμή TOF 5502h⁻¹ σε σύγκριση με το αντίστοιχο ομογενές που δίνει τιμή TOF στα 4535h⁻¹.



Γράφημα 22: Καταλυτική παραγωγή H₂ από τα συστήματα NP(t-Bu)₂/Fe^{II}/PP₃ και SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe^{II}/PP₃ σε αναλογία 1:3. Συνθήκες: 5ml PC και 2ml FA (για 30min) και έπειτα 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (για 15min). Στην συνέχεια προστίθενται 4.5mg NP(t-Bu)₂ (1:3) ή 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ (1:3) και τέλος 5.3mg PP₃.





Μελέτη Arrhenius των συστημάτων SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃

Για την μελέτη Arrhenius των πιο πάνω καταλυτικών συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν οι καταλυτικές αντιδράσεις σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες: 60,70,75,80,85 και 90°C. Μετρήθηκε η παραγωγή αερίων για 2ml FA και υπολογίσθηκαν οι τιμές TOF οι οποίες στη συνέχεια εφαρμόστηκαν στην εξίσωση Arrhenius. Επομένως, όπως φαίνονται και στα γραφήματα 24 και 25, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ln(TOFs) προς 1/Τ και μέσω της κλίσης της ευθείας υπολογίσθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης Εα του κάθε συστήματος.



Γράφημα 24: Διάγραμμα ln(TOFs) προς 1/Τ για το σύστημα NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και καταλυτική παραγωγή H₂. Συνθήκες : 5ml PC και 2ml FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), NP(t-Bu)₂ (4.5mg) (15min) και τέλος 5.3mg PP₃.



Γράφημα 25: Διάγραμμα ln(TOFs) προς 1/Τ για το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και καταλυτική παραγωγή H₂. Συνθήκες : 5ml PC και 2ml FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), NP(t-Bu)₂ (4.5mg) (15min) και τέλος 5.3mg PP₃.

✓ Η εξίσωση Arrhenius εφαρμόστηκε για τα καταλυτικά συστήματα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και όπως βλέπουμε στα πιο πάνω διαγράμματα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στο ετερογενές σύστημα κάτι που είναι αναμενόμενο αφού σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη NP πάνω σε νανοσωματίδια σίλικας προσφέρει μεγαλύτερη αποδοτικότητα και επιταχύνει την παραγωγή αερίων. Συνεπώς, η ετερογενοποιήση μειώνει το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης από τα 54±0.4 kJ/mol σε 50.6±0.7 kJ/mol.

3.5.2. <u>Καταλυτική αξιολόγηση του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA</u>

Προκειμένου να ενισχύσουμε την καταλυτική απόδοση του σύστηματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, πραγματοποιήσαμε τη διαδικασία κατεργασίας του μυρμηκικού οξέος με παρτίδες από τα σφουγγάρια όπως αναπτύχθηκε στην ενότητα 3.4.

<u>Διαδικασία αποπρωτονίωσης</u>

- 1. Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθενται **4ml μυρμηκικού οξέος και 20mg σφουγγάρι** (τροποποιημένο ή μη).
- 2. Αφήνονται για ανάδευση χωρίς θερμοκρασία για 20 λεπτά.
- 3. Το κατεργασμένο πλέον μυρμηκικό οξύ προστίθεται στην καταλυτική αντίδραση (2ml).
- Κάθε φορά που χρειάζεται νέα ποσότητα μυρμηκικού οξέος, προστίθεται 1ml προκατεργασμένου FA, όπως περιγράφεται στη σελ.114.

Διαδικασία καταλυτικής αντίδρασης για το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃

- 1. Σε μια σφαιρική φιάλη προστίθενται 5ml ανθρακικού προπυλενίου (PC) και 2ml κατεργασμένου μυρμηκικού οξέος και αφήνονται για ανάδευση στους 80°C για μισή ώρα
- Στην συνέχεια, προστίθεται 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (7.5µmol) και αφήνεται για 15λεπτά υπό ανάδευση.
- 3. Έπειτα, προστίθενται 70mg (22.5μmol) από το τροποποιημένο υλικό SiO₂@NP(t-Bu)₂ και αφήνονται για ακόμη 15 λεπτά υπό ανάδευση.
- Τέλος, προστίθενται 5.3mg PP₃ (7.5µmol), το διάλυμα αποκτά ένα έντονο μωβ χρώμα και ξεκινάει η παραγωγή αεριών.

Το μυρμηκικό οξύ υπέστη κατεργασία από τα 3 σφουγγάρια MS washed, MS@Im και PUS washed και προστέθηκε στη καταλυτικό σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με σκοπό να βρεθεί ποιο από τα τρια σφουγγάρια λειτουργεί καλύτερα. Στον πιο κάτω πίνακα συγκεντρώνονται τα καταλυτικά αποτελέσματα.

Πίνακας 21: Καταλυτικά αποτελέσματα του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με κατεργασμένο FA από τα MS@Im, MS washed και PUS washed ($\beta\lambda$.σελ.101). Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h ⁻¹)	Rate(ml/min)
Ακατέργ. FA	7650	7	16506	5502	55
Κατεργ.από MS washed	3900	4	10641	5320	47.5
Κατεργ.από MS@Im	9250	8	23873	5968	65
Κατεργ.από PUS washed	5720	6	15606	5202	55



Γράφημα 26: Παραγωγή H₂ από το SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από τα MS@Im, MS washed και PUS washed ($\beta\lambda$.σε λ .101). Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.



Γράφημα 27: Ραβδόγραμμα TONs&TOFs του συστήματος SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από τα MS@Im, MS washed και PUS washed (βλ.σελ.101). Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

- ✓ Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, γίνεται αντιληπό ότι και πάλι τα σφουγγάρια μελαμίνης τροποποιημένα με ιμιδαζόλιο, καταφέρνουν να αποπρωτονίωσουν περισσότερο μυρμηκικό οξύ και έτσι το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ παράγει περισσότερα λίτρα αερίων σε μικρότερο χρόνο. Συγκεκριμένα, όταν το φορμικό είναι ακατέργαστο το σύστημα παράγει 7.6L αερίων με ταχύτητα 55ml/min και δίνοντας τιμή TOFs=5502h⁻¹, ενώ όταν το φορμικό είναι κατεργασμένο από τα MS@Im, το σύστημα παράγει σχεδόν 10L αερίων στον ίδιο χρόνο και με ταχύτητα 65ml/min αποδίδοντας TOFs=5968h⁻¹.
- ✓ Αυτό συμβαίνει διότι το MS@Im ως βάση κατά Lewis αποπρωτονιώνει το μυρμηκικό οξύ και έτσι πιο εύκολα και πιο γρήγορα το ανιόν του FA εντάσσεται στη σφαίρα ένταξης του σιδήρου διευκολύνοντας την εξέλιξη του καταλυτικού κύκλου

Προκειμένου να συγκρίνουμε το ετερογενές σύστημα μαζί με το αντίστοιχο ομογενές του με κατεργασμένο μυρμηκικό οξύ από το MS@Im, εφαρμόσαμε την ίδια πειραματική διαδικασία όπως πιο πάνω για το σύστημα NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **γράφημα 28** και στον **πίνακα 22**.



Γράφημα 28: Σύγκριση των SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ συστημάτων με ή χωρίς κατεργασμένο FA από το MS@Im (βλ.σελ.101). Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου ή μη FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ ή 4.5mg NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Πίνακας 22: Καταλυτικά αποτελέσματα του συστήματος NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με κατεργασμένο FA από MS@Im (βλ.σελ.101). Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου ή μη FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 4.5mg NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

Καταλυτικό Σύστημα NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h ⁻¹)	Rate(ml/min)
Ακατέργαστο FA	5250	5	18498	4565	45
Κατεργασμένο FA	6370	6	15552	5184	50

✓ Όπως συμβαίνει και στο ετερογενές σύστημα, έτσι και στο αντίστοιχο ομογενές η προσθήκη κατεργασμένου μυρμηκικού οξέος στη κατάλυση ενισχυεί την καταλυτική απόδοση και παράγει περισσότερα λίτρα αερίων σε λιγότερο χρόνο αντίδρασης. Συνεπώς, σε κάθε περίπτωση, η προσθήκη προ-κατεργασμένου FA σε ένα μεταλλικό καταλυτικό σύστημα λειτουργεί αποτελεσματικά παρέχοντας μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης και σταθερότερα συστήματα.

✓ Σύμφωνα με το γράφημα 28 παρατηρούμε ότι οι ταχύτητες αντίδρασεις του συστήματος NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με ή χωρίς προσθήκη κατεργασμένου FA είναι μικρότερες συγκριτκά με το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, και συγκεκριμένα είναι 50ml/min και 45ml/min, αντίστοιχα. Αυτό, μας επιβεβαιώνει ότι η ακινητοποιήση του NP υποκαταστάτη σε μήτρα σίλικας, προσφέρει καλύτερες καταλυτικές αποδόσεις, καθώς το σύστημα γίνεται πιο δραστικό και πιο σταθερό και επιπλέον η χρήση κατεργασμένου FA από το υλικό MS@Im ενισχύει ακόμα περισσότερο τις καταλυτικές αποδόσεις του συστήματος.

<u>Μελέτη δυναμικού διαλύματος (Ε_h)</u>

Στο πλαίσιο της μελέτης των καταλυτικών αντιδράσεων των συστημάτων SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ αλλά και του Fe/PP₃ όπου και στις 3 περιπτώσεις το FA είναι κατεργασμένο από το MS@Im, έγινε χαρτογράφιση του δυναμικού του διαλύματος Eh και τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στο **σχήμα 33.** Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε falcon με ποσότητες και μοριακές αναλογίες 3:1:1μmol.

✓ Σύμφωνα με τα παρακάτω διαγράμματα, βλέπουμε ότι στο ομογενές και στο ετερογενές σύστημα οι τιμές του δυναμικού του διαλύματος γίνονται περισσότερο αρνητικές σε σχέση με το σύστημα Fe/PP₃. Αυτό συμβαίνει καθώς προστίθενται ομάδες βασικού χαρακτήρα στο σύστημα λόγω του υποκαταστάτη NP ο οποίος σε συνδυασμό με την προσθήκη της PP₃ προσφέρουν ένα αναγωγικό περιβάλλον στο διάλυμα και για αυτό τα εν λόγω σύστηματα είναι πιο αποδοτικά στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου.





Σχήμα 33: Χαρτογράφηση του δυναμικού του διαλύματος στα συστήματα Fe/PP₃, NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και $SiO_2@NP(t-Bu)_2/Fe/PP_3 \mu \epsilon$ κατεργασμένο FA από το MS@Im.

Μελέτη Arrhenius των συστημάτων SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από το MS@Im

Η μελέτη Arrhenius των πιο πάνω καταλυτικών αντιδράσεων, πραγματοποιήθηκε σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 60,70,80 και 90°C. Μετρήθηκε η παραγωγή αερίων για 2ml FA και υπολογίσθηκαν οι τιμές TOF οι οποίες στη συνέχεια εφαρμόστηκαν στην εξίσωση Arrhenius. Επομένως, όπως φαίνεται και στο **γράφημα 29**, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ln(TOFs) προς 1/T και μέσω της κλίσης της ευθείας υπολογίσθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης Εα του κάθε συστήματος.



Γράφημα 29: Διαγράμματα ln(TOFs) προς 1/Τ για τα συστήματα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με κατεργασμένο FA από το MS@Im.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα του γραφήματος 29, παρατηρούμε ότι και πάλι η ενέγεια ενεργοποιήσης στο ετερογενές σύστημα μειώνεται σε σχέση με το ομογενές από τα 49.5±0.05 kJ/mol στα 45.0±0.08 kJ/mol. Τα αποτελέσματα των τιμών της Εα συγκεντρώνονται στον πιο κάτω πίνακα:

Πίνακας 23: Τιμές Εα των συστημάτων με ή χωρίς κατεργασία του FA.

Καταλυτικό Σύστημα	FA Ακατέργαστο	FA Κατεργασμένο από MS@Im
SiO ₂ @NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃	50.6±0.7 kJ/mol	45.0±0.08 kJ/mol
NP(t-Bu) ₂ /Fe/PP ₃	54±0.4 kJ/mol	49.5±0.05 kJ/mol

<u>Ανακυκλωσιμότητα του σφουγγαριού MS@Im</u>

Θέλοντας να διαπιστώσουμε εάν τα σφουγγάρια τα οποία υπόκεινται σε διαδικασία κατεργασίας με το μυρμικικό οξύ μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, εξετάσαμε την ικανότητά τους να χρησιμοποιηθούν τα ίδια ξανά σε επόμενες κατεργασίες με το FA. Η διαδικασία επαναχρησιμοποιήσης αναφέρεται πιο κάτω:

Επαναχρησιμοποιήση του MS@Im:

- 1. Αρχικά, συλλέγουμε τα σφουγγάρια τα οποία έχουν ήδη υποστεί κατεργασία με το FA.
- 2. Στην συνέχεια, τα εκπλένουμε με μεθανόλη και τα ξηραίνουμε στους 60°C για 1 ώρα.
- Τέλος, τα συλλέγουμε και τα επαναχρησιμοποιούμε για επόμενες κατεργασίες με το μυρμκικό οξύ.

Πίνακας 24: 1^η, 2^η και 3^η χρήση του MS@Im στην κατεργασία του FA για το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃. Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου ή μη FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃	V _{αερίων} (ml)	V _{FA} (ml)	TONs	TOFs(h ⁻¹)	Rate(ml/min)
1ª χρήση MS@Im	9250	8	23873	5968	65
2 ^η χρήση MS@Im	7430	6	20272	4313	50
3 ^η χρήση MS@Im	4750	5	12959	3927	38



Γράφημα 30: 1^η, 2^η και 3^η χρήση του MS@Im στην κατεργασία του FA για το σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃. . Συνθήκες: 5ml PC, 2ml κατεργασμένου ή μη FA (30min), 2.5mg Fe(BF₄)₂.6H₂O (15min), 70mg SiO₂@NP(t-Bu)₂ και τέλος 5.3mg PP₃ στους 80°C.

✓ Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, η 2ⁿ και 3ⁿ χρήση του σφουγγαριού στην κατεργασία του μυρμηκικού οξέος δεν λειτουργεί το ίδιο καλά όσο με τη 1ⁿ χρήση του αφού παρουσιάζει ανάλογα αποτελέσματα με την κατάλυση όπου το μυρμηκικό οξύ είναι ακατέργαστο. Ίσως αλλοιώνεται η δομή του σφουγγαριού κατά την επαφή του με το FA και πιθανόν οι ομάδες αζώτου που περιέχει να έχουν πρωτονιωθεί με αποτέλεσμα το σφουγγάρι να μην λειτουργεί και αποπρωτονιώσει καινούρια μόρια μυρμηκικού οξέος.

Μελετώντας το φάσμα Raman του σφουγγαριου MS@Im πριν και μετά την επαφή του με το μυρμηκικό οξύ (**σχήμα 34**), παρατηρούμε μείωση της έντασης και μετατόπιση κορυφών ειδικά στην περιοχή 600-1000cm⁻¹ όπου εκεί εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του τριαζινικού δακτυλίου του σφουγγαριού μελαμίνης [140]. Επίσης, αλλαγές στη μετατόπιση κορυφών παρατηρούνται στην περιοχή των 1300-1550cm⁻¹ όπου εκεί ανιχνεύονται οι δονήσεις των δεσμών του αρωματικού δακτυλίου του ιμιδαζολίου [163]. Ακόμα, στο φάσμα της 3^{ης} χρήσης του MS@Im απουσιάζει η δόνηση τάσης του δεσμού C-N του δακτυλίου του ιμιδαζολίου στα 1254cm⁻¹ πιθανόν λόγω διάσπασης από την έκθεση στο φορμικό οξύ. Γενικά παρατηρούμε έντονες διαφοροποιήσεις στα δυο φάσματα πράγμα που δικαιολογεί την αποτυχημένη προσπάθεια του σφουγγαριού να επαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία κατεργασίας του μυρμηκικού οξέος.



Σχήμα 34: Φάσμα Raman του υλικού MS@Im πριν και μετά τη χρήση του με το FA.

3.5.3. Προτεινόμενος Καταλυτικός Κύκλος

Για την καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, προτείνεται ένας καταλυτικός κύκλος του συστήματος *SiO*₂@*NP(t-Bu)*₂/*Fe/PP*₃, στο σχήμα 34. Εκεί παρουσιάζεται το μεταλλικό σύμπλοκο σιδήρου το οποίο φέρει τον υποκαταστάτη NP ακινητοποιημένο σε σωματίδια σίλικας παρουσία της πολυδοντικής φωσφίνης PP₃ το οποίο σχηματίζεται in situ στη καταλυτική αντίδραση. Το μυρμηκικό οξύ που προστίθεται, έχει ήδη υποστεί κατεργασία με το σφουγγάρι μελαμίνης που φέρει τον ιμιδαζολικό υποκαταστάτη MS@Im, και εισέρχεται στο διάλυμα ως φορμικό ανιόν. Πιο κάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα στάδια του προτεινόμενου μηχανισμού παραγωγής υδρογόνου.





Στάδια του παραπάνω προτεινόμενου μηχανισμού:

- Αρχικά, σαν πρώτο βήμα έχουμε τον σχηματισμό του φορμικού ανιόντος HCOO⁻ από το σφουγγάρι MS@Im. Πιθανόν το πρωτόνιο του μυρμηκικού οξέος να δεσμεύεται από το ιμιδαζόλιο που φέρει το σφουγγάρι μελαμίνης.
- Στην συνέχεια, έχουμε την χηλική ένταξη του φορμικού ανιόντος στο μεταλλικό κέντρο του σιδήρου.
- Στο τρίτο στάδιο, εισέρχεται η φωσφίνη PP₃ η οποία σηματοδοτεί την αλλαγή της ένταξης μέσω β-απόσπασης υδρογόνου, το οποίο είναι το αργό καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης.
- 4. Στην συνέχεια αποβάλλεται CO₂.
- 5. Τέλος, γίνεται η πρωτονίωση του ενδιαμέσου από άλλο μόριο μυρμηκικού οξέος που οδηγεί στην παραγωγή του H_2 και τελικά στην χηλική ένταξη του ανιόντος.

4. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας με τίτλο **" Μοριακά συστήματα** σιδήρου/τεχνητών σφουγγαριών για καταλυτική παραγωγή H₂ από το μυρμηκικό οξύ" διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση νέων τεχνητών υλικών σε συστήματα σιδήρου και εξετάστηκε η καταλυτική τους συμπεριφορά στην παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του μυρμηκικού οξέος. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η λειτουργία και ο σκοπός της παρουσίας τους σε μεταλλικό σύστημα σιδήρου (Fe/PP₃) καθώς και η εφαρμογή τους σε ετερογενοποιημένο καταλυτικό σύστημα.

Apχικά, διερευνήθηκε η ένταξη των σφουγγαριών μελαμίνης και πολυουρεθάνης στο καταλυτικό σύστημα Fe/PP₃, πως επηρεάζει η αλλαγή της ποσότητας τους την καταλυτική απόδοση και τι συνέπειες προκαλούνται στη δομή τους . Συγκεκριμένα, είδαμε ότι όσο αυξάνουμε τη ποσότητα των σφουγγαριών στα συστήματα MS washed/Fe/PP₃ και PUS washed/Fe/PP₃, αυξάνεται κατά πολύ η καταλυτική παραγωγή αεριών και συγκεκριμένα αυτά τα συστήματα παρήγαγαν 5L και 11L αερίων και έδωσαν τιμές TOFs 5024h⁻¹ και 12663h⁻¹ αντίστοιχα. Επίσης στη συνέχεια, το σφουγγάρι μελαμίνης τροποποιήθηκε με τον υποκαταστάτη ιμιδαζολίου και εξετάστηκε η καταλυτική του συμπεριφορά στο σύστημα MS@Im/Fe/PP₃, το οποίο σε μικρές ποσότητες παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα δίνοντας 7L αερίων με ταχύτητα παραγωγής 85ml/min και τιμή TOFs= 7388h⁻¹ ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες απέδωσε 0.8L αερίων με ταχύτητα παραγωγής 25ml/min δίνοντας τιμή TOFs=1678h⁻¹. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι στο σύστημα Fe/PP₃, τα σφουγγάρια μετά το πέρας της κατάλυσης αλλοιώνονται δομικά και ειδικά στη περίπτωση του σφουγγαριού πολυουρεθάνης καταστρέφεται τελείως με αποτέλεσμα την ανάσχεση της καταλυτικής αντίδρασης.

Eπομένως, για να παρακαμφθεί το πρόβλημα, εξετάστηκαν τα σφουγγάρια στη διαδικασία προκατεργασίας του FA έξω από το καταλυτικό σύστημα. Δοκιμάστηκαν μερικές πειραματικές διαδικασίες μέχρι να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες όπου επιτυγχάνεται η αποτελεσματική κατεργασία του FA αλλά και η προστασία της δομής του σφουγγαριού, με την βέλτιστη να είναι η κατεργασία του FA από τα σφουγγάρια σε παρτίδες. Το σύστημα που απέδωσε τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα και παρουσίασε ταυτόχρονα μεγάλη ανθεκτικότητα ήταν το Fe/PP₃ όπου το FA υπόκειται σε κατεργασία από το MS@lm. Συγκεκριμένα, παρήγαγε 9.5L αερίων με ταχύτητα 65ml/min και έδωσε τιμή TOFs= 5114h⁻¹ σε αντίθεση με το σύστημα όπου το FA υπόκειται σε κατεργασία από το MS washed το οποίο παρήγαγε 3.5L με ταχύτητα 35ml/min και τιμή TOFs=4365h⁻¹. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης του συστήματος Fe/PP₃ όταν το FA υπόκειται σε κατεργασία από το MS washed και MS@lm μειώνεται από 71±0.06kJ/mol σε 51±0.1kJ/mol, αντίστοιχα. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων αλλά και σύμφωνα με τα πειράματα ογκομέτρησης του FA με NaOH, αποδείξαμε ότι το MS@lm είναι ικανό να αποπρωτονιώσει το 1/3 της ποσότητας του FA και συγκεκριμένα το 27% και ουσιαστικά να σχηματίσει το φορμικό ανιόν που εύκολα εντάσσεται στο Fe^{ll} κατά τη διάρκεια της κατάλυσης. Autή η διαδικασία εφαρμόστηκε στη συνέχεια στο ετερογενοποιημένο σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ το οποίο επίσης συντέθηκε και χαρακτηρίσθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, όπου σύμφωνα με τα αποτελέσματα ενίσχυσε την καταλυτική παραγωγή H₂. Αρχικά, για σκοπούς σύγκρισης, παρασκευάστηκε το αντίστοιχο ομογενές σύστημα NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ και βρέθηκε ότι η ακινητοποίηση του NP υποκαταστάτη σε μήτρα σίλικας προσφέρει καλύτερες αποδόσεις και συγκεκριμένα η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται από 45ml/min σε 55ml/min όπως επίσης και οι τιμές TOFs από 4565h⁻¹ σε 5502h⁻¹. Στην συνέχεια, εξετάστηκε η καταλυτική παραγωγή υδρογόνου στο σύστημα SiO₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃ με χρήση κατεργασμένου FA από το MS@Im. Συγκεκριμένα, όταν το εν λόγω σύστημα χρησιμοποιείται με κατεργασμένο FA παράγει 9.3L αερίων με ταχύτητα 65ml/min δίνοντας τιμή TOFs=5968h⁻¹, ενώ όταν χρησιμοποιείται ακατέργαστο FA παράγονται 7.6L αερίων με ταχύτητα παραγωγής 55ml/min και τιμή TOFs=5502h⁻¹. Αρκετά σημαντικό είναι ότι με τη χρήση ακατέργαστου και κατεργασμένου FA η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνεται από 50.6kJ/mol σε 45.0kJ/mol κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τις ταχύτητες της αντίδρασης οι οποίες είναι 55ml/min και 65ml/min και 65ml/min και 65ml/min και διο₂@NP(t-Bu)₂/Fe/PP₃, με χρήση κατεργασμένο FA παράγει 9.3L αερίων με ταχύτητα τη χρήση ακατέργαστου και κατεργασμένου FA η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνεται από 50.6kJ/mol σε 45.0kJ/mol κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τις ταχύτητες της αντίδρασης οι οποίες είναι 55ml/min και 65ml/min και 50.6kJ/mol σε 45.0kJ/mol κάτα που έρχεται σε συμφωνία με τις ταχύτητες της αντίδρασης οι οποίες είναι 55ml/min και 50.6kJ/mol σε 45.0kJ/mol κάτα που έρχεται σε συμφωνία με τις ταχύτητες της αντίδρασης οι οποίες είναι 55ml/min και 65ml/min αυδο δυλυτερα από ότι με ακατέργαστο FA.

Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι τα τεχνητά σφουγγάρια είναι αρκετά υποσχόμενα υλικά για την αποπρωτονίωση του FA λόγω των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν αλλά και της μορφολογίας τους. Πιο κάτω παρουσιάζονται δύο ραβδογράμματα TONs&TOFs και τη σχέση της ταχύτητας (rate(ml/min) με την Ea (kJ/mol) με τα καλύτερα συστήματα που αναπτύχθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα.



Σχήμα 36: Ραβδόγραμμα TONs&TOFs των καλύτερων συστημάτων που αναπτύχθηκαν.



Σχήμα 37: Ραβδόγραμμα Εα(kJ/mol)&rate(ml/min) των καλύτερων συστημάτων που αναπτύχθηκαν.

<u>5. Βιβλιογραφία</u>

- 1. Duro JA, Lauk C, Kastner T, Erb KH, Haberl H. Global inequalities in food consumption, cropland demand and land-use efficiency: A decomposition analysis. Global Environmental Change 2020; 64: 102124.
- David A Hutchins, Janet K Jansson, Justin V Remais, Virginia I Rich, Brajesh K Singh, Pankaj Trivedi. Climate change microbiology - problems and perspectives. National Library of Medicine 2019; 17: 391–396.
- Zhang L, Jia C, Bai F *et al*. A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies. Fuel 2024; 355.
- **4.** Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. Nature Materials 16 2016 16–22.
- **5**. Rahman A, Farrok O, Haque MM. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2022; 161: 112279.
- 6. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. Catalysis Today 139 2009 244–260.
- McWhorter S, O'Malley K, Adams J, Ordaz G, Randolph K, Stetson NT. Moderate temperature dense phase hydrogen storage materials within the US department of energy (DOE) H2 storage program: Trends toward future development. Crystals 2 2012 413–445.
- **8**. Avtar R, Sahu N, Aggarwal AK *et al*. Exploring renewable energy resources using remote sensing and GIS-A review. Resources 8 2019.
- **9**. Ogden JM. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. Annual Review of Energy and the Environment 1999; 24: 227–279.
- **10**. Faye O, Szpunar J, Eduok U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 47 2022 13771–13802.
- **11**. Kurien C, Mittal M. Utilization of green ammonia as a hydrogen energy carrier for decarbonization in spark ignition engines. Int J Hydrogen Energy 2023; 48: 28803–28823.
- **12.** Eppinger J, Huang KW. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. ACS Energy Letters 2 2017 188–195.
- **13.** Mosińska M, Szynkowska-Jóźwik MI, Mierczyński P. Catalysts for hydrogen generation via oxy–steam reforming of methanol process. Materials 13 2020 1–29.

- **14**. Incer-Valverde J, Korayem A, Tsatsaronis G, Morosuk T. 'Colors' of hydrogen: Definitions and carbon intensity. Energy Convers Manag 2023; 291: 117294.
- **15.** Huang J, Balcombe P, Feng Z. Technical and economic analysis of different colours of producing hydrogen in China. Fuel 2023; 337: 127227.
- Teso A, Cloete S, Arnaiz del Pozo C, Abanades A, Zaabout A. Integration assessment of turquoise hydrogen in the European energy sector. Energy Convers Manag 2024; 307: 118334.
- **17**. Ajanovic A, Sayer M, Haas R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2022; 47: 24136–24154.
- **18**. Squadrito G, Maggio G, Nicita A. The green hydrogen revolution. Renew Energy 2023; 216: 119041.
- **19**. Guban D, Muritala IK, Roeb M, Sattler C. Assessment of sustainable high temperature hydrogen production technologies. Int J Hydrogen Energy 2020; 45: 26156–26165.
- **20.** Kolb S, Plankenbühler T, Hofmann K, Bergerson J, Karl J. Life cycle greenhouse gas emissions of renewable gas technologies: A comparative review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 146 2021.
- **21**. Anwar S, Khan F, Zhang Y, Djire A. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. Int J Hydrogen Energy 2021; 46: 32284–32317.
- **22**. Arun J, Sasipraba T, Gopinath KP *et al*. Influence of biomass and nanoadditives in dark fermentation for enriched bio-hydrogen production: A detailed mechanistic review on pathway and commercialization challenges. Fuel 2022; 327: 125112.
- 23. Ferraren-De Cagalitan DDT, Abundo MLS. A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021; 151: 111413.
- 24. Qutub N, Singh P, Sabir S, Sagadevan S, Oh WC. Enhanced photocatalytic degradation of Acid Blue dye using CdS/TiO2 nanocomposite. Sci Rep 2022; 12.
- 25. Agyekum EB, Nutakor C, Agwa AM, Kamel S. A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation. Membranes (Basel) 2022; 12: 173.
- 26. Noh H, Kang K, Seo Y. Environmental and energy efficiency assessments of offshore hydrogen supply chains utilizing compressed gaseous hydrogen, liquefied hydrogen, liquid organic hydrogen carriers and ammonia. Int J Hydrogen Energy 2023; 48: 7515–7532.
- **27**. Luo H, Sohn SS, Lu W *et al*. A strong and ductile medium-entropy alloy resists hydrogen embrittlement and corrosion. Nat Commun 2020; 11.
- **28**. Sadeq AM, Homod RZ, Hussein AK *et al*. Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. Science of The Total Environment 2024; 939: 173622.

- Zhang T, Uratani J, Huang Y, Xu L, Griffiths S, Ding Y. Hydrogen liquefaction and storage: Recent progress and perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023; 176: 113204.
- **30**. Otto M, Chagoya KL, Blair RG, Hick SM, Kapat JS. Optimal hydrogen carrier: Holistic evaluation of hydrogen storage and transportation concepts for power generation, aviation, and transportation. J Energy Storage 2022; 55: 105714.
- **31**. Boateng E, Chen A. Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. Mater Today Adv 2020; 6: 100022.
- **32**. Shi T, Xu HJ, Ke HB, Zhao CY. Thermal transport of charging/discharging for hydrogen storage in a metal hydride reactor coupled with thermochemical heat storage materials. Energy Convers Manag 2022; 273: 116421.
- **33**. Le TT, Pistidda C, Nguyen VH *et al.* Nanoconfinement effects on hydrogen storage properties of MgH2 and LiBH4. International Journal of Hydrogen Energy 46 2021 23723–23736.
- **34**. Hirscher M, Zhang L, Oh H. Nanoporous adsorbents for hydrogen storage. Appl Phys A Mater Sci Process 2023; 129.
- **35**. Olabi AG, Sayed ET. Developments in Hydrogen Fuel Cells. Energies 16 2023.
- **36**. Lan Y, Lu J, Mu L, Wang S, Zhai H. Waste heat recovery from exhausted gas of a proton exchange membrane fuel cell to produce hydrogen using thermoelectric generator. Appl Energy 2023; 334: 120687.
- **37**. Aldosari O. Hydrogen storage in formic acid as a renewable energy source using heterogeneous catalysis. Turk J Chem 2019; 43: 995–1005.
- **38**. Reutemann W, Kieczka H. Formic Acid. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2011.
- **39**. Saha B, Sharma MM. Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: ion-exchange resins as catalysts. React Funct Polym 1996; 28: 263–278.
- **40**. Sordakis K, Beller M, Laurenczy G. Chemical equilibria in formic acid/amine-CO2 cycles under isochoric conditions using a ruthenium(ii) 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane catalyst. ChemCatChem 2014; 6: 96–99.
- **41**. Dörthe Mellmann, Peter Sponholz, Henrik Junge, Matthias Beller. Formic acid as a hydrogen storage material development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. Chem Soc Rev 2016; 45: 3954–3988.
- **42.** Grøseth M, Karlsson L, Steinshamn H, Johansen M, Kidane A, Prestløkken E. Effects of grass silage, preserved using formic acid or lactic acid bacteria, on milk production of dairy cows, supplemented with concentrates high or low in metabolizable protein. Livest Sci 2024; 279: 105375.

- **43**. Chen X, Liu Y, Wu J. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide. Molecular Catalysis 2020; 483: 110716.
- **44**. Kawanami H, Himeda Y, Laurenczy G. Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. In: Advances in Inorganic Chemistry. Academic Press Inc., 2017: 395–427.
- **45**. Fellay C, Yan N, Dyson PJ, Laurenczy G. Selective formic acid decomposition for highpressure hydrogen generation: A mechanistic study. Chemistry - A European Journal 2009; 15: 3752–3760.
- **46**. Fujita E, Muckerman JT, Himeda Y. Interconversion of CO2 and formic acid by bioinspired Ir complexes with pendent bases. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -Bioenergetics 2013; 1827: 1031–1038.
- **47**. Poovan F, Chandrashekhar VG, Natte K, Jagadeesh R V. Synergy between homogeneous and heterogeneous catalysis. Catal Sci Technol 2022; 12: 6623–6649.
- **48**. Campanati M, Fornasari G, Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. 2003.
- **49**. Kozuch S, Martin JML. 'Turning over' definitions in catalytic cycles. ACS Catalysis 2 2012 2787–2794.
- **50**. Davis BH. Introduction: Development of the Science of Catalysis. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008: 13–35.
- **51**. Younas M, Rezakazemi M, Arbab MS, Shah J, Rehman WU. Green hydrogen storage and delivery: Utilizing highly active homogeneous and heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation. International Journal of Hydrogen Energy 47 2022 11694–11724.
- 52. Chihiro Wakai, Ken Yoshida, Yasuo Tsujino, Nobuyuki Matubayasi, Masaru Nakahara. Effect of Concentration, Acid, Temperature, and Metal on Competitive Reaction Pathways for Decarbonylation and Decarboxylation of Formic Acid in Hot Water. Chem Lett 2004; 33: 572–573.
- 53. Jessop PG, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide.
- Leitner W, Dinjus E, Gaßner F. Activation of carbon dioxide: IV. Rhodium-catalysed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. J Organomet Chem 1994; 475: 257– 266.
- **55.** Zaidman B, Wiener H, Sasson Y. Formate salts as chemical carriers in hydrogen storage and transportation. Int J Hydrogen Energy 1986; 11: 341–347.
- **56**. Karaked Tedsree, Tong Li, Simon Jones *et al.* Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. Nat Nanotechnol 2011; 6: 7–302.
- **57**. R. S. Coffey. The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes. Chemical Communications 1967; 923–924.

- 58. Coliman P, Halpern J, Norton J *et al*. Catalyst Handbook. Sprlng-Verlag, 1978.
- **59**. Strauss SH, Whitmire KH, Shriver DF. Rhodium(I) catalyzed decomposition of formic acid. J Organomet Chem 1979; 174: C59–C62.
- **60**. Albert Boddien, Dörthe Mellmann, Felix Gärtner *et al*. Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst. Science (1979) 2011; 333: 1733–1736.
- **61**. Belkova N V., Filippov OA, Osipova ES, Safronov S V., Epstein LM, Shubina ES. Influence of phosphine (pincer) ligands on the transition metal hydrides reactivity. Coord Chem Rev 2021; 438: 213799.
- **62**. Chu S, Wang E, Feng F *et al*. A Review of Noble Metal Catalysts for Catalytic Removal of VOCs. Catalysts 12 2022.
- **63**. Rodstein I, Gessner VH. Carbanion-functionalized phosphines: New design elements for catalyst development. In: Advances in Catalysis. Academic Press Inc., 2023: 1–56.
- **64**. Pan Y, Pan CL, Zhang Y *et al.* Selective hydrogen generation from formic acid with welldefined complexes of ruthenium and phosphorus-nitrogen PN3-pincer ligand. Chem Asian J 2016; 11: 1357–1360.
- **65**. Irene Mellone, Federica Bertini, Maurizio Peruzzini, Luca Gonsalvi. An active, stable and recyclable Ru(ii) tetraphosphine-based catalytic system for hydrogen production by selective formic acid dehydrogenation. Catal Sci Technol 2016; 6: 6504–6512.
- **66**. Guan C, Zhang DD, Pan Y *et al.* Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand. Inorg Chem 2017; 56: 438–445.
- **67**. Boddien A, Loges B, Junge H, Beller M. Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells. ChemSusChem 2008; 1: 751–758.
- **68**. Yuichi Manaka, Wan-Hui Wang, Yuki Suna *et al*. Efficient H2 generation from formic acid using azole complexes in water. Catal Sci Technol 2014; 4: 34–37.
- **69**. Wang Z, Lu SM, Li J, Wang J, Li C. Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water. Chemistry A European Journal 2015; 21: 12592–12595.
- **70.** Onishi N, Ertem MZ, Xu S *et al.* Direction to practical production of hydrogen by formic acid dehydrogenation with Cp*Ir complexes bearing imidazoline ligands. Catalysis Science & Technology & Technology 2016; 6: 988–992.
- **71.** Siek S, Burks DB, Gerlach DL *et al.* Iridium and ruthenium complexes of N-heterocyclic carbene- and pyridinol-derived chelates as catalysts for aqueous carbon dioxide hydrogenation and formic acid dehydrogenation: The role of the alkali metal. Organometallics 2017; 36: 1091–1106.
- **72**. Fink C, Laurenczy G. CO ₂ as a hydrogen vector transition metal diamine catalysts for selective HCOOH dehydrogenation. Dalton Transactions 2017; 46: 1670–1676.
- **73.** Oldenhof S, Lutz M, de Bruin B, Ivar van der Vlugt J, Reek JNH. Dehydrogenation of formic acid by Ir–bisMETAMORPhos complexes: experimental and computational insight into the role of a cooperative ligand. Chem Sci 2015; 6: 1027–1034.
- 74. Papp G, Ölveti G, Horváth H, Kathó Á, Joó F. Highly efficient dehydrogenation of formic acid in aqueous solution catalysed by an easily available water-soluble iridium(<scp>iii</scp>) dihydride. Dalton Transactions 2016; 45: 14516–14519.
- **75**. Celaje JJA, Lu Z, Kedzie EA, Terrile NJ, Lo JN, Williams TJ. A prolific catalyst for dehydrogenation of neat formic acid. Nat Commun 2016; 7: 11308.
- **76.** Iglesias M, Oro LA. Mechanistic Considerations on Homogeneously Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation. Eur J Inorg Chem 2018; 2018: 2125–2138.
- **77**. Zweig JE, Kim DE, Newhouse TR. Methods Utilizing First-Row Transition Metals in Natural Product Total Synthesis. Chem Rev 2017; 117: 11680–11752.
- **78**. Tamang SR, Findlater M. Emergence and Applications of Base Metals (Fe, Co, and Ni) in Hydroboration and Hydrosilylation. Molecules 2019; 24: 3194.
- **79**. Boddien A, Loges B, Gärtner F *et al*. Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid. J Am Chem Soc 2010; 132: 8924–8934.
- **80**. Mellmann D, Barsch E, Bauer M *et al*. Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights. Chemistry A European Journal 2014; 20: 13589–13602.
- Zell T, Butschke B, Ben-David Y, Milstein D. Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions. Chemistry – A European Journal 2013; 19: 8068–8072.
- Bielinski EA, Lagaditis PO, Zhang Y *et al.* Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst. J Am Chem Soc 2014; 136: 10234–10237.
- **83.** Bertini F, Mellone I, Ienco A, Peruzzini M, Gonsalvi L. Iron(II) Complexes of the Linear *rac-* Tetraphos-1 Ligand as Efficient Homogeneous Catalysts for Sodium Bicarbonate Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation. ACS Catal 2015; 5: 1254–1265.
- 84. Mellone I, Gorgas N, Bertini F, Peruzzini M, Kirchner K, Gonsalvi L. Selective Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Fe-PNP Pincer Complexes Based on the 2,6-Diaminopyridine Scaffold. Organometallics 2016; 35: 3344–3349.
- **85.** Myers TW, Berben LA. Aluminium–ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H $_2$ and CO $_2$. Chem Sci 2014; 5: 2771–2777.
- 86. Enthaler S, Brück A, Kammer A, Junge H, Irran E, Gülak S. Exploring the Reactivity of Nickel Pincer Complexes in the Decomposition of Formic Acid to CO ₂ /H ₂ and the Hydrogenation of NaHCO ₃ to HCOONa. ChemCatChem 2015; 7: 65–69.

- Chauvier C, Tlili A, Das Neves Gomes C, Thuéry P, Cantat T. Metal-free dehydrogenation of formic acid to H₂ and CO₂ using boron-based catalysts. Chem Sci 2015; 6: 2938–2942.
- **88**. Scotti N, Psaro R, Ravasio N, Zaccheria F. A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation. RSC Adv 2014; 4: 61514–61517.
- **89**. Neary MC, Parkin G. Dehydrogenation, disproportionation and transfer hydrogenation reactions of formic acid catalyzed by molybdenum hydride compounds. Chem Sci 2015; 6: 1859–1865.
- **90**. Wang W-H, Himeda Y, Muckerman JT, Manbeck GF, Fujita E. CO ₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO ₂ Reduction. Chem Rev 2015; 115: 12936–12973.
- **91**. Gan W, Snelders DJM, Dyson PJ, Laurenczy G. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid using Cationic, Ammoniomethyl-Substituted Triarylphosphine Ligands. ChemCatChem 2013; 5: 1126–1132.
- **92**. Léval A, Agapova A, Steinlechner C, Alberico E, Junge H, Beller M. Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights. Green Chemistry 2020; 22: 913–920.
- **93**. Pincer Compounds. Elsevier, 2018.
- **94.** Solakidou M, Gemenetzi A, Koutsikou G, Theodorakopoulos M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Cost Efficiency Analysis of H2 Production from Formic Acid by Molecular Catalysts. Energies 16 2023.
- **95**. Li Z, Xu Q. Metal-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid. Acc Chem Res 2017; 50: 1449–1458.
- **96.** Bai S, Jia A, Song J, Cao S, Wang N, Liu X. Metal-support interactions in heterogeneous catalytic hydrogen production of formic acid. Chemical Engineering Journal 2023; 474: 145612.
- **97**. Lee D-W, Jin M-H, Park JC *et al.* Waste-Glycerol-Directed Synthesis of Mesoporous Silica and Carbon with Superior Performance in Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid. Sci Rep 2015; 5: 15931.
- **98.** Liang J, Liang Z, Zou R, Zhao Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. Advanced Materials 2017; 29.
- **99.** SUN X, WANG R, SU D. Research progress in metal-free carbon-based catalysts. Chinese Journal of Catalysis 2013; 34: 508–523.
- **100.** Sharma RK, Kaushik B, Yadav S *et al.* Ingeniously designed Silica nanostructures as an exceptional support: Opportunities, potential challenges and future prospects for viable degradation of pesticides. J Environ Manage 2022; 301: 113821.

- Cao F, Yin P, Liu X, Liu C, Qu R. Mercury adsorption from fuel ethanol onto phosphonated silica gel prepared by heterogenous method. Renew Energy 2014; 71: 61–68.
- **102.** Yadav M, Akita T, Tsumori N, Xu Q. Strong metal–molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid. J Mater Chem 2012; 22: 12582.
- **103.** Zhu Q-L, Tsumori N, Xu Q. Sodium hydroxide-assisted growth of uniform Pd nanoparticles on nanoporous carbon MSC-30 for efficient and complete dehydrogenation of formic acid under ambient conditions. Chem Sci 2014; 5: 195–199.
- **104**. Yadav M, Singh AK, Tsumori N, Xu Q. Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage. J Mater Chem 2012; 22: 19146.
- **105.** Zhu Q-L, Tsumori N, Xu Q. Sodium hydroxide-assisted growth of uniform Pd nanoparticles on nanoporous carbon MSC-30 for efficient and complete dehydrogenation of formic acid under ambient conditions. Chem Sci 2014; 5: 195–199.
- **106.** Bi Q, Lin J, Liu Y *et al.* An Aqueous Rechargeable Formate-Based Hydrogen Battery Driven by Heterogeneous Pd Catalysis. Angewandte Chemie International Edition 2014; 53: 13583–13587.
- 107. Gan W, Dyson PJ, Laurenczy G. Heterogeneous Silica-Supported Ruthenium Phosphine Catalysts for Selective Formic Acid Decomposition. ChemCatChem 2013; 5: 3124– 3130.
- 108. Wang X, Ling EAP, Guan C et al. Single-Site Ruthenium Pincer Complex Knitted into Porous Organic Polymers for Dehydrogenation of Formic Acid. ChemSusChem 2018; 11: 3591–3598.
- **109.** Solakidou M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Heterogeneous amino-functionalized particles boost hydrogen production from Formic Acid by a ruthenium complex. Int J Hydrogen Energy 2018; 43: 21386–21397.
- **110.** Solakidou M, Theodorakopoulos M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Double-ligand Fe, Ru catalysts: A novel route for enhanced H2 production from Formic Acid. Int J Hydrogen Energy 2020; 45: 17367–17377.
- **111**. Bavykina A V., Goesten MG, Kapteijn F, Makkee M, Gascon J. Efficient production of hydrogen from formic acid using a Covalent Triazine Framework supported molecular catalyst. ChemSusChem 2015; 8: 809–812.
- **112**. Stathi P, Deligiannakis Y, Avgouropoulos G, Louloudi M. Efficient H 2 production from formic acid by a supported iron catalyst on silica. Appl Catal A Gen 2015; 498: 176–184.
- **113**. Gkatziouras C, Solakidou M, Louloudi M. Efficient [Fe-Imidazole@SiO2] Nanohybrids for Catalytic H2 Production from Formic Acid. Nanomaterials 2023; 13: 1670.

- Gkatziouras C, Solakidou M, Louloudi M. Formic Acid Dehydrogenation over a Recyclable and Self-Reconstructing Fe/Activated Carbon Catalyst. Energy & Fuels 2024;
- **115.** Zhou X, Huang Y, Xing W, Liu C, Liao J, Lu T. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C. Chemical Communications 2008; 3540.
- **116.** Gu X, Lu Z-H, Jiang H-L, Akita T, Xu Q. Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage. J Am Chem Soc 2011; 133: 11822–11825.
- 117. Yan J, Wang Z, Gu L *et al*. AuPd–MnO _x /MOF–Graphene: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid at Room Temperature. Adv Energy Mater 2015; 5.
- **118**. Stathi P, Deligiannakis Y, Louloudi M. Co-catalytic enhancement of H2 production by SiO2 nanoparticles. Catal Today 2015; 242: 146–152.
- **119.** Skorb E V., Andreeva D V. Bio-inspired ultrasound assisted construction of synthetic sponges. J Mater Chem A Mater 2013; 1: 7547.
- **120.** Xi J, Wei G, Wu Q *et al*. Light-enhanced sponge-like carbon nanozyme used for synergetic antibacterial therapy. Biomater Sci 2019; 7: 4131–4141.
- **121.** Li S, Duan G, Zhang G *et al.* Electrospun nanofiber nonwovens and sponges towards practical applications of waterproofing, thermal insulation, and electromagnetic shielding/absorption. Mater Today Nano 2024; 25: 100452.
- **122**. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. 'melamine'. . Encyclopedia Britannica 2018;
- Hidalgo JP, Torero JL, Welch S. Fire performance of charring closed-cell polymeric insulation materials: Polyisocyanurate and phenolic foam. Fire Mater 2018; 42: 358– 373.
- **124**. Nemanič V, Zajec B, Žumer M, Figar N, Kavšek M, Mihelič I. Synthesis and characterization of melamine–formaldehyde rigid foams for vacuum thermal insulation. Appl Energy 2014; 114: 320–326.
- **125.** Zhang X-F, Song L, Chen X, Wang Y, Feng Y, Yao J. Zirconium ion modified melamine sponge for oil and organic solvent cleanup. J Colloid Interface Sci 2020; 566: 242–247.
- **126.** Liu T, Zhao G, Zhang W, Chi H, Hou C, Sun Y. The preparation of superhydrophobic graphene/melamine composite sponge applied in treatment of oil pollution. Journal of Porous Materials 2015; 22: 1573–1580.
- **127**. Wang C-F, Huang H-C, Chen L-T. Protonated Melamine Sponge for Effective Oil/Water Separation. Sci Rep 2015; 5: 14294.

- Li W, Chen J, Xiao Z, Xing J, Yang C, Qi X. MoS2/graphene/carbonized melamine foam composite catalysts for the hydrogen evolution reaction. New Carbon Materials 2020; 35: 540–546.
- **129.** Wang E, Li Q, Song M *et al.* Melamine foam-supported CoMo catalysts with threedimensional porous structure for effective hydrodesulfurization of thiophene. Fuel 2023; 337: 127225.
- **130.** Wang X, Liu D, Cheng G, Huang Y, He Y. Solar heating assisted rapid cleanup of viscous crude oil spills using reduced graphene oxide-coated sponges. Sci China Technol Sci 2020; 63: 1487–1496.
- **131.** Shi H-G, Zhao H-B, Liu B-W, Wang Y-Z. Multifunctional Flame-Retardant Melamine-Based Hybrid Foam for Infrared Stealth, Thermal Insulation, and Electromagnetic Interference Shielding. ACS Appl Mater Interfaces 2021; 13: 26505–26514.
- **132.** Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 2020; 3: 93–101.
- **133**. Padsalgikar AD. An Introduction to Polyurethanes and Medical Devices. In: Applications of Polyurethanes in Medical Devices. Elsevier, 2022: 1–8.
- 134. Wang W, Wang C. Polyurethane for biomedical applications: A review of recent developments. In: The Design and Manufacture of Medical Devices. Elsevier, 2012: 115–151.
- **135.** Deng Y, Dewil R, Appels L, Ansart R, Baeyens J, Kang Q. Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam. J Environ Manage 2021; 278.
- **136**. Liang L, Xue Y, Wu Q, Dong Y, Meng X. Self-assembly modification of polyurethane sponge for application in oil/water separation. RSC Adv 2019; 9: 40378–40387.
- **137.** Jamsaz A, Goharshadi EK. Flame retardant, superhydrophobic, and superoleophilic reduced graphene oxide/orthoaminophenol polyurethane sponge for efficient oil/water separation. J Mol Liq 2020; 307.
- **138.** Yan T, Chen X, Zhang T *et al.* A magnetic pH-induced textile fabric with switchable wettability for intelligent oil/water separation. Chemical Engineering Journal 2018; 347: 52–63.
- **139.** Wang C-F, Lin S-J. Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and Expulsion of Oil Pollutants from Water. ACS Appl Mater Interfaces 2013; 5: 8861–8864.
- 140. Tjandra R, Lui G, Veilleux A, Broughton J, Chiu G, Yu A. Introduction of an Enhanced Binding of Reduced Graphene Oxide to Polyurethane Sponge for Oil Absorption. Ind Eng Chem Res 2015; 54: 3657–3663.
- **141.** Li Z-T, Lin B, Jiang L-W *et al.* Effective preparation of magnetic superhydrophobic Fe3O4/PU sponge for oil-water separation. Appl Surf Sci 2018; 427: 56–64.

- **142.** Zhang Y, Tong C, Shi L *et al.* Polyurethane sponge assisted recoverable photocatalyst for outdoor weak sunlight-driven efficient water purification. Appl Surf Sci 2023; 638.
- **143.** Jin Q, Ma L, Zhou W, Chintalapalle R, Shen Y, Li X. Strong interaction between Au nanoparticles and porous polyurethane sponge enables efficient environmental catalysis with high reusability. Catal Today 2020; 358: 246–253.
- **144**. El-Azazy M, ed. Infrared Spectroscopy Principles, Advances, and Applications. IntechOpen, 2019.
- **145**. Cialla-May D, Schmitt M, Popp J. Theoretical principles of Raman spectroscopy. Physical Sciences Reviews 2019; 4.
- **146**. Hess C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. Chem Soc Rev 2021; 50: 3519–3564.
- 147. Akhtar K, Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer International Publishing, 2018: 113–145.
- **148**. Briehl H, Butenuth J. Application of DTA/DSC and TG for studying chemical reactions of monomeric organic compounds. Thermochim Acta 1990; 167: 249–292.
- 149. Birlik Demirel G, Aygül E. Robust and flexible superhydrophobic/superoleophilic melamine sponges for oil-water separation. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2019; 577: 613–621.
- **150.** Song B, Zhu X, Wang W *et al.* Toughening of melamine–formaldehyde foams and advanced applications based on functional design. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 119 2023 130–152.
- **151**. Stolz A, Le Floch S, Reinert L *et al*. Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation. Carbon N Y 2016; 107: 198–208.
- **152.** Li Y, Li X, Xu L *et al.* Facile construction of superhydrophobic/superoleophilic melamine sponges with durability and antifouling for selective oil absorption and effective oil/water separation. J Environ Chem Eng 2024; 12: 111919.
- **153**. Baruah MJ, Dutta R, Zaki MEA, Bania KK. Heterogeneous Iron-Based Catalysts for Organic Transformation Reactions: A Brief Overview. Molecules 2024; 29: 3177.
- **154.** Fayaz TKS, Chanduluru HK, Obaydo RH, Sanphui P. Propylene carbonate as an ecofriendly solvent: Stability studies of Ripretinib in RPHPLC and sustainable evaluation using advanced tools. Sustain Chem Pharm 2024; 37: 101355.
- **155.** Theodorakopoulos M, Solakidou M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Double-Ligand [Fe/PNP/PP3] and Their Hybrids [Fe/SiO2@PNP/PP3] as Catalysts for H2-Production from HCOOH. Energies (Basel) 2024; 17.
- **156**. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications a review. RSC Adv 2016; 6: 114453–114482.

- **157**. Ahmad A, Siti Nurul SNA, Choong TSY *et al*. Green flexible polyurethane foam as a potent support for Fe-Si adsorbent. Polymers (Basel) 2019; 11.
- **158.** Dulyanska Y, Cruz-Lopes L, Esteves B, Guiné R, Domingos I. FTIR Monitoring of Polyurethane Foams Derived from Acid-Liquefied and Base-Liquefied Polyols. Polymers (Basel) 2024; 16: 2214.
- **159.** França de Sá S, Ferreira JL, Matos AS, Macedo R, Ramos AM. A new insight into polyurethane foam deterioration the use of Raman microscopy for the evaluation of long-term storage conditions. Journal of Raman Spectroscopy 2016; 47: 1494–1504.
- **160**. Parnell S, Min K, Cakmak M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. Polymer (Guildf) 2003; 44: 5137–5144.
- 161. Liu D, Wang S, Wu T, Li Y. A Robust Superhydrophobic Polyurethane Sponge Loaded with Multi-Walled Carbon Nanotubes for Efficient and Selective Oil-Water Separation. 2021;
- **162**. Czeiszperger R. Polyurethane Elastomer Hydrolytic Stability: A Comprehensive Review.
- **163**. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. RSC Advances 6 2016 114453–114482.
- **164**. Gkatziouras C, Solakidou M, Louloudi M. Efficient [Fe-Imidazole@SiO2] Nanohybrids for Catalytic H2 Production from Formic Acid. Nanomaterials 2023; 13: 1670.
- **165.** Lisovskyy IP, Voitovych MV, Sarikov AV *et al.* Infrared study of the structure of silicon oxynitride films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. J Non Cryst Solids 2023; 617: 122502.
- **166**. Wang D, Zhang , Xiaoxian, Luo S, Li S. Preparation and Property Analysis of Melamine Formaldehyde Foam. Advances in Materials Physics and Chemistry 2012; 02: 63–67.
- **167.** Chen Q, Zhang L, Shan Y, Liu Y, Zhao D. Novel Magnetically Driven Superhydrophobic Sponges Coated with Asphaltene/Kaolin Nanoparticles for Effective Oil Spill Cleanup. Nanomaterials 2022; 12: 3527.
- **168.** Hodgson JB, Percy (the late)Gordon C., Thornton DA. The infrared spectra of imidazole complexes of first transition series metal(ii) nitrates and perchlorates. J Mol Struct 1980; 66: 81–92.
- 169. Masuda G, Nagao A, Wang W, Wang Q. Evaluation of Polyurethane Foam Derived from the Liquefied Driftwood Approaching for Untapped Biomass. Processes 2023; 11: 2929.
- **170.** Theodorakopoulos M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Solution-potential and solutionhydrides as key-parameters in H2 production via HCOOH-dehydrogenation by Fe- and Ru-molecular catalysts. Int J Hydrogen Energy 2024; 58: 1608–1617.

171. Majoube M, Henry M, Chinsky L, Turpin PY. Preresonance Raman spectra for imidazole and imidazolium ion: interpretation of the intensity enhancement from a precise assignment of normal modes. Chem Phys 1993; 169: 231–241.