



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Μεγάλης κλίμακας, επιτόπια παραγωγή H_2 από μυρμηκικό
οξύ με μοριακούς καταλύτες υποστηριγμένους σε
τροποποιημένη με τριαζίνη síλικά**

**Χαρά Τζήμα
Χημικός**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μαρία Λουλούδη

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
Ιωάννινα 2025**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Μεγάλης κλίμακας, επιτόπια παραγωγή H_2 από μυρμηκικό
οξύ με μοριακούς καταλύτες υποστηριγμένους σε
τροποποιημένη με τριαζίνη σίλικα**

**Χαρά Τζήμα
Χημικός**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μαρία Λουλούδη

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
Ιωάννινα 2025**

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Επιβλέπουσα:

Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη:

Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Θέμα: «Μεγάλης κλίμακας, επιτόπια παραγωγή H_2 από μυρμηκικό οξύ με μοριακούς καταλύτες υποστηριγμένους σε τροποποιημένη με τριαζίνη σίλικα»

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κας Μαρίας Λουλούδη.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κα. Μαρία Λουλούδη, για την πολύτιμη καθοδήγηση, τη συνεχή στήριξη και τις εύστοχες συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Την ευχαριστώ για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε κάθε στάδιο της συνεργασίας μας. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική τόσο για την ολοκλήρωση της εργασίας όσο και για τις δεξιότητες που ανέπτυξα στη διάρκεια αυτής της πορείας. Της εκφράζω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη, καθώς συνέβαλε ουσιαστικά στην ακαδημαϊκή και προσωπική μου εξέλιξη.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την αμέριστη βοήθεια και την υποστήριξή του. Η δυνατότητα να εργαστώ στο εργαστήριό του και η καθοδήγηση που μου προσέφερε κάθε φορά που τη χρειάστηκα υπήρξαν καθοριστικές για την απόκτηση γνώσεων και δεξιοτήτων που θα με συνοδεύουν σε όλη μου την επαγγελματική πορεία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω από καρδιάς τον κ. Ιωάννη Πλακατούρα, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ήταν μεγάλη μου χαρά να έχω μαζί του πολύτιμες συζητήσεις, οι οποίες εμπλούτισαν τον τρόπο σκέψης μου και συνέβαλαν σημαντικά στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη Δρ. Φωτεινή Φράγκου, η οποία στάθηκε δίπλα μου τόσο με την επιστημονική της καθοδήγηση όσο και με την ψυχολογική της υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους, πρώην και νυν μέλη, από το Εργαστήριο Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας και από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος του Τμήματος Φυσικής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Υπ. Διδ. Χρήστο Δημητρίου για την ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και την προθυμία του να με εξυπηρετήσει όποτε τον χρειαζόμουν καθώς και στην Υπ. Διδ. Κωνσταντίνα Γραββάνη για τις ουσιαστικές συζητήσεις και την βοήθεια της. Ακόμη ευχαριστώ ειλικρινά την Υπ. Διδ. Μαρία Ντούμα, μέλος του εργαστηρίου του κ. Πλακατούρα για την διαρκή υποστήριξη που μου παρείχε και τις φιλικές συζητήσεις μας που έκαναν ακόμα πιο ευχάριστη την μέρα στο εργαστήριο.

Τέλος ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου· τους γονείς και τις αδερφές μου, που υπήρξαν το μεγαλύτερο στήριγμά μου και την κινητήριό δύναμή μου. Τους ευχαριστώ γιατί αποτελούν τα φτερά στα όνειρά μου και το καταφύγιο της ψυχής μου.

Χαρά Τζήμα

Ιωάννινα, Δεκέμβριος 2025

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εστιάζει στην καταλυτική αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, μιας καταλυτικής διεργασίας που συγκεντρώνει αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον ως βιώσιμη και ασφαλής μέθοδος επιτόπιας παραγωγής υδρογόνου υπό ήπιες συνθήκες. Στο πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης, το φορμικό οξύ αναδεικνύεται ως ελκυστικός υγρός φορέας υδρογόνου, γεγονός που καθιστά κρίσιμη την ανάπτυξη αποδοτικών και σταθερών καταλυτικών συστημάτων.

Η έρευνα οργανώθηκε σε δύο αλληλοσυμπληρούμενες κατευθύνσεις: (α) τη μελέτη και βελτιστοποίηση του ομογενούς καταλυτικού συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ (β) τη σύνθεση νέων ετερογενών υβριδικών καταλυτών βασισμένων σε τροποποιημένη με τριαζίνη σίλικα, στα οποία ακινητοποιούνται μοριακά σύμπλοκα ή νανοσωματίδια Pd.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε εκτενής φασματοσκοπική μελέτη του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι κύριοι μηχανισμοί απενεργοποίησής του. Η ελεγχόμενη διαδοχική προσθήκη του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 οδήγησε σε εντυπωσιακή ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς του συστήματος, με αύξηση της παραγωγής αερίων κατά 967% και σημαντική επιμήκυνση του χρόνου ζωής του κατά 778%.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, προτείνεται για πρώτη φορά η χρήση πυριτίας τροποποιημένης με τριαζίνη ως σταθερής υβριδικής μήτρας για την υποστήριξη μοριακών συμπλόκων με PNP υποκαταστάτες. Τα νέα υλικά (HyM@PNP και $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$) αναπτύχθηκαν μέσω δύο συμπληρωματικών συνθετικών προσεγγίσεων, δείχνοντας ότι η επιλογή της συνθετικής μεθόδου επηρεάζει καθοριστικά την απόδοση και τη σταθερότητα των τελικών καταλυτών. Αξιοποιώντας τη λογική των παρεμβάσεων που εφαρμόστηκαν αρχικά στο ομογενές σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, υιοθετήθηκε αντίστοιχη στρατηγική και στα ετερογενή υλικά, οδηγώντας σε αξιοσημείωτη ενίσχυση της αποδοτικότητάς τους.

Πέραν των ακινητοποιημένων μοριακών συμπλόκων, μελετήθηκε και η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων Pd σε τροποποιημένη με τριαζίνη πυριτία, για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος σε υδατικό περιβάλλον. Στη μελέτη αυτή διερευνήθηκε συστηματικά η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης της μήτρας στην αποδοτικότητα των νανοσωματιδίων, αναδεικνύοντας τη σημασία της χημικής δομής του υποστρώματος στη συνολική λειτουργία του καταλύτη.

Στο παράρτημα παρουσιάζεται, επιπλέον, μια νέα προσέγγιση προ-επεξεργασίας του φορμικού οξέος μέσω επιφανειακής τροποποίησης υφάσματος πυριτίας, με στόχο τη βελτίωση της αποδοτικότητας του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ κατά την καταλυτική αντίδραση.

Συνολικά, η εργασία καταδεικνύει ότι η εις βάθος κατανόηση των μηχανισμών της αντίδρασης και ο στοχευμένος σχεδιασμός υβριδικών υλικών μπορούν να οδηγήσουν σε ουσιαστική βελτίωση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής τόσο των ομογενών όσο και των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων. Τα ευρήματα συνεισφέρουν ένα συνεκτικό πλαίσιο για την ανάπτυξη νέων, αποδοτικών υλικών σε εφαρμογές παραγωγής υδρογόνου.

Abstract

This Master's thesis focuses on the catalytic dehydrogenation of formic acid, a reaction that has attracted growing scientific interest as a sustainable and safe method for in-situ hydrogen production under mild conditions. In the context of the energy transition, formic acid emerges as a promising liquid organic hydrogen carrier, highlighting the critical need for efficient and robust catalytic systems.

The research was organized along two complementary directions: (a) the study and optimization of the homogeneous $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ catalytic system, and (b) the synthesis of new heterogeneous hybrid catalysts based on triazine-modified silica, in which molecular complexes or Pd nanoparticles are immobilized.

Initially, an extensive spectroscopic investigation of the $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ system was performed to clarify the main deactivation mechanisms. The controlled sequential addition of the phosphine ligand PP_3 led to a remarkable enhancement in catalytic performance, with a 967% increase in gas production and a 778% extension of catalyst lifetime.

In this work, the use of triazine-modified silica as a stable hybrid matrix for supporting molecular PNP-complexes is proposed for the first time. The new materials ($\text{HyM}@\text{PNP}$ and $\text{HyM}@\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}$) were developed via two complementary synthetic approaches, demonstrating that the choice of synthetic method critically affects the efficiency and stability of the resulting catalysts. Applying the intervention strategies initially established for the homogeneous $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ system to the heterogeneous materials, resulted in a significant improvement of their catalytic performance.

Beyond the immobilized molecular complexes, the study also investigated the immobilization of Pd nanoparticles on triazine-modified silica for the aqueous-phase dehydrogenation of formic acid. The effect of surface modification of the matrix on nanoparticle performance was systematically examined, highlighting the importance of the chemical structure of the support in determining overall catalyst behavior.

The appendix presents an additional approach involving pre-treatment of formic acid via surface-modified silica fabric, aimed at enhancing the efficiency of the homogeneous $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ system during catalysis.

Overall, this work demonstrates that a deep understanding of reaction mechanisms combined with the targeted design of hybrid materials can substantially improve both the activity and durability of homogeneous and heterogeneous catalytic systems. The findings provide a coherent framework for the development of new, efficient materials for hydrogen production applications.

Πίνακας περιεχομένων

1.	Θεωρητικό μέρος	3
1.1	Κλιματική Αλλαγή και Παγκόσμιες Ενεργειακές τάσεις	3
1.2	Το υδρογόνο (H₂) ως φορέας ενέργειας	5
1.2.1	Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	6
1.2.2	Ο ρόλος της τεχνητής νοημοσύνης (AI) στην παραγωγή υδρογόνου	8
1.2.3	Το υδρογόνο πρωταγωνιστής στις βιώσιμες μεταφορές	11
1.2.4	Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου	14
1.2.4.1	Το Φορμικό οξύ (FA) ως φορέας υδρογόνου	16
1.3	Εισαγωγή στην κατάλυση	18
1.3.1	Βασικές αρχές της κατάλυσης	18
1.3.2	Ο ρόλος των υποκαταστατών (ligands) στις καταλυτικές αντιδράσεις	20
1.4	Καταλυτική αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος	23
1.4.1	Ομογενείς καταλύτες	23
1.4.2	Ετερογενείς καταλύτες	32
1.4.2.1	Η πυριτία (SiO ₂) ως υλικό υποστήριξης ετερογενών καταλυτών	35
1.4.2.2	Ακινητοποιημένοι μοριακοί καταλύτες στην επιφάνεια υλικών	37
1.4.2.3	Ετερογενείς καταλύτες νανοσωματιδίων Pd ⁰	42
1.5	Η 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη ως πολυλειτουργικό δομικό συστατικό.....	48
1.5.2	Εισαγωγή στη χημεία και τις ιδιότητες της s-τριαζίνης.....	48
1.5.3	Εφαρμογές των παραγώγων της s-τριαζίνης και του TCT	50
1.6	Σκοπός.....	55
2.	Πειραματικό μέρος.....	59
2.1	Αντιδραστήρια, τεχνικές χαρακτηρισμού, μεθοδολογία.....	59
2.1.1	Χημικά Αντιδραστήρια	59
2.1.2	Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	60
	Φασματοσκοπία UV-Vis	60
	Φασματοσκοπία FT-IR και ATR.....	61
	Φασματοσκοπία Raman.....	62
	Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA).....	63
	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	63
2.1.3	Μεθοδολογία.....	64
	Πειράματα κατάλυσης	64

Αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) – Συχνότητα καταλυτικών κύκλων (TOFs)	64
2.2 Καταλυτική αφυδρογόνωση φορμικού οξέος από τον ομογενή καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$: Ελεγχόμενη διαδοχική προσθήκη PP_3 ως στρατηγική αντιμετώπισης της απώλειας δραστηριότητας του συστήματος	65
2.2.1 Στρατηγική παρεμβάσεων στο καταλυτικό σύστημα βάσει της γνωστής μηχανιστικής πορείας.....	66
2.2.2 Βελτιστοποίηση συνθηκών στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα.....	68
2.2.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης του $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{II} υπό διαδοχικές προσθήκες PP_3	70
2.2.4 Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και ερμηνεία της καταλυτικής δραστηριότητας.....	72
2.2.5 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ με σκοπό τη διερεύνηση της απώλειας της δραστηριότητάς του.....	74
2.2.5.1 Φασματοσκοπία UV-Vis	74
2.2.5.2 Φασματοσκοπία ATR και FT-IR.....	77
2.2.6 Συμπεράσματα	81
2.3 Υψηλής απόδοσης Double Ligand Καταλύτες Σιδήρου υποστηριγμένοι σε υβριδικά υλικά πυριτίας-τριαζίνης για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος.....	83
2.3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών $\text{HyM}@\text{PNP}$ και $\text{HyM}@\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$	85
Σύνθεση $\text{HyM}@\text{PNP}$	87
Σύνθεση $\text{HyM}@\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$	87
Φασματοσκοπία FT-IR.....	87
Φασματοσκοπία Raman.....	88
Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA.....	90
2.3.2 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των συστημάτων $\text{HyM}@\text{iPr}^{\text{O}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@\text{tBu}^{\text{O}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$	92
2.3.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των συστημάτων $\text{HyM}@\text{iPr}^{\text{O}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@\text{tBu}^{\text{O}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$	96
2.3.4 Μελέτη του δυναμικού διαλύματος (Eh) στα καταλυτικά συστήματα $\text{HyM}@\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$	99
2.3.5 Φασματοσκοπική μελέτη των ανακτημένων υβριδικών υλικών $\text{HyM}@\text{PNP}$ και $\text{HyM}@\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ μετά την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων.....	100
2.3.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα	102

2.4 Νανοσωματίδια Pd⁰ υποστηριζόμενα σε υβριδικά υλικά πυριτίας τροποποιημένα με 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη για την αφυδρογόνωση μείγματος SF/FA σε υδατικά συστήματα 105

2.4.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών HyM@EDA και HyM@^{iPro}PNP..... 107

Φασματοσκοπία FT-IR..... 108

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA..... 108

2.4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των καταλυτών HyM@EDA@Pd⁰ και HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰ 109

Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)..... 111

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA..... 111

Φασματοσκοπία FT-IR 112

2.4.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των υλικών HyM@EDA@Pd⁰ και HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰ σε μείγμα SF/FA και διαλύτη H₂O..... 113

HyM@EDA@Pd⁰ /FA/SF/H₂O..... 114

HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰ /FA/SF/H₂O 116

2.4.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα 117

2.5 Συμπεράσματα..... 121

Παράρτημα Εργασίας

1. Σύνθεση Υβριδικών υλικών με τροποποίηση πυριτικών υφασμάτων 125

1.1 Θεωρητικό μέρος - Λειτουργική τροποποίηση υφασμάτων για την επίτευξη στοχευμένων ιδιοτήτων 125

1.1.1 Εισαγωγή 125

1.1.2 Τεχνικές επεξεργασίας υφασμάτων 126

1.1.3 Υφάσματα με επίστρωση SiO₂..... 128

1. Θερμορρυθμιστικά υφάσματα πολυαμιδίου με επίστρωση SiO₂ 128

2. Καθυστέρηση ανάφλεξης φυσικών υφασμάτων με εναπόθεση μικροσφαιρών Si-NH₂-MS²⁰⁹. 129

3. Επίστρωση silica σε βαμβακερά υφάσματα ως υλικό υποστήριξης νανοσωματιδίων Pd⁰ για καταλυτική χρήση²¹⁰ 129

1.1.4 Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα πυριτίας – Πυριτικά υφάσματα (Silica textiles – Silica fabrics) 130

1.1.5. Τροποποίηση πυριτικών υφασμάτων και εφαρμογές 132

1. Μελέτη της τροποποίησης πυριτικών ινών από μείγμα SiB₆/SiO₂ στις ιδιότητες σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ρητίνες..... 132

2.	Καταλυτική διάσπαση φυσικού αερίου, από καταλύτες λεπτής στιβάδας Ni με τη χρήση πυριτικού υφάσματος	133
3.	Τροποποίηση υφασμάτων πυριτίας με (3-Αμινοπροπυλο)τριαιθοξυσιλάνιο με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} από λύματα	134
1.2	Πειραματικό μέρος.....	135
1.2.1	Χαρακτηρισμός του μη τροποποιημένου υφάσματος πυριτίας (S.C).....	136
1.2.2	Τροποποίηση της επιφάνειας του S.C με λειτουργικές αμινομάδες (S.C@APTES).....	137
	<i>Υδρόλυση ομάδων Si-O-Si σε όξινες και βασικές συνθήκες</i>	<i>138</i>
	<i>Επίστρωση υδατικού εναιωρήματος κολλοειδούς SiO_2 στην επιφάνεια του S.C</i>	<i>140</i>
1.2.3	Η επίδραση του τροποποιημένου υφάσματος S.C@APTES στην επεξεργασία του FA πριν την καταλυτική αφυδρογόνωση του από το μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$	142
1.3	Συμπεράσματα.....	143
	Βιβλιογραφία	145

Κεφάλαιο Πρώτο – Θεωρητικό Μέρος

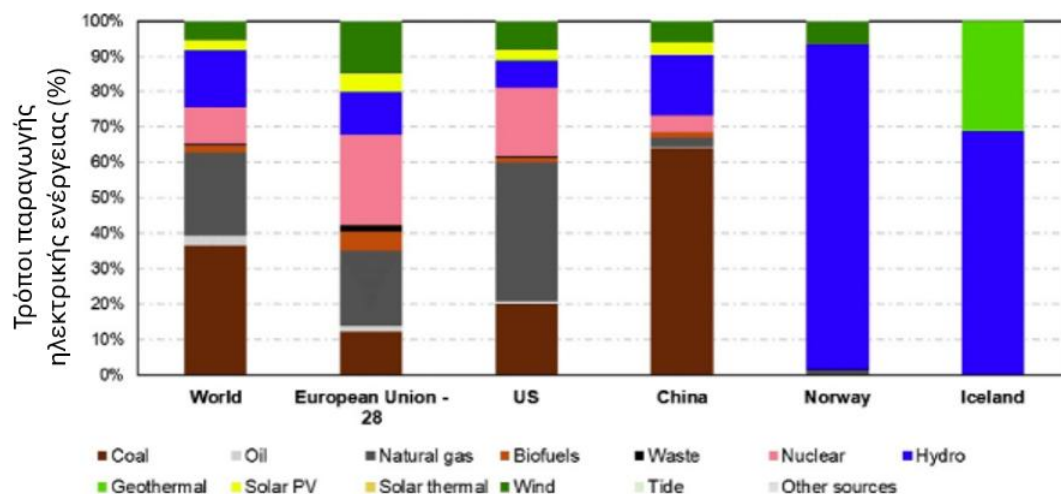
1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Κλιματική Αλλαγή και Παγκόσμιες Ενεργειακές τάσεις

Αναμφισβήτητα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που έχει έρθει αντιμέτωπη η ανθρωπότητα είναι αυτή της κλιματικής αλλαγής. Σύμφωνα με τον οργανισμό των Ηνωμένων Εθνών (United Nations) «Η κλιματική αλλαγή είναι το κεντρικό ζήτημα της εποχής μας και βρισκόμαστε σε μια καθοριστική στιγμή»¹. Με την έναρξη της Βιομηχανικής Επανάστασης (τέλη 18^{ου} αιώνα), παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη και ως επακόλουθο έγινε εντονότερη η χρήση των ορυκτών καυσίμων, με τα τελευταία να αποτελούν τον κύριο παράγοντα εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHGs)². Τα GHGs όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) και οι υδρατμοί, πριν την βιομηχανική επανάσταση προερχόταν αποκλειστικά από φυσικές πηγές όπως δασικές πυρκαγιές, ηφαίστεια και σεισμικές δραστηριότητες³ και συνέβαλαν θετικά στην διατήρηση της ζωής στον πλανήτη αφού διατηρούσαν την θερμοκρασία της Γης. Στις μέρες μας η σημαντική άνοδος των εκπομπών τους, τα καθιστά υπεύθυνα για την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, το λιώσιμο των πάγων, την άνοδο της στάθμης της θάλασσας, τις καταστροφικές πλημμύρες και τις πυρκαγιές^{2,3}. Οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής αποτυπώνονται σε διάφορους τομείς και σε παγκόσμια κλίμακα. Πέρα από την αισθητή αλλαγή των καιρικών συνθηκών, η κλιματική αλλαγή αποτελεί απειλή για την οικονομία και τον τουρισμό, την βιωσιμότητα του γεωργικού τομέα, την επαρκή τροφοδοσία και σίτιση, την βιοποικιλότητα, αλλά και την ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας των ευνοϊκών συνθηκών για μετάδοση ασθενειών^{3,4}. Χωρίς έγκαιρες και δραστικές αλλαγές η αντιμετώπιση αυτών των πρωτοφανών καταστάσεων που βιώνει η παγκόσμια κοινότητα θα γίνει δυσκολότερη και οικονομικά μη επωφέλης.

Η Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC), αποτελεί μία σημαντική συμφωνία –δέσμευση- για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και την πραγματοποίηση κατάλληλων δράσεων που απαιτούνται για ένα βιώσιμο μέλλον χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που πραγματοποιήθηκε στη Διάσκεψη των Μελών (COP-21) στο Παρίσι στις 12 Δεκεμβρίου 2015. Η συμφωνία του Παρισιού αποτελεί ένα κομβικό σημείο στην ιστορία για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής με πρωταρχικό στόχο των κρατών μελών να μην υπερβεί η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη τους 2°C συγκριτικά με τα προ-βιομηχανικά επίπεδα, ενώ παράλληλα να γίνουν προσπάθειες ώστε να περιοριστεί στους 1.5°C. Η συμφωνία αυτή αποσκοπεί στην ελάττωση των εκπομπών των GHGs, που θα επιτευχθεί μέσα από την διάθεση επαρκών οικονομικών πόρων και νέου τεχνολογικού σχεδιασμού⁴. Στο πλαίσιο αυτό τα κράτη μέλη υποχρεούνται να ενεργήσουν μέσω των "εθνικά καθορισμένων συνεισφορών" (NDC) ενώ παράλληλα έχουν την δέσμευση να υποβάλλουν τακτικά εκθέσεις σχετικά με το ποσοστό των εκπομπών αερίων και τις λοιπές δραστηριότητες για την επίτευξη των στόχων. Είναι προφανές ότι στο πλαίσιο αυτό κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή τόσο τακτικών μετριασμού όσο και η υιοθέτηση στρατηγικών προσαρμογής^{2,4}.

Σημαντικό βήμα για την μείωση των εκπομπών των GHGs αποτελεί η ενεργειακή μετάβαση. Ο χρονικός στόχος που έχει τεθεί για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων είναι τουλάχιστον μέχρι το 2050. Βασική στρατηγική αποτελεί η μετάβαση σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδάτινη. Στη μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών του CO₂ θα μπορούσε να συμβάλει η χρήση πυρηνικής ενέργειας. Η πρόοδος που αφορά την πυρηνική σύντηξη, σε αντίθεση με τη συμβατική τεχνική της πυρηνικής σχάσης, και ο σχεδιασμός μικρών πυρηνικών αντιδραστήρων, θα μπορούσαν να αντισταθμίσουν τις ανησυχίες που αφορούν θέματα επικινδυνότητας και ασφάλειας, ωστόσο δεν επαρκούν τα χρονικά περιθώρια για την επίτευξη των στόχων μέχρι το 2050. Και ενώ τα βλέμματα στρέφονται στην αιολική και ηλιακή ενέργεια, έγκειται ο προβληματισμός για χώρες και περιοχές που γεωγραφικά δεν ωφελούνται με την παραγωγή αυτού του είδους ενέργειας αλλά και για εκείνες που μπορούν με αφθονία να καλύψουν τις ανάγκες τους με περιορισμένη όμως δυνατότητα αποθήκευσης της υπερπαραγόμενης ενέργειας. Από την άλλη πλευρά το υδρογόνο (H₂) θεωρείται από πολλούς ως καύσιμο του μέλλοντος, ιδίως μετά την τεχνολογική πρόοδο στην κατασκευή μεμβρανών που ώθησε στην ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου. Σημαντικό πλεονέκτημα της καύσης του H₂ σε κυψέλες καυσίμων είναι η εκπομπή υδρατμών ως μοναδικό GHG, που λόγω της μικρής διάρκειας ζωής τους, δεν αποτελούν παράγοντα υπερθέρμανσης του πλανήτη. Ακόμη και αν η καύση του H₂ πραγματοποιηθεί σε κινητήρα εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιεί αέρα, το μικρό ποσοστό NO_x που παράγεται μπορεί να απομακρυνθεί χάρη σε ώριμα ανεπτυγμένες τεχνικές απομάκρυνσης των οξειδίων από ρεύματα καυσαερίων². Στην προσπάθεια μείωσης των εκπομπών CO₂ θα μπορούσε το H₂ να αποτελέσει την πολυπόθητη λύση του πλανήτη κατά της κλιματικής αλλαγής. Αν και υπάρχουν περιορισμένες φυσικές πηγές αέριου υδρογόνου υπάρχουν διάφοροι τρόποι παραγωγής του, που θα αναπτυχθούν σε επόμενη υποενοότητα συνυπολογίζοντας τα θετικά και αρνητικά της καθεμίας.



Εικόνα 1: Τρόποι παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά το έτος 2020⁵.

Πέρα από την ενεργειακή μετάβαση άλλες τακτικές μετριασμού της κλιματικής αλλαγής αποτελούν η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης (π.χ χρήση ενεργειακά αποδοτικών συσκευών και βελτίωση σχεδιασμού των κτηρίων), η αλλαγή των παραδοσιακών γεωργικών τακτικών που συμβάλλουν σε εκπομπή των GHGs με την υιοθέτηση αναγεννητικών

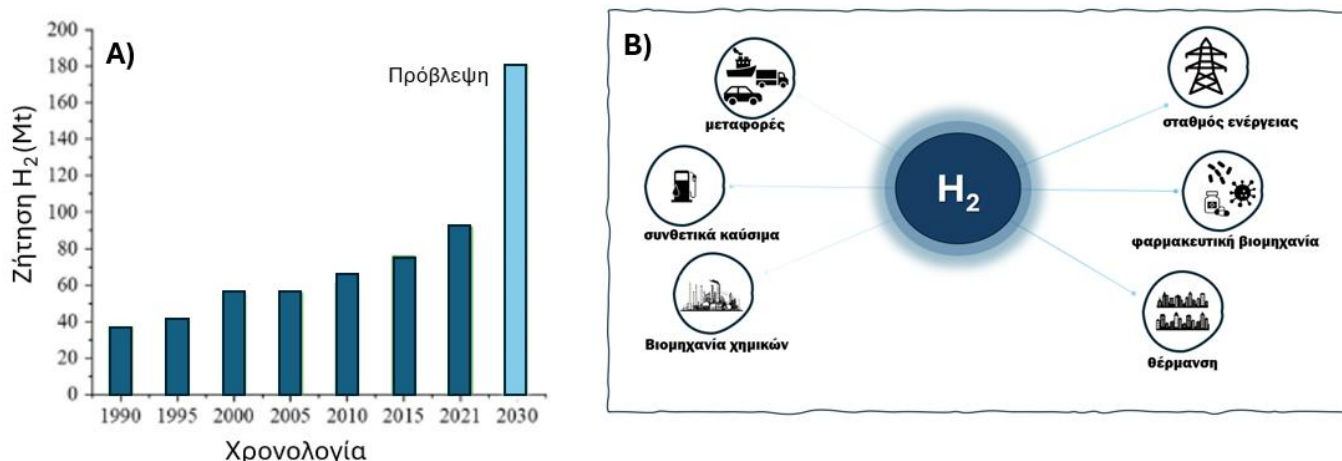
πρακτικών (όπως ενίσχυση της υγείας του εδάφους, μείωση των εκπομπών που σχετίζονται με την κτηνοτροφία) αλλά και η αειφόρος διαχείριση των δασών που αποτελούν φυσικές πηγές δέσμευσης του CO₂. Στο ίδιο πλαίσιο κινούνται και μέτρα όπως τιμολόγηση των εκπομπών CO₂ και περιορισμοί στις εκπομπές του από βασικούς τομείς⁶.

Ωστόσο πέρα από τα μέτρα μετριασμού της κλιματικής αλλαγής σημαντική είναι και η εφαρμογή πρακτικών προσαρμογής της ζωής σε ένα κυριολεκτικά μεταβαλλόμενο κλίμα, με σκοπό την μείωση των κινδύνων που ελλοχεύουν από τις καταστροφικές συνέπειες της. Αυτές περιλαμβάνουν την εκπαίδευση των αγροτών, τη σωστή διαχείριση του νερού, την αλλαγή συνηθειών πιο φιλικών προς το περιβάλλον κ.α.^{3,4}.

1.2 Το υδρογόνο (H₂) ως φορέας ενέργειας

Η δεκαετία του 2020 χαρακτηρίζεται από μία ταχεία πορεία αντικατάστασης ορυκτών καυσίμων με ηλεκτρισμό από ανανεώσιμες πηγές και την εξάπλωση των ηλεκτρικών οχημάτων με μπαταρία. Παρόλα αυτά οι εφαρμογές της ηλεκτρικής ενέργειας είναι περιορισμένες σε τομείς όπως η βαριά βιομηχανία, η ναυτιλία και η αεροπορία. Σε αυτό το πλαίσιο, το υδρογόνο αναδεικνύεται ως ένας ιδιαίτερα ευέλικτος ενεργειακός φορέας, με δυνατότητες παραγωγής και χρήσης σε ποικίλα πεδία, καθιστώντας το σημαντικό και απαραίτητο εργαλείο προς την κλιματική ουδετερότητα⁷. Ισχυρό πλεονέκτημα του υδρογόνου στο πεδίο των καυσίμων αποτελεί η μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα του, καθώς 1 kg H₂ μπορεί να παράγει περίπου 120 MJ (=33,33 kWh) ενέργειας, τριπλάσια δηλαδή από εκείνη του συνηθισμένου πετρελαίου (diesel), τέσσερις φορές μεγαλύτερη από εκείνη του κοκκοποιημένου άνθρακα (coking coal) και έξι φορές περισσότερη από εκείνη του λιγνίτη (coal)⁸. Έχει τη μικρότερη μάζα από όλα τα στοιχεία, υπάρχει σε αέρια μορφή σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου, ενώ η υγρή μορφή του επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των -252,7°C. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν στο υδρογόνο να προσαρμόζεται σε διαφορετικές απαιτήσεις αποθήκευσης και μεταφοράς σε διάφορα περιβάλλοντα, καθιστώντας το ιδανικό φορέα ενέργειας υψηλής πυκνότητας⁹. Η καύση του H₂ είναι φιλική προς το περιβάλλον καθώς παράγει μόνο υδρατμούς σε αντίθεση με το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) των ορυκτών καυσίμων. Σε αυτό το πλαίσιο το υδρογόνο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, συμβάλλοντας δραστικά στην στρατηγική μείωσης του αποτυπώματος άνθρακα και τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα¹⁰. Είναι λοιπόν προφανή τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ως καθαρό, μη ρυπογόνο, αποθηκεύσιμο, και ανανεώσιμο καύσιμο. Θα μπορούσε μάλιστα να θεωρηθεί η «απόλυτη ενέργεια» του 21^{ου} αιώνα. Η χρήση του σχετίζεται με διάφορους τομείς, όπως οι κατασκευές, η βιομηχανία, η ηλεκτρική ενέργεια και οι μεταφορές⁵. Όπως φαίνεται στην **[Εικόνα 2α]** η παγκόσμια ζήτηση υδρογόνου ξεπέρασε τους 94 εκατομμύρια τόνους το 2021 ενώ προβλέπεται ότι μέχρι το 2030 θα διπλασιαστεί φτάνοντας τους 180 εκατομμύρια τόνους¹¹. Σήμερα σχεδόν όλη η ποσότητα υδρογόνου παράγεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία σε ποσοστό 50% για την παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης και 45% για τη διύλιση πετρελαίου. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως έχει προοπτικές

εφαρμογής στα πεδία των χημικών βιομηχανιών, της χαλυβουργίας, των φορητών σταθμών παραγωγής ενέργειας, της θέρμανσης, των μεταφορών στα μέσα μαζικής μεταφοράς, των ιδιωτικών οχημάτων, καθώς επίσης των βαρέων φορτηγών, των καραβιών και των αεροπλάνων⁷.



Εικόνα 2: A) Ζήτηση του H₂ κατά το χρονικό διάστημα 1990-2021, πρόβλεψη ζήτησης για το 2030¹¹, B) τρέχουσες και μελλοντικές βιομηχανικές εφαρμογές του H₂¹².

1.2.1 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας, αλλά είναι μια καθαρή μορφή που λειτουργεί ως φορέας ενέργειας ή ως βιομηχανική πρώτη ύλη¹³. Το 2020 οι Dawood και συνεργάτες, ανέφεραν τα τέσσερα κύρια στάδια της οικονομίας του υδρογόνου που αφορούν την παραγωγή, την αποθήκευση, την ασφάλεια και την χρήση. Οι διαφορετικοί τρόποι παραγωγής υδρογόνου συγκέντρωσαν μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια, αφού διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη γεφύρωση της μετάβασης από την ενέργεια των ορυκτών καυσίμων σε ένα πλαίσιο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου καθορίζουν, πόσο καθαρή από άποψη εκπομπών αερίων είναι η διαδικασία, πόσο οικονομικά βιώσιμη (κόστος παραγωγής) και κατά πόσο είναι αποτελεσματική (απόδοση). Κάθε τεχνολογική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου εξαρτάται από τρεις βασικές παραμέτρους: την πηγή υδρογόνου, την πηγή ενέργειας και τον καταλύτη¹⁴. Αρχικά οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες : αυτές που στηρίζονται στη χρήση ορυκτών καυσίμων και εκείνες που σχετίζονται με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας¹⁵. Διεργασίες όπως, η αναμόρφωση με ατμό, η μερική οξείδωση, ο συνδιασμός των δύο (auto thermal oxidation) καθώς και η αεριοποίηση είναι μέθοδοι παραγωγής από ορυκτά καύσιμα. Η αεριοποίηση βιομάζας/βιοκαυσίμων και διάσπαση του νερού με ηλιακή ή αιολική ενέργεια, αποτελούν παραδείγματα παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας¹⁶. Επί του παρόντος, περίπου το 48% του υδρογόνου παράγεται από φυσικό αέριο, το 30% από βαριά κλάσματα πετρελαίου και νάφθα, το 18% από στερεό άνθρακα (coal) και μόνο το 4% μέσω ηλεκτρόλυσης νερού

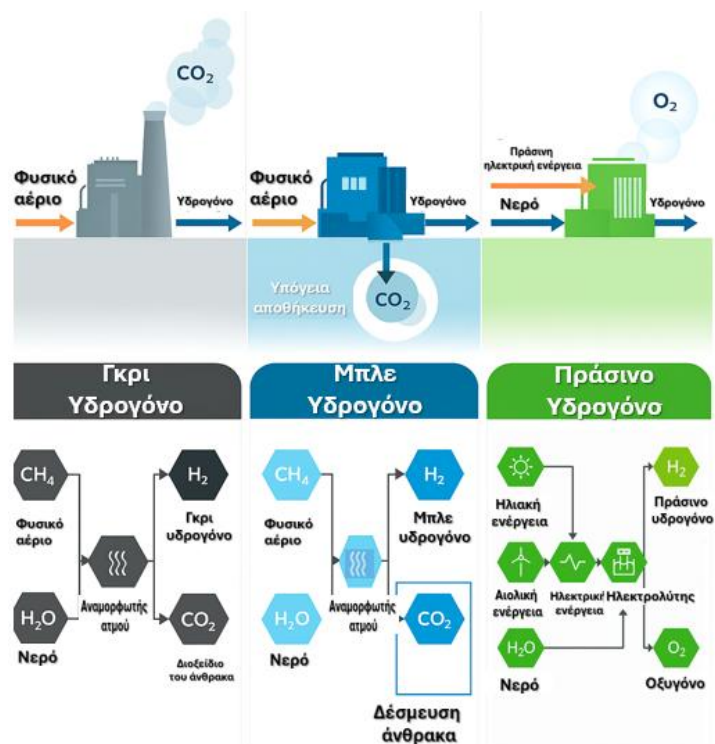
(WE). Ωστόσο με την παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα με εκπομπές CO₂. Για την εφαρμογή του λοιπόν ως καύσιμο ευρείας χρήσης απαιτούνται τεχνολογικές εξελίξεις τόσο στον τομέα της παραγωγής όσο και μείωση του κόστους. Σε αυτό το πλαίσιο οι ερευνητικές μελέτες επικεντρώνονται σε οικονομικά βιώσιμες, πρακτικές, αξιόπιστες, και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους παραγωγής¹⁷.

Αν και το υδρογόνο είναι άχρωμο αέριο, υπάρχουν σχεδόν εννιά χρώματα που περιγράφουν τις μεθόδους παραγωγής του, το είδος της χρησιμοποιούμενης ενέργειας, το κόστος του υδρογόνου και τις σχετικές εκπομπές αερίων κατά την διαδικασία αυτή⁵. Παρακάτω περιγράφονται οι τρεις βασικότερες χρωματικές κατηγορίες που ταξινομείται το υδρογόνο, υποδεικνύοντας την καθαρότητα του ως προς τις εκπομπές CO₂^{16,18}.

Το πράσινο υδρογόνο, παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης, όπου το νερό (H₂O) διασπάται σε υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O₂) χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως ηλιακή, αιολική ή υδροηλεκτρική^{7,19}. Εξαιτίας του τρόπου παραγωγής του, αποκαλείται επίσης "καθαρό υδρογόνο", "ανανεώσιμο υδρογόνο", ή "υδρογόνο χαμηλών εκπομπών άνθρακα". Παρόλο που σήμερα αντιπροσωπεύει πολύ μικρό ποσοστό στις μεθόδους παραγωγής, λόγω του υψηλού κόστους της²⁰, έχει εξαιρετικές προοπτικές για μελλοντικές εφαρμογές, καθώς είναι ο καθαρότερος τύπος υδρογόνου, ο οποίος θα συμβάλει ουσιαστικά στην προσπάθεια για μηδενική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα⁵. Το κόστος του συγκεκριμένου τύπου υδρογόνου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, με το σημερινό εύρος κόστους να κυμαίνεται περίπου στα 2,28- 7,39 USD/kg H₂⁵.

Το γκρι υδρογόνο παράγεται από την αφυδρογόνωση ορυκτών καυσίμων^{19,21}. Υπάρχουν δύο βασικές διεργασίες παραγωγής. Η μία αφορά την αναμόρφωση κατά την οποία ένα ορυκτό καύσιμο αντιδρά με ατμό, απελευθερώνοντας έτσι H₂ καθώς και μονοξείδιο του άνθρακα και η άλλη αφορά την μερική οξείδωση, μία διεργασία όπου ένα ορυκτό καύσιμο καίγεται με ελλειμματική ποσότητα οξυγόνου²⁰. Στην σημερινή εποχή το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου υδρογόνου αντιστοιχεί σε γκρι υδρογόνο και χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία και για την παραγωγή αμμωνίας. Το κύριο μειονέκτημα του σχετίζεται με τις υψηλές εκπομπές CO₂ κατά την παραγωγή του. Το κόστος του γκρι υδρογόνου αγγίζει τα 0,8 USD/kg H₂ σε περιοχές με χαμηλές τιμές φυσικού αερίου, ενώ η μέση τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 0,67- 1,31 USD/kg H₂⁵.

Το μπλε υδρογόνο αποτελεί μια ελκυστική επιλογή για παραγωγή υδρογόνου χαμηλών εκπομπών άνθρακα καθώς βασίζεται στην παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, αλλά με ένα σύστημα δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (CCUS). Καθώς δεν εκπέμπεται CO₂, θεωρείται μια εναλλακτική λύση κατά τη διάρκεια της ενεργειακής μετάβασης, μιας και προσφέρει τη δυνατότητα κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων, αλλά με ταυτόχρονη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα. Το κόστος για το μπλε υδρογόνο που παράγεται από φυσικό αέριο κυμαίνεται στα 0,99-1,83 USD /kg H₂ ενώ εκείνο που παράγεται από άνθρακα κοστίζει περίπου 1,6- 2,05 USD /kg H₂^{5,22}.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση παραγωγής, Γκρι, μπλε, πράσινου υδρογόνου ²³.

1.2.2 Ο ρόλος της τεχνητής νοημοσύνης (AI) στην παραγωγή υδρογόνου

Ο ορισμός της τεχνητής νοημοσύνης (AI) μπορεί να αποδοθεί ως η επιστήμη της κατασκευής μηχανών που έχουν την ικανότητα εκμάθησης και εκτέλεσης εργασιών που παραδοσιακά θεωρούνται ότι απαιτούν ανθρώπινη νοημοσύνη ²⁴. Η μηχανική μάθηση (Machine Learning – ML) αποτελεί έναν θεμελιώδη κλάδο της τεχνητής νοημοσύνης, ο οποίος δίνει τη δυνατότητα στους υπολογιστές να επεξεργάζονται εκτεταμένα σύνολα δεδομένων, να αναγνωρίζουν υποκείμενα μοτίβα και να διαμορφώνουν προβλέψεις ή αποφάσεις με ελάχιστη ανθρώπινη παρέμβαση. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα βελτιστοποίησης περίπλοκων συστημάτων, ενισχύοντας την αποδοτικότητα και μειώνοντας το λειτουργικό κόστος, μέσω της συνεχούς μάθησης από τα δεδομένα και της προσαρμογής των διαδικασιών σε πραγματικό χρόνο. Τα χαρακτηριστικά αυτά την καθιστούν απαραίτητη σε τομείς όπως η υγεία, η ενέργεια, η χρηματοοικονομική και η βιομηχανική παραγωγή αυξάνοντας την παραγωγικότητα και προωθώντας γρήγορες και αποτελεσματικές λύσεις στα αναδυόμενα προβλήματα²⁵. Μελέτες δείχνουν ότι στον ενεργειακό τομέα και ειδικότερα όσον αφορά τα συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), έχουν γίνει πιο αξιόπιστα, αποδοτικά και βιώσιμα όταν περιλαμβάνονται τεχνικές AI²⁶. Οι αλγόριθμοι τεχνητής νοημοσύνης έχουν συμβάλει καθοριστικά στην ακρίβεια και την αποδοτικότητα διαφόρων συστημάτων παραγωγής ενέργειας και πόσον μάλλον στη σημερινή εποχή στο πεδίο παραγωγής υδρογόνου^{25,27}.

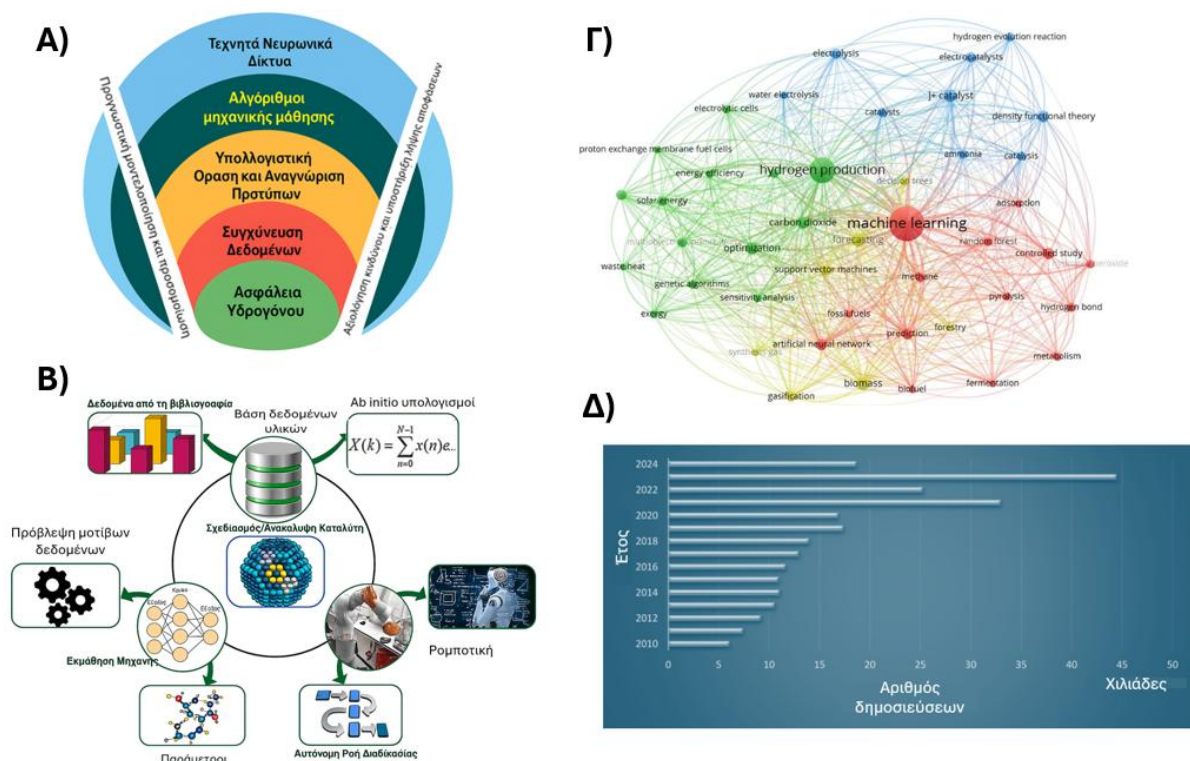
Μια από ελκυστικότερες εφαρμογές του ΑΙ αφορά την παραγωγή πράσινου υδρογόνου και συγκεκριμένα την ηλεκτρόλυση του νερού για το σκοπό αυτό, μέσω της βελτιστοποίησης της απόδοσης των ηλεκτρολυτών, της επιλογής κατάλληλων υλικών των ηλεκτροδίων καθώς και της ανάπτυξης νέων καταλυτών στο πεδίο αυτό^{25,27,28}. Οι αλγόριθμοι ML μπορούν να προβλέψουν τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των συστημάτων παραγωγής, προσαρμοσμένες σε πραγματικό χρόνο, μεγιστοποιώντας την παραγωγή υδρογόνου και ελαχιστοποιώντας την κατανάλωση ενέργειας. Για την ενίσχυση της αποδοτικότητας στην παραγωγή υδρογόνου, έχουν αναπτυχθεί και επικυρωθεί διάφορα μοντέλα μηχανικής μάθησης, όπως μέθοδοι ανάλυσης παλινδρόμησης, νευρωνικά δίκτυα και τεχνικές ενισχυτικής μάθησης. Τα μοντέλα είναι εκπαιδευμένα από το ιστορικό δεδομένων διαδικασιών ηλεκτρόλυσης και πειραματικών διατάξεων προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή ακρίβεια και αξιοπιστία στις προβλέψεις και στη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των συστημάτων. Με τη χρήση του ΑΙ είναι πιθανή η εξοικονόμηση ενέργειας έως και 20% και μείωση του κόστους κατασκευής κατά 24%. Είναι αξιοσημείωτο πως η ένταξη της τεχνητής νοημοσύνης στην παραγωγή υδρογόνου έχει προσεγγίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών κάτι που φαίνεται από τον αριθμό των δημοσιεύσεων στο πεδίο αυτό όπως υποδεικνύονται στο Google Scholar²⁹.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το γκρι υδρογόνο αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή υδρογόνου στο ενεργειακό πεδίο, παρόλα αυτά εκτιμάται ότι είναι υπεύθυνο για το 2% των εκπομπών CO₂, κάτι που ισοδυναμεί με 830 Mt CO₂ ετησίως. Η βελτιστοποίηση της παραγωγής του, είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία, λόγω της ύπαρξης πολλών συνιστωσών και λειτουργικών παραμέτρων όπως η ποιότητα της πρώτης ύλης, η κινητική και οι συνθήκες της αντίδρασης, η απόδοση των καταλυτών κ.α. Σε αυτό το πλαίσιο, η μηχανική μάθηση χρησιμοποιείται για να προβλέψει την ποσότητα των προϊόντων που παράγονται από το αέριο σύνθεσης, όπως το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, με βάση τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της πρώτης ύλης και τις συνθήκες λειτουργίας. Μέσα από διάφορες τεχνικές η μηχανική μάθηση, βοηθά στη ρύθμιση των παραμέτρων της αεριοποίησης ώστε να αυξάνεται η παραγωγή υδρογόνου και να μειώνονται τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Επιπλέον, επιτρέπει την παρακολούθηση διεργασιών σε πραγματικό χρόνο και την έγκαιρη ανίχνευση σφαλμάτων, βελτιώνοντας έτσι την αποδοτικότητα του συστήματος και περιορίζοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις²⁵.

Αναμφισβήτητα δεν θα μπορούσε να λείπει η εφαρμογή του ΑΙ στην διαδικασία παραγωγής μπλε υδρογόνου, μιας και το τελευταίο αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για μεγάλης κλίμακας παραγωγή υδρογόνου, ειδικότερα στους τομείς της βιομηχανικής παραγωγής, των μεταφορών και της ηλεκτροπαραγωγής. Όπως στην περίπτωση του γκρι υδρογόνου, έτσι και σε αυτή η τεχνητή νοημοσύνη και ειδικά η μηχανική μάθηση στοχεύουν στο να γίνουν οι διαδικασίες παραγωγής πιο αποδοτικές και οικονομικές. Πέρα από την πρόβλεψη της απόδοσης των αντιδράσεων κάτω από διαφορετικές συνθήκες, βελτιστοποιούνται κρίσιμες παράμετροι προς την κατεύθυνση αυτή. Επιπλέον, τα μοντέλα ML στοχεύουν στην βέλτιστη δέσμευση και αποθήκευση του CO₂, η οποία αποτελεί το βασικό στοιχείο διαφοροποίησης από το γκρι υδρογόνο²⁵.

Στο πλαίσιο της παρούσας υποενότητας, κατέχει ιδιαίτερης αναφοράς, η εφαρμογή του ΑΙ στον σχεδιασμό καταλυτών για την εφαρμογή τους σε αντιδράσεις που στοχεύουν στην παραγωγή υδρογόνου. Οι καταλύτες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την αποδοτικότητα και τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας διαφόρων μεθόδων, όπως η αναμόρφωση με ατμό, η ηλεκτρόλυση νερού και οι φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες. Θεωρείται ότι, η τεχνητή νοημοσύνη έχει φέρει επανάσταση στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη καταλυτών, επιτρέποντας την ταχύτερη ανακάλυψη υλικών μέσω των προβλέψεων των υπολογιστικών μοντέλων που χρησιμοποιεί η μηχανική μάθηση. Η εποχή του ΑΙ στον τομέα των καταλυτών, μπορεί να βελτιστοποιήσει τη σύνθεση, τη δομή και άλλα χαρακτηριστικά με στόχο την καλύτερη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου³⁰.

Με βάσει τα παραπάνω δεδομένα, τα οποία προκύπτουν από πλήθος δημοσιεύσεων όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου και την εφαρμογή του ΑΙ σε αυτή, γίνεται φανερή η μετάβαση σε μία νέα εποχή. Οι διάφορες τεχνικές και υπολογιστικά μοντέλα που χρησιμοποιεί η μηχανική μάθηση, μπορούν να βοηθήσουν στην πορεία παραγωγής υδρογόνου, από τον σχεδιασμό των καταλυτών που θα λάβουν μέρος στις καταλυτικές αντιδράσεις, στην παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο των διεργασιών έως την πρόβλεψη σφαλμάτων και την αντιμετώπισή τους, με στόχο πιο γρήγορες και αποτελεσματικές διαδικασίες.



Εικόνα 4: Α) Ψηφιακές τεχνικές σε ζητήματα ασφάλειας χρήσης υδρογόνου³¹, Β) ο ρόλος της τεχνητής νοημοσύνης στον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση καταλυτών³⁰, Γ) Συχνές λέξεις-κλειδιά των εφαρμογών ML στην παραγωγή υδρογόνου σύμφωνα με τη βάση δεδομένων Scopus²⁵, Δ) Επιστημονικές δημοσιεύσεις σχετικά με την εφαρμογή του ΑΙ στην παραγωγή του πράσινου υδρογόνου όπως σημειώθηκαν από την Google Scholar²⁹.

1.2.3 Το υδρογόνο πρωταγωνιστής στις βιώσιμες μεταφορές

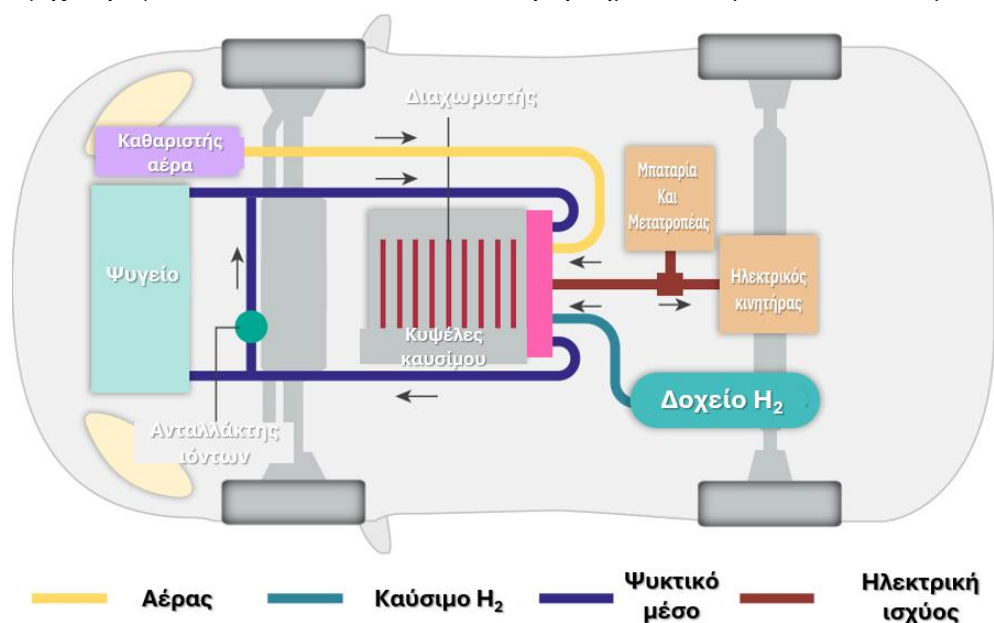
Το υδρογόνο θα μπορούσε να διαδραματίσει βασικό ρόλο στις μεταφορές στο μέλλον, ιδίως σε ηλεκτρικά οχήματα με κυψέλες καυσίμου (FCEV). Βασικό πλεονέκτημα του αποτελεί η ενεργειακή πυκνότητα και η δυνατότητα ταχείας ανατροφοδότησης, γεγονός που το καθιστά προτιμότερο από τις μπαταρίες, ιδίως στις περιπτώσεις των μακρινών μετακινήσεων³². Η τεχνολογία αυτή έχει προοπτικές να εφαρμοστεί σε επιβατικά οχήματα, βαρέα φορτηγά οχήματα, τρένα, μη επανδρωμένα οχήματα κ.α.

Ξεκινώντας από την βαριά βιομηχανία της ναυτιλίας, οι συμβατικοί κινητήρες καυσίμων που χρησιμοποιούνται απελευθερώνουν ατμοσφαιρικούς ρύπους και αέρια του θερμοκηπίου στο περιβάλλον. Στο πλαίσιο της ρύθμισης αυτών των επιβλαβών αερίων, ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) ψήφισε άρθρο για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία. Η αυξημένη απόδοση των θαλάσσιων κυψελών καυσίμου, έχει εντείνει τις έρευνες των επιστημόνων λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η παροχή ενέργειας έκτακτης ανάγκης και η πρόωση είναι οι κύριες ενεργειακές απαιτήσεις των πλοίων, οι οποίες μπορούν να παραχθούν μέσω καθαρών κυψελών καυσίμου υδρογόνου αντικαθιστώντας τα συμβατικά καύσιμα¹⁶. Η εφαρμογή της τεχνολογίας υδρογόνου στα πλοία χρονολογείται από ήδη από την δεκαετία του 1980, όταν το γερμανικό Πολεμικό Ναυτικό άρχισε να εξοπλίζει τα υποβρύχια του με κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) τις οποίες παρείχε η Siemens. Απόδειξη και ισχυρό επίτευγμα της σύγχρονης ιστορίας, αποτελεί η χρήση κυψελών καυσίμου υδρογόνου στο εμπορικό πλοίο “Viking Lady” (Νορβηγία) το 2009, με σύστημα τροφοδοσίας υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG). Από εκεί και έπειτα ενισχύθηκε περαιτέρω το παγκόσμιο ενδιαφέρον για τις βιώσιμες ναυτιλιακές τεχνολογίες. Ξεπερνώντας τα σύνορα της Ευρώπης και φτάνοντας κοντά στο σήμερα, τον Οκτώβριο του 2023, η Κίνα παρουσίασε το πρώτο της δοκιμαστικό πλοίο που κινείται με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου με το όνομα “Three Gorges Hydrogen Boat No. 1”, σηματοδοτώντας μια σημαντική ανακάλυψη για την τεχνολογία υδρογόνου στον τομέα της εσωτερικής ναυτιλίας της Κίνας³³. Τα παραπάνω δηλώνουν μια ταχέως εξελισσόμενη εποχή όπου το υδρογόνο θα διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ναυτιλιακή βιομηχανία.

Συνεχίζοντας στα μέσα μαζικής μεταφοράς τα τρένα αποτελούν το πιο οικονομικό μέσο για τους πολίτες ενώ χρησιμοποιούνται επίσης και για τη μεταφορά αγαθών. Συμβατικά η λειτουργία του σιδηρόδρομου εξαρτάται από τα ορυκτά καύσιμα οδηγώντας στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Για την αντιμετώπιση των βλαβερών εκπομπών αλλά και την μείωση της ηχορύπανσης παρουσιάστηκε στην έκθεση InnoTrans, στο Βερολίνο το 2016 το Coradia iLint, ένα τρένο που λειτουργεί με υδρογόνο. Τέθηκε σε λειτουργία το 2020 με σκοπό να διανύσει 100 χιλιόμετρα μεταξύ πόλεων στη βόρεια Γερμανία^{16,34}. Σύμφωνα με τους Nqodi και συνεργάτες³⁵, έχουν συνολικά αναπτυχθεί 16 προαστιακά τρένα υδρογόνου, 61 ακόμη βρίσκονται σε στάδια κατασκευής και πάνω από 2 έργα υδρογονοκίνητων ατμομηχανών. Σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης (ICE), οι κυψέλες καυσίμου εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή απόδοση, χαμηλό θόρυβο και λειτουργία χωρίς βλαβερές εκπομπές με μοναδικά παραπροϊόντα τους υδρατμούς και τη θερμότητα. Σε αυτό το πλαίσιο

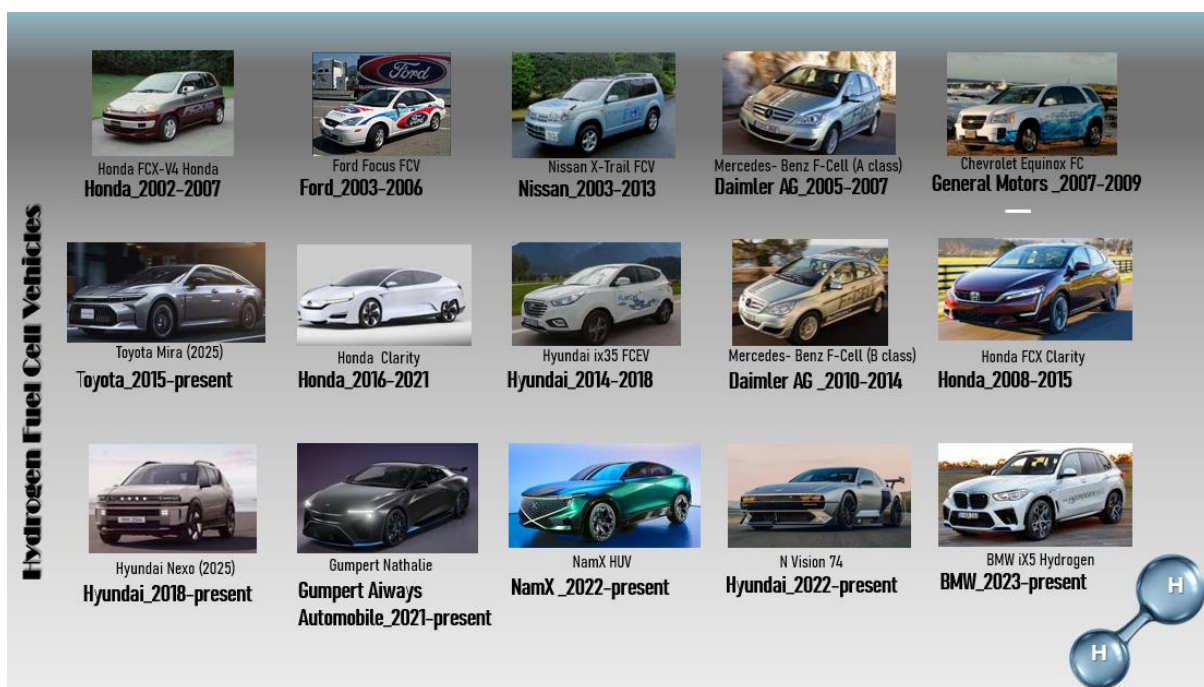
τα τρένα υδρογόνου είναι ευέλικτα σε επίπεδα υβριδισμού, γρήγορα, καθαρά, αποδοτικά και με χαμηλό κόστος, ενώ δεν περιορίζονται από τις υπάρχουσες υποδομές³⁵.

Ένας από τους σπουδαιότερους τομείς των μεταφορών αφορά εκείνον της αυτοκινητοβιομηχανίας. Η χρήση ηλεκτρικών οχημάτων με κυψέλες καυσίμου (FCEVs) αποτελεί έναν βιώσιμο τρόπο ενεργειακής μετάβασης, παρέχοντας υψηλή απόδοση με ταυτόχρονη απουσία βλαβερών εκπομπών αερίων¹⁰. Τα οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (HFCVs) χρησιμοποιούν υδρογόνο για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω αντίδρασης με το οξυγόνο. Μελέτες έχουν δείξει ότι μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατά 50–90% σε σύγκριση με τα οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης (ICE), ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του υδρογόνου. Παρόλο που τα τελευταία χρόνια σημειώθηκε έντονο ενδιαφέρον στην χρήση οχημάτων με μπαταρία (BEVs), τα HFCVs θεωρούνται καταλληλότερα στην περίπτωση μεγάλων εμπορικών οχημάτων και για διαδρομές μεγάλης εμβέλειας, καθώς προσφέρουν γρήγορο ανεφοδιασμό και δεν αντιμετωπίζουν τα προβλήματα βάρους και χρόνου φόρτισης των μπαταριών³⁶. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό πωλήσεων HFCVs οχημάτων αναμένεται να φτάσει το 3% το 2030 και να αυξηθεί έως και 36% το 2050²¹. Σε σχετική έρευνα που αφορούσε σκέψεις Κινέζων καταναλωτών για την εφαρμογή των HFCVs, οι τελευταίοι έθεσαν στο επίκεντρο ζητήματα που αφορούσαν την ασφάλεια των οχημάτων, την αναλογία σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS) προς τα συμβατικά πρατήρια καυσίμων, την αυτονομία οδήγησης, την συντήρηση τους και το κόστος καυσίμων³⁶. Η κίνηση τέτοιων οχημάτων πραγματοποιείται με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού κινητήρα, μιας μπαταρίας και μιας κυψέλης καυσίμου. Το υδρογόνο μετατρέπεται σε ενέργεια από την κυψέλη καυσίμου, με αποτέλεσμα την λειτουργία του κινητήρα. Η μπαταρία αποθηκεύει πρόσθετη ενέργεια και υποστηρίζει τον κινητήρα. Τα HFCVs παρέχουν πλεονεκτήματα, όπως κάλυψη μεγάλης εμβέλειας και ελάχιστες εκπομπές, αλλά έχουν επίσης μειονεκτήματα, όπως η έλλειψη σταθμών πλήρωσης υδρογόνου και το υψηλό κόστος παραγωγής υδρογόνου, ωστόσο, τα τελευταία προβλήματα αναμένεται να αντιμετωπιστούν³⁷.



Εικόνα 5: Τα κύρια εξαρτήματα των οχημάτων κυψελών καυσίμου υδρογόνου.

Οι κατασκευαστές οχημάτων άρχισαν να παράγουν επιβατικά οχήματα με καύσιμο υδρογόνο το 2002, και μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί διάφορα μοντέλα. Από τις προδιαγραφές των διαθέσιμων HFCVs προκύπτει ότι επί του παρόντος προτιμάται η υβριδική χρήση με μπαταρίες. Η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είναι η πιο διαδεδομένη συστοιχία κυψελών καυσίμου με την απόδοσή της να βελτιώνεται συνεχώς¹⁶. Στην [Εικόνα 6:] παρουσιάζεται η χρονική πορεία ανάπτυξης αυτοκινήτων με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Πολλά από αυτά λειτουργούν με υβριδικό τρόπο κάνοντας χρήση μπαταρίας. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα περιλαμβάνουν το μοντέλο Toyota MIRAI II ένα όχημα με κυψέλη καυσίμου, προσφέροντας αυτονομία 650 km, με κινητήρα ισχύος 135 kW, χωρητικότητα ρεζερβουάρ 5,6 kg υδρογόνου και κατανάλωση 0,76 kg H₂ ανά 100 km. Το Hyundai NEXO (5ης γενιάς) με κυψέλη καυσίμου, προσφέρει αυξημένη αυτονομία 756 km , με κινητήρα 120 kW, χωρητικότητα 6,33 kg και κατανάλωση 0,84 kg H₂ ανά 100 km. Το μοντέλο Mercedes-Benz GLC F-CELL ως υβριδικό ηλεκτρικό όχημα με κυψέλη καυσίμου και μπαταρία ιόντων λιθίου (13,8 kWh), χαρακτηρίζεται από αυτονομία 478 km, συνολική ισχύ 141,55 kW, χωρητικότητα 4,4 kg και κατανάλωση 0,97 kg H₂/100 km. Τέλος, το Honda Clarity Fuel Cell, όχημα με κυψέλη καυσίμου, προσφέρει εμβέλεια 589 km, ισχύ 130 kW, χωρητικότητα 5 kg και κατανάλωση 0,76 kg H₂ στα 100 km και το Hyundai ix35 (4ης γενιάς) με κυψέλη καυσίμου, προσφέρει 594 km, κινητήρα 100 kW, χωρητικότητα 5,64 kg και κατανάλωση 1 kg H₂ ανά 100 km. Τα παραπάνω στοιχεία αναδεικνύουν τις διαφορές στην ενεργειακή απόδοση, στην ισχύ και στην αποθήκευση υδρογόνου μεταξύ των επικρατέστερων FCEVs της αγοράς¹⁶.



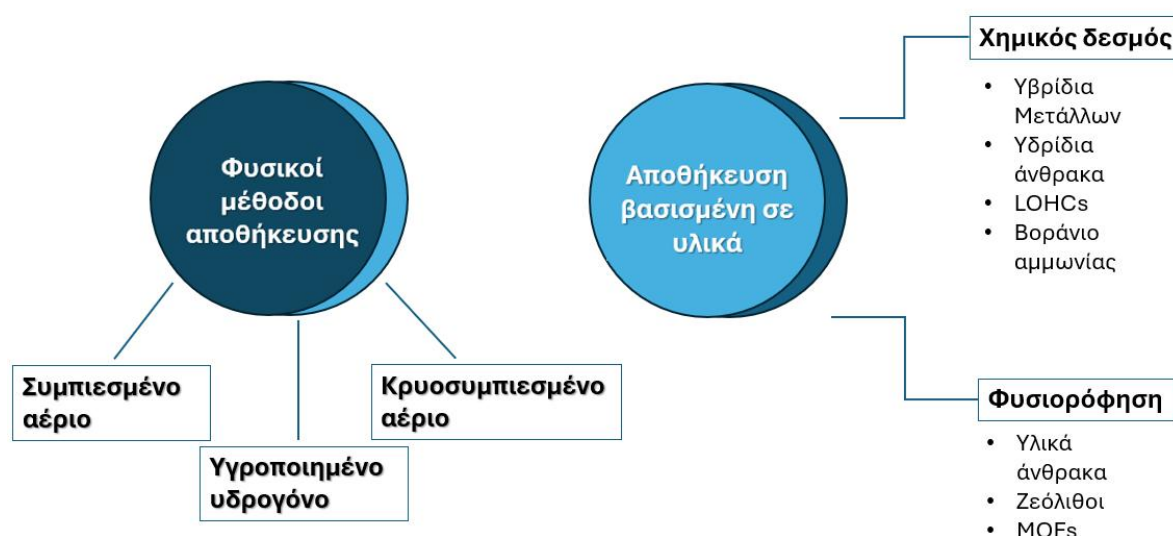
Εικόνα 6: Εμπορικά παραγόμενα-άμεσα διαθέσιμα οχήματα κυψέλης καυσίμου υδρογόνου κατά την πορεία του χρόνου^{16,38,39}

1.2.4 Τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου

Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί στην σύγχρονη εποχή έναν τομέα εντατικής μελέτης ιδίως μετά την επέκταση των τεχνολογιών υδρογόνου και κυψελών καυσίμου. Το υδρογόνο διαθέτει υψηλή βαρυμετρική πυκνότητα και χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα και επομένως απαιτείται η ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών αποθήκευσης για την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων του υδρογόνου και την εδραίωσή του σε ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον^{23,40}. Οι τεχνολογίες αυτές ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες : Αυτές που βασίζονται στην ανάπτυξη-χρήση υλικών για αποθήκευση υδρογόνου (χημική μέθοδος) και σε εκείνες που στηρίζονται σε φυσικές μεθόδους^{23,40-44}. Στις φυσικές μεθόδους ανήκουν το συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο (compressed gas), το υγροποιημένο υδρογόνο (liquid hydrogen) και το κρυοσυμπιεσμένο αέριο (cryo-compressed hydrogen). Η αποθήκευση συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου χρησιμοποιεί δοχεία υψηλής πίεσης (συνήθως μεταξύ 350 και 700 bar) για την αποθήκευση αερίου υδρογόνου, γεγονός που την καθιστά ιδανική σε περιπτώσεις που απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου ή γρήγορος ανεφοδιασμός. Για την αποθήκευση υγροποιημένου υδρογόνου απαιτείται η ψύξη του σε θερμοκρασίες μικρότερες των -253°C , και η φύλαξη του σε μονωμένα δοχεία. Η κρυοσυμπιεσμένη αποθήκευση υδρογόνου συνδυάζει κρυογενική ψύξη και υψηλή πίεση, προσφέροντας μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και μειωμένες απώλειες σε σχέση με το υγροποιημένο υδρογόνο. Ωστόσο, παραμένει πολύπλοκη και δαπανηρή λόγω των απαιτητικών συνθηκών λειτουργίας^{40,42,45}. Σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως οι φυσικές μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου, ωστόσο στην περίπτωση του συμπιεσμένου υδρογόνου, απαιτούνται βαριές και ακριβές δεξαμενές υψηλής αντοχής, ενώ η ογκομετρική πυκνότητα παραμένει σχετικά χαμηλή (40 g/L). Αντίθετα στην περίπτωση του υγρού υδρογόνου, υπάρχει μεγάλο ενεργειακό κόστος για την υγροποίηση του (περίπου το 30% της ενέργειας), καθώς και απώλειες λόγω εξάτμισης, ενώ παράλληλα απαιτείται αυστηρή μόνωση^{46,47}.

Η αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά αποτελεί μια αναδυόμενη τεχνολογία που επιτρέπει την ασφαλή και αποδοτική ενσωμάτωση του υδρογόνου σε στερεά μέσα. Σε αντίθεση με τις συμβατικές φυσικές μεθόδους, που απαιτούν ογκώδεις δεξαμενές αερίου ή υγρού υδρογόνου, η εναλλακτική αυτή προσφέρει υψηλή χωρητικότητα σε πιο συμπαγή μορφή. Διακρίνονται κυρίως σε τεχνικές φυσιορρόφησης και χημειορρόφησης⁴⁰. Η φυσιορρόφηση περιλαμβάνει την ασθενή φυσική προσρόφηση μορίων υδρογόνου στις επιφάνειες στερεών υλικών μέσω δυνάμεων van der Waals⁴⁰. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πορώδη υλικά ή νανοδομές, όπως τα MOF, υλικά με βάση των άνθρακα, ζεόλιθοι και πολυμερή που προσφέρουν υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης. Ωστόσο, τεχνικά ζητήματα που σχετίζονται με την κινητική και την ικανότητα αναστρεψιμότητας των διαδικασιών πρέπει να αντιμετωπιστούν για ευρύτερες πρακτικές χρήσεις⁴⁵. Από την άλλη μεριά στη χημειορρόφηση αποθηκεύεται το υδρογόνο μέσω χημικής δέσμευσης με μέταλλα ή κράματα μετάλλων, σχηματίζοντας σταθερά υδρίδια και προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο υψηλή πυκνότητα και μακροχρόνια αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά απαιτείται περισσότερη ενέργεια ενεργοποίησης και η προς αποθήκευση ποσότητα εξαρτάται σημαντικά από τις δραστικές θέσεις του υλικού⁴⁰.

Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα υδριδίων μετάλλων αποτελούν υλικά όπως το LaNi_5 (1,5–2,0% κ.β), το NaBH_4 ή το TiFe (1,0–1,5% κ.β), τα οποία χρησιμοποιούνται συχνότερα για αναστρέψιμη αποθήκευση υδρογόνου⁴⁵. Παρά τα πλεονεκτήματα της χρήσης στερεών υλικών για την αποθήκευση υδρογόνου, η ευρεία εφαρμογή τους περιορίζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την απελευθέρωση του υδρογόνου και από τη χαμηλή ταχύτητα επαναφόρτισής τους. Με τα δεδομένα αυτά, η αναζήτηση υλικών αποθήκευσης σε υγρή μορφή έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, καθώς έχουν την δυνατότητα απελευθέρωση του υδρογόνου πιο εύκολα και σε ήπιες συνθήκες. Η ένυδρη υδραζίνη ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), με περιεκτικότητα υδρογόνου έως 8,0% κ.β., έχει αναδειχθεί σε πολλά υποσχόμενο φορέα, καθώς μπορεί να διασπάται σε υδρογόνο και άζωτο σε θερμοκρασία δωματίου⁴⁸. Στο πλαίσιο αυτό οι υγροί οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHCs), έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική για μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα και για μεγάλες αποστάσεις.



Εικόνα 7: Τεχνικές αποθήκευσης υδρογόνου ⁴⁰

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της χρήσης τους αφορούν την υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης, την αποτελεσματική ανακύκλωση άνθρακα, τη μακροχρόνια χρήση και την αυξημένη ασφάλεια τους¹⁷. Ταυτόχρονα, η έλευση των LOHCs σηματοδότησε μια σημαντική ανακάλυψη στην τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου, παρέχοντας ασφάλεια στις μεταφορές και την δυνατότητα ελεγχόμενης απελευθέρωσης. Πρόκειται για μία καινοτόμο πρόταση που αντιμετωπίζει τα μακροχρόνια μειονεκτήματα των συμβατικών προσεγγίσεων αποθήκευσης, όπως η χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα και η ανάγκη για ακραίες πιέσεις υγροποίησης, προωθώντας το υδρογόνο όχι μόνο ως αποτελεσματικό αλλά και πρακτικό φορέα καθαρής ενέργειας⁴⁹. Οι LOHCs ανήκουν στην κατηγορία των αναστρέψιμων και κυκλικών φορέων υδρογόνου, στους οποίους το υδρογόνο αποθηκεύεται μέσω μιας αναστρέψιμης χημικής αντίδρασης (υδρογόνωση)^{46,50}. Όταν απαιτείται, το αποθηκευμένο υδρογόνο απελευθερώνεται από το υγρό μέσο μέσω της αντίστροφης χημικής αντίδρασης (αφυδρογόνωση)⁴⁶. Στη συνέχεια, ο ‘φτωχός’ σε υδρογόνο φορέας μπορεί να επαναφορτωθεί με υδρογόνο,

πραγματοποιώντας έναν συνεχή κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης^{46,50}. Μερικοί από τους πιο συνηθισμένους LOHCs παρουσιάζονται στον [Πίνακας 1:] Το φορμικό οξύ (FA) με περιεκτικότητα 4,4% κ.β, αν και δεν εμφανίζει τον άμεσο κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης, αποτελεί έναν από τους πιο μελετημένους υγρούς οργανικούς φορείς υδρογόνου, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται από την διεργασία της αφυδρογόνωσης, μπορεί να υποστεί αντίδραση υδρογόνωσης και να σχηματίσει εκ νέου το FA^{17,51}.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα LOHC¹⁷.

LOHCs	Περιεκτικότητα υδρογόνου (%κβ)	Θερμοκρασία αφυδρογόνωσης (K)
Κυκλοεξάνιο ⇌ Βενζόλιο	7.2	300–320
Μεθυλοκυκλοεξάνιο ⇌ Τολουόλιο	6.2	300–350
Δεκαλίνη ⇌ Ναφθαλίνη	7.3	320–340
Περυδρο-διβενζυλοτολουόλιο ⇌ Διβενζυλοτολουόλιο	6.2	260–310
Δικυκλοεξάνιο ⇌ Διφαινύλιο	7.27	310–330
Ινδολίνη ⇌ Ινδόλιο	1.6	110
4-Αμινοπυριδίνη ⇌ 4-Αμινοπυριδίνη	6.1	170
Δωδεκαϋδροκαρβαζόλιο ⇌ καρβαζόλιο	6.7	100

Εικόνα 8: Τρέχουσα αλυσίδα εφοδιασμού LOHC⁵².

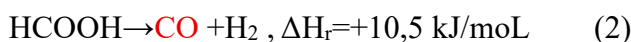


1.2.4.1 Το Φορμικό οξύ (FA) ως φορέας υδρογόνου

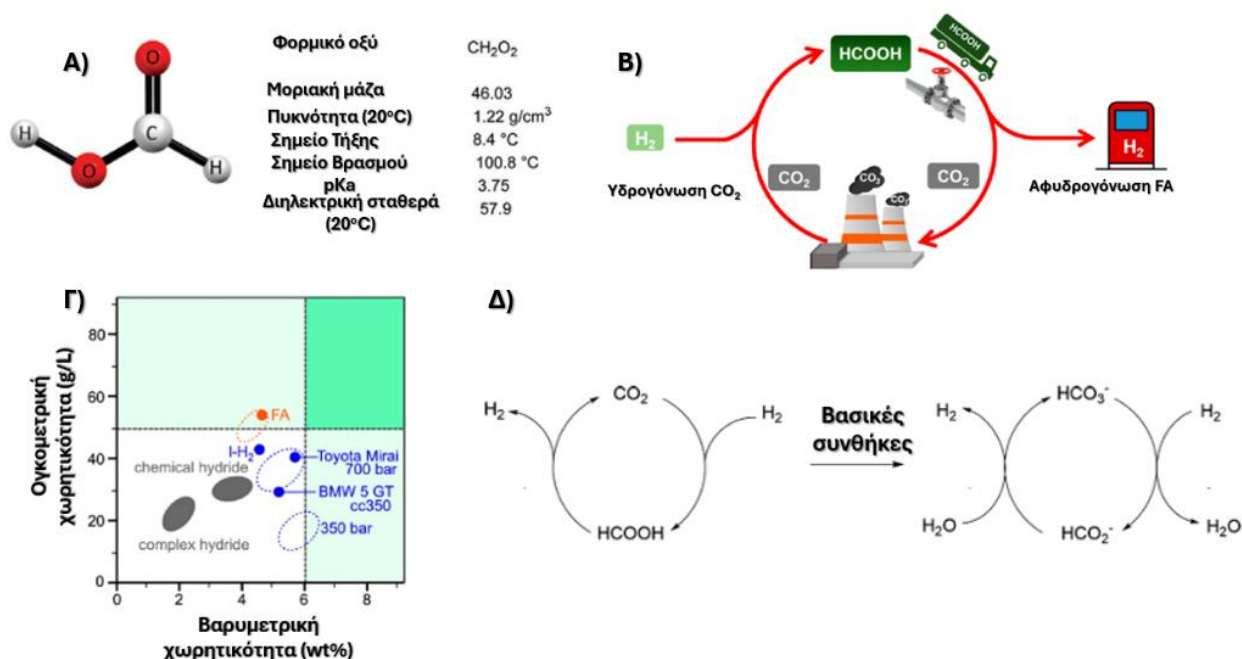
Το μυρμηκικό οξύ ή αλλιώς φορμικό οξύ ή μεθανικό οξύ, οφείλει την ονομασία του στη λατινική λέξη για τα μυρμήγκια (*Formica*), καθώς ανακαλύφθηκε μέσα από πειραματικές μελέτες στις αρχές της δεκαετίας του 1770, σχετικά με ένα όξινο υγρό που απαντάται σε αυτά. Έχοντας χημικό τύπο HCOOH, το FA, αποτελεί το απλούστερο οργανικό οξύ, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη γεωργία, στη βιομηχανία καουτσούκ, στη φαρμακευτική βιομηχανία, στις ζωοτροφές και στη βιομηχανία υφασμάτων. Εκτός του ότι αποτελεί χημικό προϊόν υψηλής αξίας, χαρακτηρίζεται ως καίριος φορέας και μέσο αποθήκευσης ενέργειας, προσφέροντας έτσι μία πιθανή λύση στην ενεργειακή κρίση και την ‘πράσινη’ μετάβαση⁵³. Το FA, είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και έχει πυκνότητα 1,22 g/mL⁴⁸. Συνήθως παράγεται μέσω υδρόλυσης του μεθανικού μεθυλεστέτρα και μπορεί επίσης να παραχθεί με αναγωγή του CO₂ με H₂ παρουσία κατάλληλου καταλύτη. Το FA είναι ένα ισχυρό και διαβρωτικό οξύ, ωστόσο, είναι μη τοξικό και κατάλληλο για εύκολη μεταφορά, χειρισμό και ασφαλή αποθήκευση⁴⁸. Από άποψη μεταφοράς, η υγρή κατάσταση του οξέος, και οι κινητικά σταθερές ιδιότητες του επιτρέπουν τη μεταφορά του μέσω των υφιστάμενων

υποδομών μεταφοράς καυσίμων (π.χ. αγωγοί), γεγονός που παρουσιάζει μεγάλο οικονομικό όφελος για τη μεταφορά υδρογόνου⁵⁴.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές οδοί για τη διάσπαση του FA, η μία είναι η αντίδραση αφυδρογόνωσης και η άλλη η αντίδραση αφυδάτωσης, όπως φαίνεται από τις χημικές εξισώσεις(1) και (2) αντίστοιχα⁸.



Δεδομένου ότι το αέριο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που εκπέμπεται είναι επιβλαβές για την λειτουργία κυψέλων καυσίμου υδρογόνου, η αντίδραση (2) πρέπει να αποτραπεί, με την επιλογή κατάλληλων καταλυτών και συνθηκών αντίδρασης^{47,55}. Τα συστήματα κυψελών καυσίμου απαιτούν υπερκάθαρο υδρογόνο για την παραγωγή ενέργειας και επειδή το CO τα δηλητηριάζει, οι συγκεντρώσεις του θα πρέπει να διατηρούνται κάτω από τα 20 ppm για να αποφευχθεί η μακροπρόθεσμη απώλεια απόδοσης⁵⁶. Σε βασικές συνθήκες το FA, υπάρχει με τη μορφή αλάτων του φορμικού οξέος και ο καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης τους απεικονίζεται στην **Εικόνα 9[Δ]**⁴⁷.



Εικόνα 9: Α) Δομή και επιλεγμένες ιδιότητες του FA⁵⁷, Β) Το FA ως υγρός οργανικός φορέας υδρογόνου⁵⁴, Γ) Ενεργειακές πυκνότητες διάφορων υλικών αποθήκευσης υδρογόνου⁵⁴, Δ) Αναστρέψιμοι κύκλοι αποθήκευσης υδρογόνου με βάση τα ζεύγη FA/CO₂ (αριστερά) και αλάτων φορμικού οξέος/ανθρακικών αλάτων (δεξιά)⁴⁷.

1.3 Εισαγωγή στην κατάλυση

1.3.1 Βασικές αρχές της κατάλυσης

Οι χημικές αντιδράσεις είναι παρούσες σε κάθε πτυχή της ανθρώπινης ζωής. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη τους τόσο από άποψη κινητικής όσο και θερμοδυναμικής. Υπάρχουν αντιδράσεις οι οποίες αν και ευνοούνται θερμοδυναμικά ($\Delta G < 0$) έχουν πολύ μικρή ταχύτητα και είναι πρακτικά δύσκολο να παρατηρηθούν. Για αυτές τις περιπτώσεις η εφαρμογή καταλυτών εμφανίζεται ως ιδανική λύση⁵⁸. Ως καταλύτης ορίζεται μία ουσία που έχει την ικανότητα να αυξάνει τον ρυθμό μίας αντίδρασης χωρίς η ίδια να συμμετέχει σε αυτή και έτσι μετά το τέλος της να παραμένει ανέπαφη⁵⁹. Θερμοδυναμικά, η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) μίας καταλυόμενης αντίδρασης είναι μικρότερη από εκείνη που πραγματοποιείται απουσία καταλυτών, μιας και οι τελευταίοι μεταβάλλουν τον μηχανισμό της αντίδρασης. Εξετάζοντας τον καταλύτη σε μοριακό επίπεδο διαπιστώνεται ότι μπορεί να είναι παρών σε διάφορες ενδιάμεσες μορφές, κατά τη διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου. Ένας ενεργός καταλύτης θα περάσει αρκετές φορές από αυτόν τον κύκλο καταστάσεων, παραμένοντας στο τέλος αμετάβλητος. Ο αριθμός των φορών που ένας καταλύτης περνάει από αυτόν τον κύκλο είναι ο αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TurnOver Number-TON). Πρόκειται δηλαδή για τον συνολικό αριθμό των μορίων υποστρώματος που ο καταλύτης μετατρέπει σε προϊόντα και είναι αντιπροσωπευτικός της δραστηριότητας του καταλύτη. Η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (TOF) είναι ο αριθμός των καταλυτικών κύκλων σε μια ορισμένη χρονική περίοδο. Γενικά οι ποσότητες των υποστρωμάτων είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες των καταλυτών⁶⁰.

Οι καταλύτες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες : τους ομογενείς και τους ετερογενείς. Οι πρώτοι βρίσκονται στη ίδια φάση με το υπόστρωμα και, ως εκ τούτου, όλα τα καταλυτικά κέντρα είναι διαθέσιμα για αντίδραση^{59,61}. Οι ομογενείς καταλύτες μπορεί να είναι απλά οξέα ή βάσεις, οξέα κατά Lewis και πολύ συχνά σύμπλοκες ενώσεις⁶⁰. Τα σύμπλοκα, αποτελούνται από ένα μεταλλικό κέντρο που περιβάλλεται από ένα σύνολο οργανικών ή ανόργανων υποκαταστατών ή αλλιώς ligands. Οι ligands προσδίδουν διαλυτότητα και σταθερότητα στο μέταλλο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη ρύθμιση της εκλεκτικότητας ενός συγκεκριμένου καταλύτη προς τη σύνθεση ενός συγκεκριμένου επιθυμητού προϊόντος. Η μεταβολή του μεγέθους, του σχήματος και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των ligands μπορεί να καθορίσει τη θέση δέσμευσης του υποστρώματος και έτσι να κατευθύνει την παραγωγή ενός μόνο προϊόντος ανάμεσα σε άλλα πιθανά. Παρά το πλεονέκτημα της εκλεκτικότητας των ομογενών καταλυτών, σχεδόν όλες οι βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιούν ετερογενείς καταλύτες, λόγω της ευκολίας διαχωρισμού τους από το προϊόν της αντίδρασης και της ανάκτησης τους, αφού βρίσκονται σε διαφορετική φάση από το υπόστρωμα. Οι ετερογενείς καταλύτες στη μεγαλύτερη τους πλειοψηφία είναι μέταλλα ή οξειδία μετάλλων,

είναι πολύ σταθεροί απέναντι στη θερμότητα και την πίεση, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο η καταλυτική δραστηριότητα τους περιορίζεται μόνο στις ενεργές θέσεις τους, δηλαδή στα επιφανειακά άτομα που είναι διαθέσιμα για αντίδραση⁶¹.

Μία από τις παλαιότερες προσεγγίσεις για το σχεδιασμό ιδιαίτερα εκλεκτικών ετερογενών καταλυτών είναι η ακινητοποίηση, ή αλλιώς grafting (επιφανειακή ομοιοπολική σύνδεση μορίων) ομογενών καταλυτών σε στερεά υλικά, όπως οξείδια, υλικά με βάση των άνθρακα, ζεόλιθοι, πολυμερή κ.α. Πέρα από απλές σύμπλοκες ενώσεις, πιο σύνθετα μόρια, όπως ένζυμα, έχουν ακινητοποιηθεί για την παραγωγή εξαιρετικά εκλεκτικών ετερογενών καταλυτών^{62,63}.

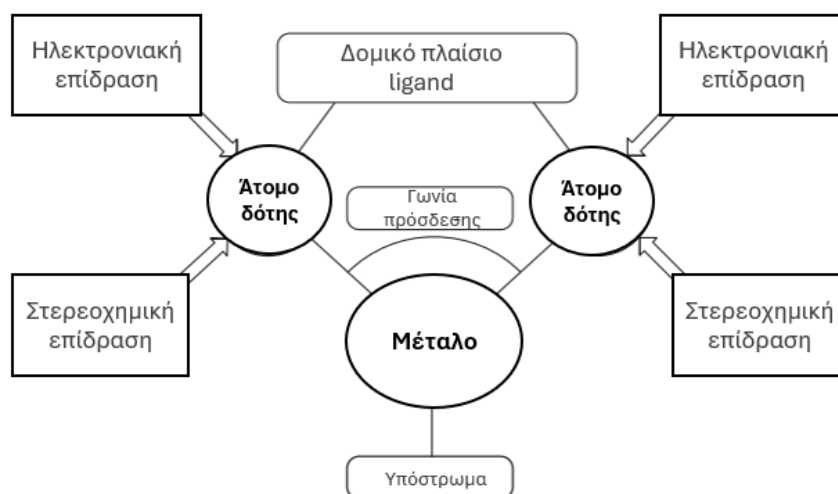
Οι εξελίξεις στον τομέα της κατάλυσης είναι ραγδαίες και απαραίτητες, καθώς η κατάλυση έχει ευρύ πεδίο εφαρμογών στη χημική βιομηχανία, την ενέργεια και την προστασία του περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην [Εικόνα 10]⁶⁴.



Εικόνα 10: Βασικές εφαρμογές της κατάλυσης

1.3.2 Ο ρόλος των υποκαταστατών (ligands) στις καταλυτικές αντιδράσεις

Κατά το σχεδιασμό ενός νέου καταλύτη, η επιλογή του μετάλλου είναι φυσικά υψίστης σημασίας και βασίζεται από το είδος της καταλυόμενης αντίδρασης, τις προ υπάρχουσες γνώσεις πάνω σε αυτή και φυσικά μέσω των επιτυχημένων ή αποτυχημένων δοκιμών. Ωστόσο η παρουσία υποκαταστατών – ligands, στην σφαίρα ένταξης τους μετάλλου, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του καταλύτη και την δραστικότητα του. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η φύση του ατόμου-δότη των ligands έχει καθοριστική σημασία για την αντιδραστικότητα του μετάλλου. Η ικανότητα των ligands να είναι σ-δότες ή π-αποδέκτες, καθώς και η στερική συμφόρηση που προκαλούν στο μέταλλο, επηρεάζουν έντονα την απόδοση του καταλύτη⁶⁵.



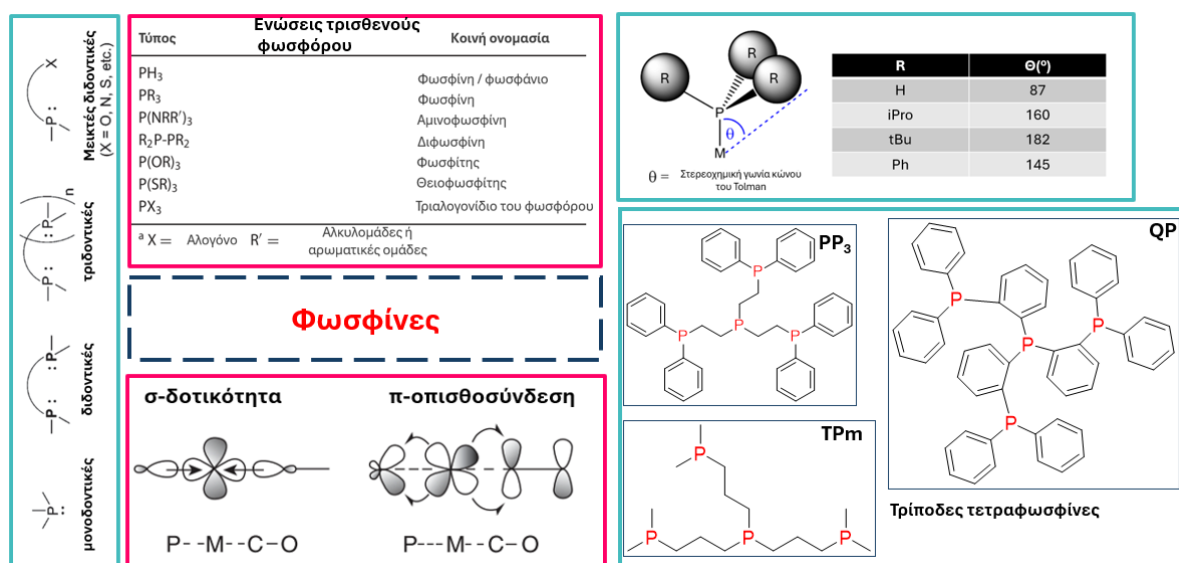
Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση των παραμέτρων που λαμβάνονται υπόψη για το σχεδιασμό νέων και τη βελτιστοποίηση υφιστάμενων καταλυτών⁶⁵.

Η επιλογή του φωσφόρου (P) ως άτομο δότης, είναι συχνά απαντώμενη, έχει μακρά ιστορία ως ένα μαλακό, ισχυρά συνδετικό άτομο για αρκετά μέταλλα μετάπτωσης κάτι που μπορεί εύκολα να αιτιολογηθεί με τη θεωρία των σκληρών/μαλακών οξέων/βάσεων⁶⁵. Οι φωσφίνες είναι μια κατηγορία ενώσεων του τρισθενούς φωσφόρου που μπορούν να θεωρηθούν, ως παράγωγες ενώσεις τη ένωσης PH_3 . Διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς φωσφίνες ανάλογα με το αν ο υποκαταστάτης "R" που συνδέεται με τον φώσφορο είναι ένας, δύο ή τρεις, αντίστοιχα⁶⁶. Πρόκειται για ενώσεις, που από το παρελθόν μέχρι σήμερα εξακολουθούν να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ασύμμετρη ομογενή οργανομεταλλική κατάλυση, καθώς προσφέρουν στους χημικούς τη μοναδική ευκαιρία να τροποποιήσουν τις στερικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των υποκαταστατών⁶⁷. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των φωσφινών καθορίζονται από τη σ-δοτική ικανότητα και την π-οξύτητα. Στην πρώτη περίπτωση, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του φωσφόρου δωρίζεται σε κενά τροχιακά του μετάλλου, σχηματίζοντας τον δεσμό M–P. Στη δεύτερη, τα γεμάτα d-τροχιακά του μετάλλου

μπορούν να επιστρέψουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς κενά τροχιακά της φωσφίνης (π backbonding)⁶⁵.

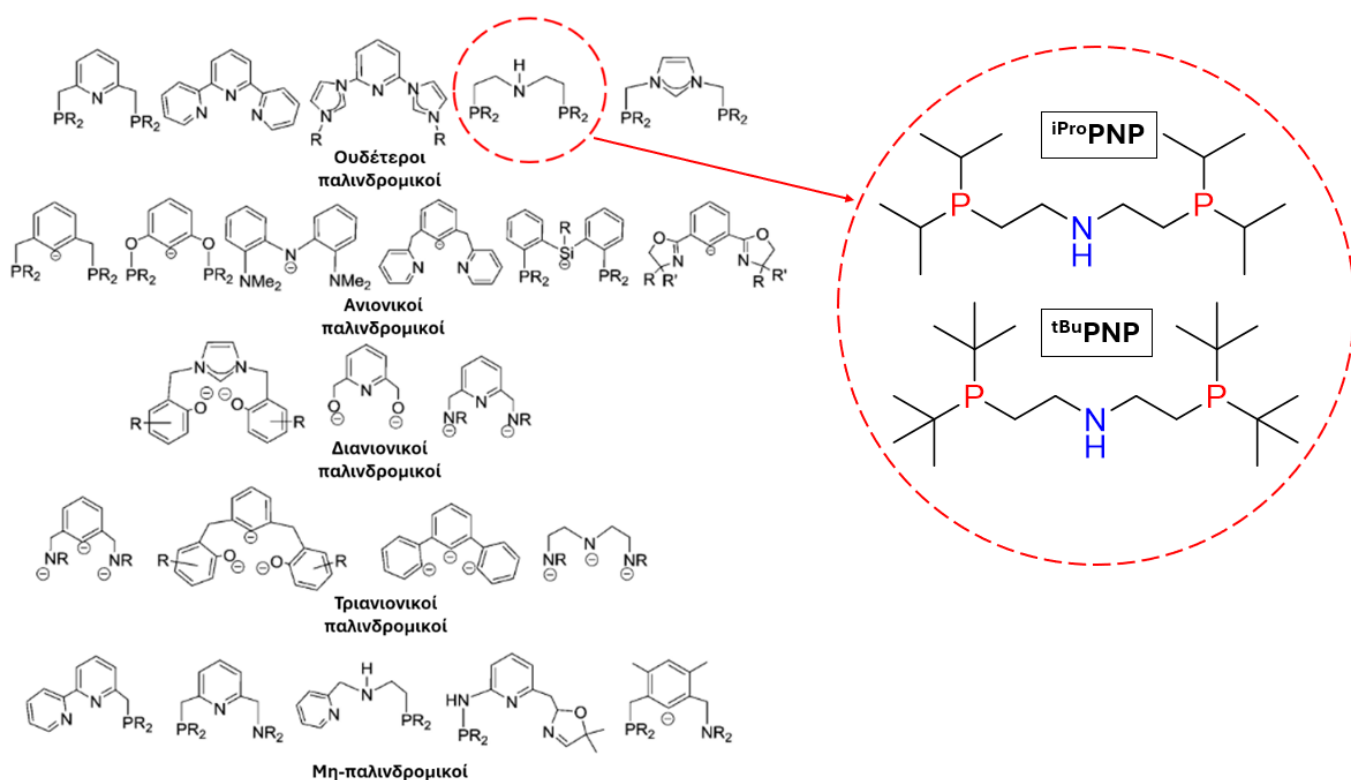
Η σ -δοτικότητα και η π -οξύτητα των υποκαταστατών φωσφόρου έχουν μελετηθεί εξετάζοντας την συχνότητα των δονήσεων τάσης των ενταγμένων ligands μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε σύμπλοκα όπως $\text{NiL}(\text{CO})_3$ ή $\text{CrL}(\text{CO})_5$ στα οποία το L αντιπροσωπεύει τον υποκαταστάτη φωσφόρου. Οι ισχυρά σ -δοτικοί ligands δίνουν υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων στο μέταλλο και συνεπώς σημαντική οπισθοδότηση στο CO και μειωμένες IR συχνότητες. Αντίθετα οι ισχυρά π -αποδέκτες υποκαταστάτες φωσφόρου, ανταγωνίζονται το CO για τον οπισθοδεσμό και οι συχνότητες δόνησης του CO παραμένουν υψηλές. Ο Tolman καθόρισε την ηλεκτρονιακή παράμετρο χ , για τους υποκαταστάτες φωσφόρου. Όσο πιο κοντά στο μηδέν είναι η τιμή αυτή, τόσο πιο ισχυρός σ -δότης είναι ο υποκαταστάτης, ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή τόσο πιο ασθενής σ -δότης ή αλλιώς τόσο πιο ισχυρός π -αποδέκτης. Όσον αφορά την μελέτη του στερεοχημικού όγκου των φωσφινών, έχει εφαρμοστεί η παράμετρος θ του Tolman. Όσο μικρότερη είναι η τιμή αυτή, υποδηλώνεται ότι υπάρχει περισσότερος χώρος γύρω από το μέταλλο, σε αντίθεση με μεγάλες τιμές θ , όπου οι φωσφίνες καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο και έτσι εμποδίζονται άλλες αλληλεπιδράσεις με το μεταλλικό κέντρο [Εικόνα 11]⁶⁰.

Οι τρίποδες τετραφωσφίνες είναι μια κατηγορία πολυφωσφινών που χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός κεντρικού ατόμου φωσφόρου και τριών περιφερειακών ατόμων φωσφόρου. Χάρη στην ιδιαίτερη δομή τους επιτρέπεται η ταυτόχρονη σύνδεση ενός μεταλλικού κέντρου με πολλά άτομα δότες, προσδίδοντας έλεγχο τόσο στις ηλεκτρονικές όσο και στις στερεοχημικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων συμπλόκων. Μεταξύ αυτών, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φωσφίνες αυτής της κατηγορίας είναι: η τρις[2-(διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη ($[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$, γνωστή και ως PP_3 , ή Tetraphos II), η τρις[3-(διμεθυλοφωσφίνο)προπυλο]φωσφίνη ($[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$, TPm) και η τρις[ο-(διφαινυλοφωσφίνο)φαινυλο]φωσφίνη ($[\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_3]$, QP). Η τριδιάστατη, διακλαδισμένη φύση τους καθιστά αυτούς τους ligands ιδιαίτερα χρήσιμους στην ανάπτυξη οργανομεταλλικών καταλυτικών συστημάτων υψηλής απόδοσης [Εικόνα 12].



Εικόνα 12: Ταξινόμηση και χαρακτηριστικά φωσφινών⁶⁵⁻⁶⁸.

Άλλη μία σημαντική κατηγορία υποκαταστατών είναι οι υποκαταστάτες τύπου “δαγκάνας” ή αλλιώς οι λεγόμενοι pincer ligands [Εικόνα 13]. Αυτοί συνιστούν μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία τριδοντικών υποκαταστατών, η οποία έχει καθιερωθεί ως σημείο αναφοράς στην ανόργανη και οργανομεταλλική χημεία. Η ελκυστικότητα τους ως υπονήφιοι υποκαταστάτες στην σφαίρα ένταξης των μετάλλων, οφείλεται στην δυνατότητα τροποποίησής τους και της ισχυρής χηλικής τους ικανότητας⁶⁹. Ο τρι-δοντικός χαρακτήρας τους παρέχει υψηλή σταθερότητα στο σύμπλοκο μόριο και κατάλληλη δομική διαμόρφωση, η οποία βοηθά στη δραστηριότητά τους σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις. Στο πλαίσιο της ομογενούς βιώσιμης κατάλυσης η οποία ενδεικτικά περιλαμβάνει την αποθήκευση υδρογόνου, την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα, την αναμόρφωση της μεθανόλης, την αξιοποίηση και ανακύκλωση αποβλήτων καθώς και τη βιώσιμη οργανική σύνθεση, οι pincer ligands έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικοί⁷⁰. Αν και δεν υπάρχει καθορισμένος τρόπος ταξινόμησης αυτών των υποκαταστατών, συνήθως κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη συμμετρία τους και την ουδέτερη ή ιοντική φύση των μοτίβων πρόσδεσής τους. Οι ουδέτεροι παλινδρομικοί pincer ligands, είναι υποκαταστάτες δότες έξι ηλεκτρονίων και αποτελούν μία από τις υπάρχουσες κατηγορίες⁷¹. Σε αυτήν ανήκουν και οι υποκαταστάτες δις[(2-δι-*i*-προπυλοφωσφίνο)αιθυλ]αμίνη, (*i*ProPNP) και δις[2-(δι-*t*-βουτυλοφωσφίνο)αιθυλ]αμίνη δις[2-(δι-*t*-βουτυλοφωσφίνο)αιθυλ]αμίνη (*t*BuPNP) οι οποίοι θα μελετηθούν σε επόμενο κεφάλαιο αναφορικά με την καταλυτική αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος.



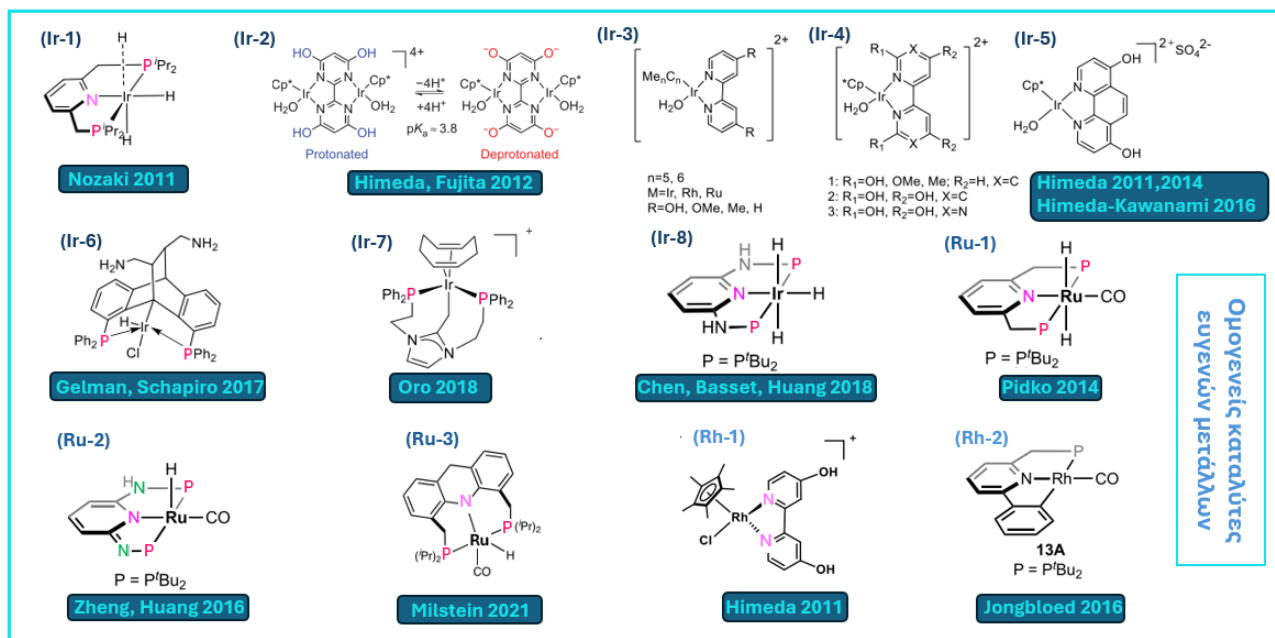
Εικόνα 13: Ταξινόμηση των pincer ligands και παρουσίαση ορισμένων παραδειγμάτων⁷¹.

1.4 Καταλυτική αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου, μέσω διάσπασης του φορμικού οξέος βασίζεται στην καταλυτική αφυδρογόνωση του, μιας και μέσω αυτής της αντίδρασης αποτρέπεται η παραγωγή του ανεπιθύμητου αερίου μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Επιπλέον, το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) μπορεί, παρουσία κατάλληλων καταλυτών, να υδρογονωθεί εκ νέου σε φορμικό οξύ, προσφέροντας έναν κύκλο μηδενικού ανθρακικού αποτυπώματος για την αποθήκευση και απελευθέρωση υδρογόνου. Στο παρόν πλαίσιο έχουν μελετηθεί πλήθος ομογενών και ετερογενών καταλυτών που στοχεύουν στην αποδοτική έκλυση υδρογόνου.

1.4.1 Ομογενείς καταλύτες

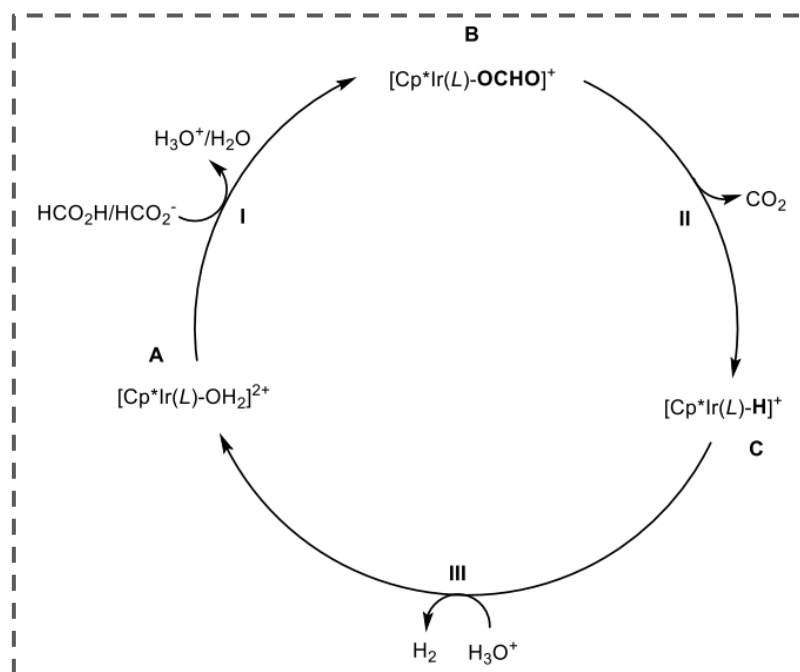
Παρά τις πρόσφατες εξελίξεις στην αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος με τη χρήση ετερογενών καταλυτών, στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι ομογενείς καταλύτες εμφανίζονται αποδοτικότεροι. Ειδικότερα, σύμπλοκες ενώσεις ευγενών μετάλλων, κυρίως του ρουθηνίου (Ru) και του ιριδίου (Ir), έχουν μελετηθεί εκτενώς στην συγκεκριμένη αντίδραση, παρουσία βάσης (π.χ αμίνης)⁷².



Εικόνα 14: Παραδείγματα ομογενών καταλυτών ευγενών μετάλλων για την αφυδρογόνωση του FA.

Η πρώτη καταγραφή ομογενούς καταλύτη έγινε το 1967 από τον Coffey. Στην μελέτη αυτή εξετάστηκαν διάφορα σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων με φωσφινικούς υποκαταστάτες, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη οξικό οξύ σε συνθήκες αναρροής (118 °C). Ο καταλύτης [IrH₃(PPh₃)₃] παρουσίασε εντυπωσιακή δραστηριότητα, με αριθμό TOF που αγγίζουν τις 8900

h^{-1} . Τα σύμπλοκα ιριδίου είναι μέχρι στιγμής οι πιο ευρέως μελετημένοι καταλύτες αφυδρογόνωσης FA από μηχανιστική άποψη παρουσιάζοντας μια ευρεία ποικιλομορφία μονοπατιών αντίδρασης ανάλογα με τη φύση των ligand και του μέσου της αντίδρασης⁷³. Οι καταλύτες αυτοί χαρακτηρίζονται ως αποτελεσματικοί, λόγω της δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας, της σταθερότητας και της απλής διαδικασίας σύνθεσής τους, προσφέροντας μεγάλη ποικιλία καταλυτικών αντιδράσεων⁷⁴. Το 2011 ο Nozaki εισήγαγε ένα σύμπλοκο Ir με PNP υποκαταστάτη (Ir-1) [Εικόνα 14], προκειμένου να αποδείξει την αντιστρεπτή αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, επιτυγχάνοντας TOF στις 120.000 h^{-1} στο πρώτο λεπτό αντίδρασης σε θερμοκρασία 80°C σε tert-βουτανόλη. Το 2012, οι Himeda, Fujita και οι συνεργάτες τους, ανέφεραν έναν καταλύτη διμερούς ιριδίου-διπυριδίνης (Ir-2) [Εικόνα 14] που η δράση του εξαρτάται από το pH της αντίδρασης. Υπό βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης ($\text{pH}=3,5$) και σε υδατικό μείγμα φορμικού νατρίου/φορμικού οξέος (1:1) επιτεύχθηκαν TOFs 228.000 h^{-1} στους 90°C και TON 308.000 στους 80°C ⁷⁵. Λίγο αργότερα η ομάδα το Himeda παρουσίασε την δράση καταλυτών τύπου $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L})\text{-OH}_2]^{2+}$ (Ir-3, Ir-4, Ir-5) [Εικόνα 14] με προτεινόμενο καταλυτικό κύκλο που απεικονίζεται στην [Εικόνα 15]. Σύμφωνα με αυτόν αρχικά σχηματίζονται σύμπλοκα του φορμικού οξέος (B) και ακολουθεί απελευθέρωση του CO_2 μέσω απόσπασης β-υδρογόνου με σχηματισμό υδριδίου του ιριδίου (C). Στην συνέχεια έπειτα από την έκλυση H_2 εξαιτίας της αντίδρασης του τελευταίου είδους με πρωτόνιο, πραγματοποιείται η αναγέννηση του ενεργού καταλυτικού είδους. Αξιοσημείωτη είναι η καταλυτική δράση του $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PHEN-diol})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ (Ir-6) [Εικόνα 14] που σχεδίασαν οι Kawanami και Himeda το οποίο μπορεί να λειτουργεί για 2600 ώρες δίνοντας TONs της τάξης των 5 εκατομμυρίων⁷⁶.

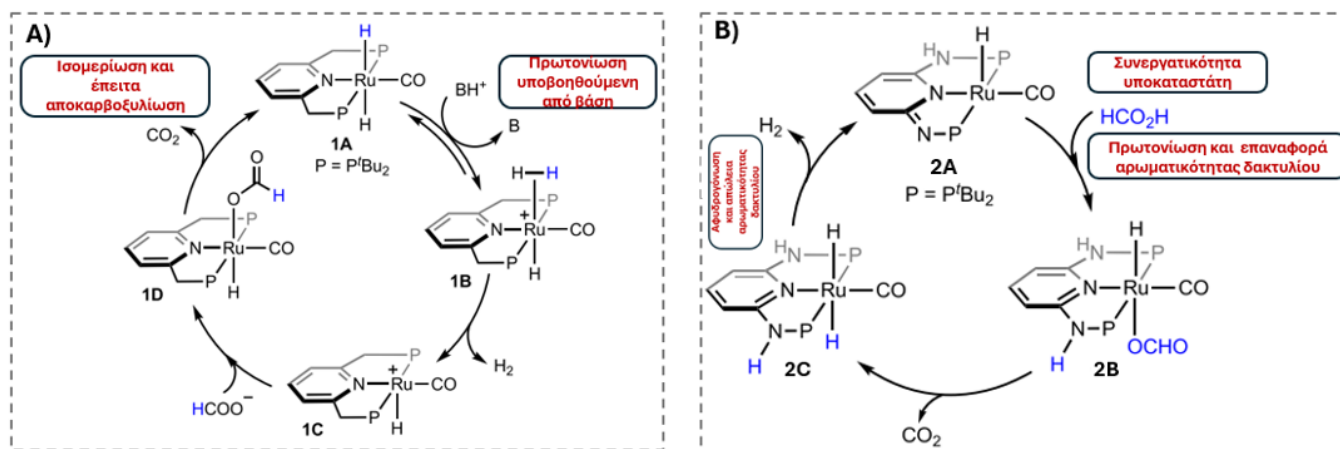


Εικόνα 15: Γενικός μηχανισμός για την αφυδρογόνωση του FA με καταλύτες που προτάθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Himeda⁷⁶.

Το 2017 οι Gelman και Schapiro μελέτησαν ένα σύμπλοκο Ir^{3+} με έναν pincer υποκαταστάτη (Ir-7) [Εικόνα 14] με την τιμή των TONs να αγγίζει τις 500.000 και TOFs τις 20.000 h^{-1} , προτείνοντας τη συμμετοχή ενδιάμεσου υδριδίου του Ir στον καταλυτικό κύκλο. Στο ίδιο πλαίσιο το 2018 η ερευνητική ομάδα του Oro παρουσίασε ένα σύμπλοκο του Ir με έναν PCP υποκαταστάτη και ένα N-ετεροκυκλικό ολεφινικό που μπορεί να λειτουργήσει τόσο σε υδατικά συστήματα όσο και σε συνθήκες χωρίς διαλύτη, φτάνοντας TOFs στις 11.590 h^{-1} ⁷⁶. Μία πρόσφατη πρόοδος στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA από καταλύτη Ir, επιτεύχθηκε από τους Huang και συνεργάτες, χωρίς την παρουσία διαλύτη. Οι ερευνητές πρότειναν την δράση του καταλύτη ($^{\text{tBu}}\text{P}^{\text{H}}\text{NN}^{\text{H}}\text{NP}$)IrH₃ (Ir-8) [Εικόνα 14] σε ένα μείγμα μυρμηκικού οξέος και μυρμηκικού καισίου. Υπό τις συνθήκες της αντίδρασης (80 °C - 90 °C), το άλας του καισίου λειτούργησε ως βάση και αποτέλεσε ένα αποτελεσματικό μέσο για την πορεία της αντίδρασης αγγίζοντας TONs 260.000 ^{77,78}.

Από εκτενείς αναφορές στη βιβλιογραφία γίνεται εμφανές πως τα σύμπλοκα του Ir, εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα για την αφυδρογόνωση φορμικού οξέος σε υδατικό μέσο. Ωστόσο, πρόκειται για ένα ιδιαίτερα ακριβό μέταλλο και για το λόγο αυτό οι ερευνητές στρέφονται σε οικονομικότερες εναλλακτικές. Σε αυτήν την κατεύθυνση έχουν μελετηθεί αρκετά σύμπλοκα με βάση το ρουθίνιο (Ru). Με εξαίρεση τα συστήματα που έχουν αναφερθεί από τις ερευνητικές ομάδες των Huang και Laurenczy, τα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα απαιτούν την προσθήκη βάσης, όπως η τριαιθυλαμίνη (Et_3N), με την αντίδραση να πραγματοποιείται συνήθως σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. DMF, DMSO) ⁷⁹. Σε μία πρώιμη προσπάθεια το 1998 οι Gao και συνεργάτες παρουσίασαν ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ru με φωσφινικό υποκαταστάτη πετυχαίνοντας TOFs 500 h^{-1} σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το 2008 ο Beller και οι συνεργάτες του ενίσχυσαν την καταλυτική δράση συμπλόκων Ru παρουσία αμινών ως πρόσθετα, επιτυγχάνοντας τη διάσπαση του φορμικού οξέος χωρίς την ανίχνευση δηλητηριώδους CO. Με αυτόν τον τρόπο πέτυχαν TOF μεγαλύτερα των 3.640 h^{-1} εντός 20 λεπτών ⁸⁰⁻⁸². Το 2014, οι Pidko και συνεργάτες, ανέφεραν ένα καλά καθορισμένο σύμπλοκο Ru (Ru-1) [Εικόνα 14], με PNP υποκαταστάτη, αγγίζοντας TOF έως 257.000 h^{-1} και TON 326.500 ^(2h) σε έναν σύστημα DMF/ Et_3N , στους 90 °C ^{83,84}. Έπειτα από πειραματικές και θεωρητικές μελέτες προτάθηκε ο καταλυτικός κύκλος της [Εικόνα 16A]. Στο πρώτο στάδιο, η πρωτονίωση του υδριδίου οδηγεί στην απελευθέρωση υδρογόνου. Το κατιονικό πλέον ενδιάμεσο του Ru δέχεται πυρηνόφιλη προσβολή από το ανιόν HCOO^- , και στη συνέχεια έπειτα από αποκαρβοξυλίωση αναγεννάται το αρχικό καταλυτικό σύμπλοκο (1A). Τονίζεται πως η προσθήκη βάσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία, με την αναλογία βάσης/φορμικού οξέος να είναι καθοριστική για τον ρυθμό της αντίδρασης ⁸⁴. Μία πρόταση που αναδεικνύει την συνέργεια του υποκαταστάτη στην καταλυτική διαδικασία παρουσιάστηκε το 2016 από τους Zheng και Huang, μελετώντας τη δραστηριότητα ενός ανθεκτικού σε αέρα και υγρασία Ru-(PN₃P) συμπλόκου (Ru-2) [Εικόνα 14] σε οργανικό μέσο (DMSO/DMF). Οι ερευνητές διαπίστωσαν την επίδραση προσθήκης βάσης στο σύστημα, καθώς παρουσία Et_3N ο αριθμός TOFs αυξήθηκε από 2.380 h^{-1} στις 2.500 h^{-1} στους 50 °C. Σημαντική ήταν και η μεταβολή των αριθμών TOFs και TONs στις 7.300 h^{-1} και 1.100.000 αντίστοιχα, με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 90 °C. Ο προτεινόμενος καταλυτικό κύκλος απεικονίζεται στην [Εικόνα 16B]. Σύμφωνα με αυτόν, αντίδραση του είδους 2A με ισομοριακή ποσότητα φορμικού οξέος οδηγεί στο σχηματισμό του συμπλόκου 2B με

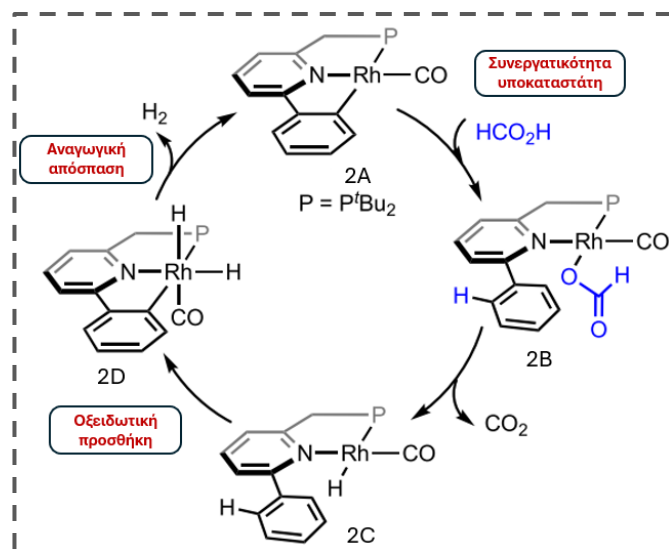
πρωτονιομένο το άτομο αζώτου της μίνης κάτι που υποδηλώνει τον ρόλο του υποκαταστάτη ως εσωτερική βάση. Αν και το στάδιο αυτό φαίνεται να είναι κρίσιμο για την πορεία της αντίδρασης, το καθοριστικό βήμα αποτελεί η απόσπαση β-υδρογόνου και η έκλυση CO_2 ^{77,85}.



Εικόνα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής αφυδρογόνωσης FA, από συστήματα τύπου [A] Ru-(PNP) και [B] Ru-(PN₃P)⁷⁷.

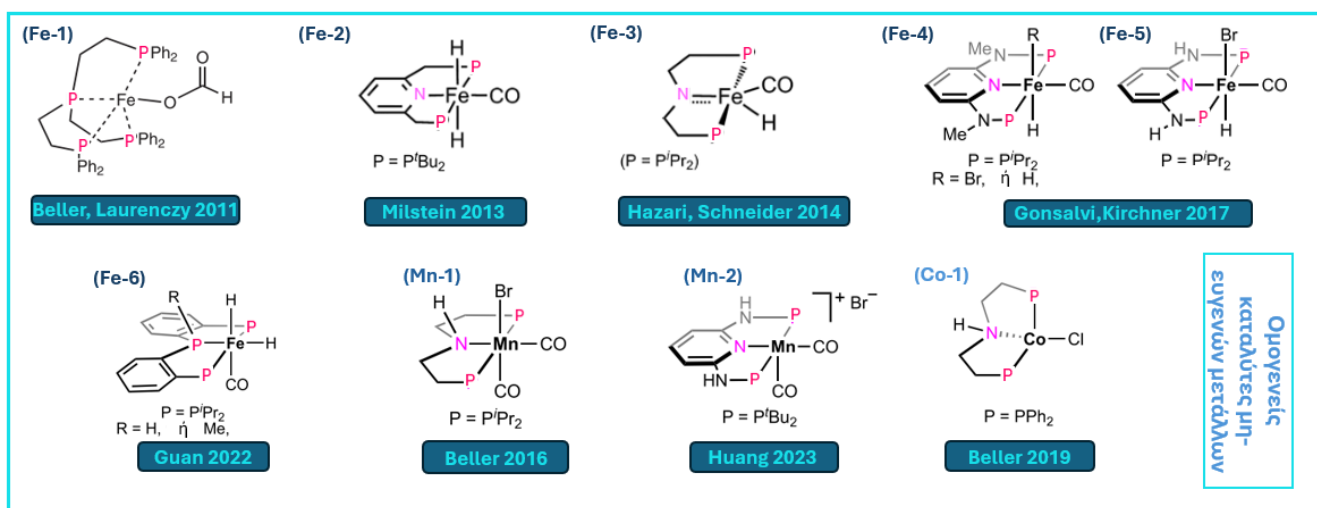
Έναν μεγάλο αριθμό TON της τάξης του 1.700.000 κατάφερε να επιτύχει η ομάδα του Milstein με έναν καταλύτη Ru με υποκαταστάτη παράγωγο της ακριδίνης (Ru-3) [Εικόνα 14] για την αφυδρογόνωση φορμικού οξέος απουσία πρόσθετων σε έναν σύστημα χωρίς διαλύτη. Το εντυπωσιακό σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι πρόκειται για ένα ανθεκτικό σύστημα με δυνατότητα λειτουργίας για αρκετές ημέρες και έκλυση CO μικρότερη από 20 ppm, ενισχύοντας την πεποίθηση για περεταίρω διερεύνηση συμπλόκων με βάση την ακριδίνη με στόχο την αφυδρογόνωση σκέτου φορμικού οξέος⁸⁶.

Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα Ir και Ru, οι προτεινόμενοι καταλύτες με βάση το ρόδιο (Rh), εμφανίζουν μειωμένες καταλυτικές επιδόσεις όσον αφορά την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος κυρίως λόγω της μικρότερης σταθερότητάς τους^{47,87}. Το 2011 η ερευνητική ομάδα του Himeda παρουσίασε την καταλυτική δράση ενός συμπλόκου Rh με υποκαταστάτες κυκλοπενταδιενυλίου και διπυριδίνης (Rh-1) σε υδατικό διάλυμα φορμικού οξέος, επιτυγχάνοντας στους 60 °C και σε pH=2.5, TONs 4.600 και TOFs 1340 h⁻¹⁸⁸. Το 2016, οι Jongbloed και συνεργάτες ανέδειξαν την συνεργατικότητα μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη μέσω ενός Rh-PNC τύπου συμπλόκου (Rh-2), χωρίς την προσθήκη κάποιας βάσης. Στον καταλυτικό κύκλο της [Εικόνα 17] αρχικά απεικονίζεται η αναμενόμενη αντίδραση του είδους 2A με το φορμικό οξύ όπου ο φαινυλικός βραχίονας του 2A αφαιρεί ένα πρωτόνιο από το οξύ, προκαλώντας την απώλεια ένταξης του από το μεταλλικό κέντρο και το σχηματισμό δεσμού Rh-OCHO. Στη συνέχεια το ενδιάμεσο 2B υποβάλλεται σε αποκαρβοξυλίωση παράγοντας το υδρίδιο του Rh(I) 2C. Έπειτα ακολουθεί οξειδωτική προσθήκη προς σχηματισμό του διυδριδίου του Rh(III), και ο καταλυτικός κύκλος ολοκληρώνεται με αναγωγική απόσπαση H₂^{77,89}.



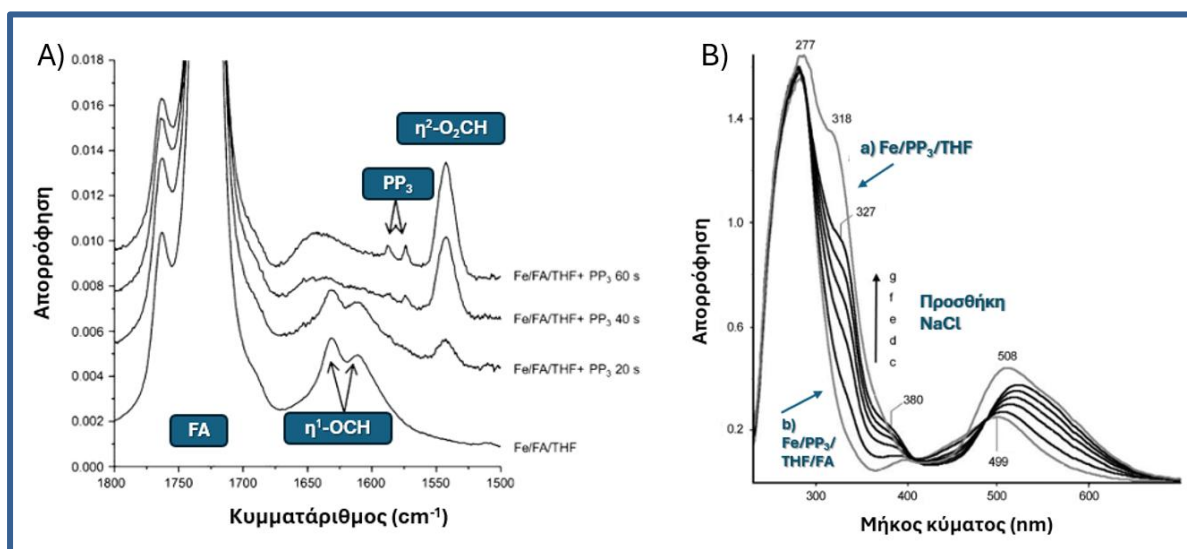
Εικόνα 17: Καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του FA, από τον ομογενή καταλύτη $(t\text{BuPNC})\text{Rh}(\text{CO})$ ⁷⁷.

Τα πολύτιμα μέταλλα χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες υψηλής δραστηριότητας στην αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος⁸³. Ωστόσο, οι εφαρμογές μη πολύτιμων μετάλλων ως εναλλακτική λύση, αποτελούν επίσης ερευνητικό στόχο τα τελευταία χρόνια, εμφανίζοντας το πλεονέκτημα των άφθονων αποθεμάτων και του χαμηλότερου κόστους. Πέρα των προαναφερθέντων λόγων, η φύση αποδεικνύει την αποτελεσματική παραγωγή του υδρογόνου καταλυόμενη από ένζυμα με μη ευγενή μέταλλα ως ενεργά κέντρα (Fe, Ni). Οι φυσικές υδρογενάσες είναι ικανές για γρήγορη ενεργοποίηση και σχηματισμό υδρογόνου με τιμές TOFs μεγαλύτερες των 10^3 ανά δευτερόλεπτο, δράση που υπερβαίνει και αυτή των γνωστών καταλυτών υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης⁹⁰. Καταλύτες με χρήση μετάλλων, όπως Fe, Co, Ni, Mn και Al, έχουν μελετηθεί εκτενώς γι' αυτόν τον σκοπό⁹¹.



Εικόνα 18: Παραδείγματα ομογενών καταλυτών μη-ευγενών μετάλλων για την αφυδρογόνωση του FA.

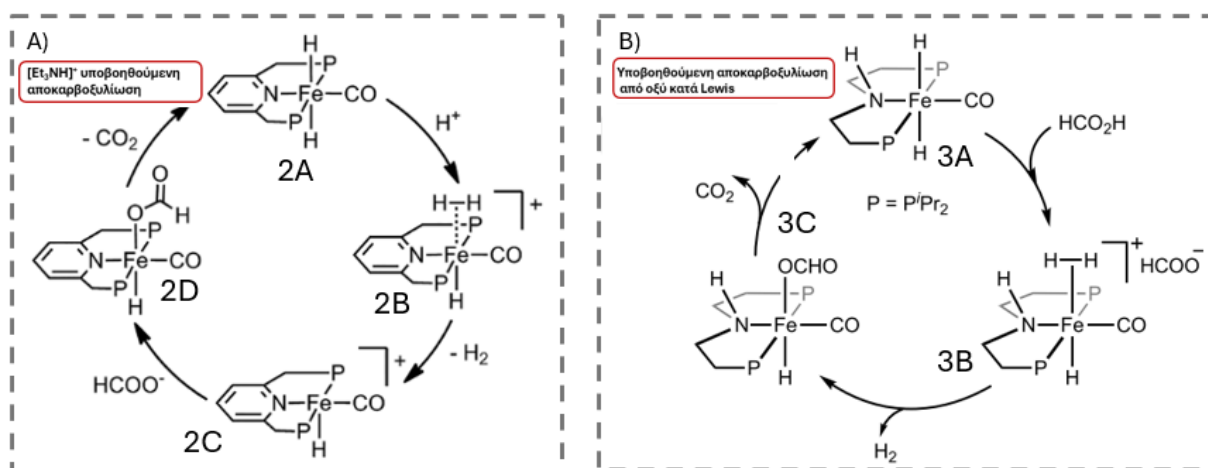
Ένας από τους πιο δραστικούς και αποτελεσματικούς καταλύτες Fe για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος αναπτύχθηκε σε συνεργασία των ομάδων των Laurenczy και Beller περιλαμβάνοντας $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και PP_3 (τρις[(2διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη) (Fe-1) [Εικόνα 18] σε φιλικό προς το περιβάλλον ανθρακικό προπυλένιο (PC), αποδίδοντας TOF έως 9425 h^{-1} και TON άνω των 92.000 στους 80°C ⁹². Το σύστημα αυτό επιβεβαιώθηκε ότι παρουσιάζει βέλτιστη απόδοση χωρίς προσθήκη βάσης. Ύστερα από πειράματα εξέτασης διαφόρων παραμέτρων, διαπιστώθηκε ότι τόσο οι πρόδρομες ενώσεις μετάλλων Fe(II) όσο και οι πρόδρομες ενώσεις μετάλλων Fe(III), με εξαίρεση εκείνες που περιέχουν ιόντα χλωρίου, παρουσίασαν συγκρίσιμες δραστηριότητες στην αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος παρουσία PP_3 ⁷². Χρησιμοποιώντας είτε $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είτε $[\text{FeH}(\text{PP}_3)](\text{BF}_4)_2$ με 2 ισοδύναμα PP_3 προέκυψαν TON (3 ώρες λειτουργίας) περίπου 1.900 στους 40°C , ενώ αντίθετα οι αντίστοιχοι καταλύτες κοβαλτίου $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ και μαγγανίου $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$ ήταν σχεδόν ανενεργοί. Σύμφωνα με τους ερευνητές ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει διπλή λειτουργικότητα, δρώντας ταυτόχρονα ως μέσο σταθεροποίησης του μεταλλικού κέντρου, ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως βάση. Στο υπό μελέτη σύστημα, η παραγωγή υδρογόνου παρεμποδίστηκε κατά την προσθήκη στοιχειομετρικών ποσοτήτων αμίνης ή ισχυρών οξέων ενώ αποδείχθηκε μη λειτουργικό σε καθαρό φορμικό οξύ (δηλαδή απουσία διαλύτη), με το τελευταίο να αποδίδεται στην αδυναμία της PP_3 να εντάσσεται αποτελεσματικά στο μεταλλικό κέντρο, υπό τις συνθήκες της αντίδρασης. Ομοίως, διάφοροι υποκαταστάτες με δότες φωσφόρου (μονο-, δι- και πολυδοντικοί), αζώτου και θείου απέδωσαν είτε χαμηλή είτε καθόλου καταλυτική δραστηριότητα⁴⁷. Για τη διερεύνηση του μηχανισμού του καταλυτικού συστήματος Fe/ PP_3 , πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη [Εικόνα 19]. Μέσα από την μελέτη φασμάτων IR, UV-Vis, Raman και XAS, αποκαλύφθηκε η παρουσία διαφόρων συμπλόκων Fe με ιόντα φορμικού οξέος ή και ύδριδο σύμπλοκα. Διαπιστώθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]$ αποτελεί το δραστικό είδος για την πορεία της καταλυτικής αντίδρασης⁷².



Εικόνα 19: Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος Fe^{II}/PP₃ σε μοριακή αναλογία 1:2, A) Φάσματα IR, B) Φάσματα UV-Vis⁷²

Το 2013 η ομάδα του Milstein εισήγαγε τη χρήση καταλυτών Fe με υποκαταστάτες τύπου PNP για την παραγωγή υδρογόνου από φορμικό οξύ. Το καταλυτικό σύμπλοκο $[(^t\text{BuPNP})\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})]$, (Fe-2) [Εικόνα 18] παρουσίασε εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα, παρουσία τριαλκυλαμινών με τον αριθμό TON να αγγίζει τις 100.000 στους 40 °C⁹³. Ο προτεινόμενος από τους συγγραφείς καταλυτικός κύκλος περιγράφεται στην [Εικόνα 20]. Σύμφωνα με αυτούς το πρώτο βήμα αποτελεί η πρωτονίωση του διυδρο συμπλόκου (2A) προς σχηματισμό του είδους 2B. Στη συνέχεια, η απελευθέρωση του μοριακού υδρογόνου, αφήνει μια κενή θέση ένταξης (2C) που καταλαμβάνεται από ένα ανιόν φορμικού οξέος (2D). Η απελευθέρωση του CO₂ οδηγεί στην αναγέννηση του καταλύτη με το σχηματισμό του αρχικού είδους 2A⁷³. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί DFT φανερώνουν ότι η απομάκρυνση του CO₂ πραγματοποιείται από το είδος 2D, που διαθέτει κορεσμένη σφαίρα ένταξης, μέσω ισομερισμού του φορμικού οξέος και μεταφοράς υδριδίου. Η περίπτωση αυτή δεν είναι μία κλασική απόσπαση β-υδρογόνου καθώς τότε απαιτείται μια ελεύθερη θέση ένταξης γύρω από το μεταλλικό κέντρο⁹⁰.

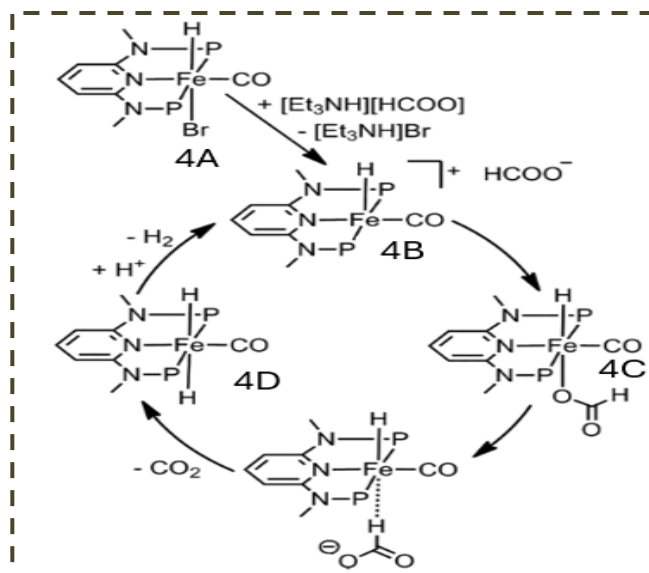
Υπό ανάλογες συνθήκες το 2014 οι Bielinski και συνεργάτες, ανέφεραν την καταλυτική δραστηριότητα ενός συμπλόκου Fe με έναν αλειφατικό τύπου PNP υποκαταστάτη $[(^i\text{PrPNP})\text{Fe}(\text{CO})\text{H}]$, (Fe-3) παρουσία ενός οξέος Lewis ως συνκαταλύτη. Η αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, επιτεύχθηκε με την παρουσία του καταλύτη (0,0001 mol%), παρουσία LiBF₄ (10 mol%) σε διοξάνιο στους 80 °C, αποδίδοντας TOF 196.700 h⁻¹ και TON 1.000.000 σε 9,5 ώρες^{83,94}. Οι ερευνητές πρότειναν ότι τα οξέα Lewis βοηθούν στην αποκαρβοξυλίωση του είδους 3C όντας το καθοριστικό βήμα, όπως περιγράφεται στον καταλυτικό κύκλο της [Εικόνα 20].



Εικόνα 20: Προτεινόμενοι καταλυτικοί κύκλοι για την αφυδρογόνωση του FA από τους μοριακούς καταλύτες, A) $[(^t\text{BuPNP})\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})]$, B) $[(^i\text{PrPNP})\text{Fe}(\text{CO})\text{H}]$ ^{73,77}

Για τον ίδιο σκοπό το 2016, οι Mellone και συνεργάτες ανέφεραν την δράση συμπλόκων τύπου Fe-PN³P (Fe-4, Fe-5) [Εικόνα 18]. Οι επιδράσεις διαφόρων παραγόντων, όπως βάσεις, πρόσθετα, θερμοκρασία, μελετήθηκαν συστηματικά^{76,95}. Η χρήση ανθρακικού προπυλενίου (PC) ως διαλύτη και η παρουσία Et₃N ως βασικό πρόσθετο οδήγησε σε πλήρη μετατροπή του φορμικού οξέος σε H₂ και CO₂ στους 80 °C. Με τη χρήση 0,01 mol% καταλύτη [Fe-4] (R:Br) [Εικόνα 18] επιτεύχθηκε TOF = 2635 h⁻¹ μετά από μία ώρα λειτουργίας και αριθμός TON= 10.000 μετά από έξι ώρες⁹⁶. Σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο που προτείνουν οι συγγραφείς

[Εικόνα 21] το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του καταλύτη με τον σχηματισμό των ενεργών ειδών (4B), μέσω απομάκρυνσης των ιόντων βρωμίου από το αρχικό σύμπλοκο (4A). Στην συνέχεια πραγματοποιείται ένταξη του μυρμηκικού ανιόντος (4C) και ακολούθως απόσπαση του CO₂. Η απελευθέρωση ενός μορίου H₂ λαμβάνει χώρα κατά την πρωτονίωση του (4D), με ταυτόχρονη αναγέννηση του ενεργού είδους^{73,95}.

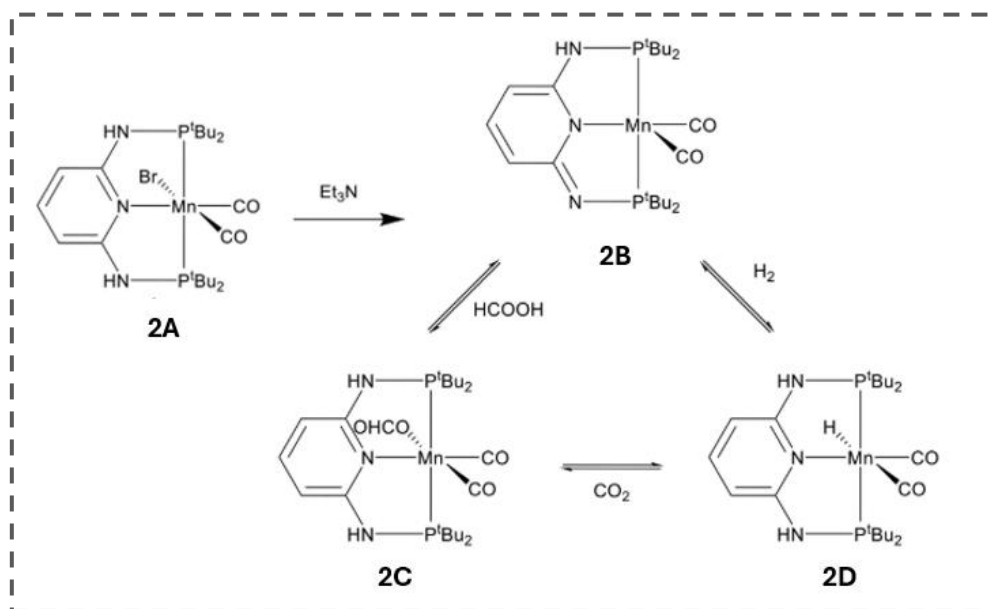


Εικόνα 21: Προτεινόμενος καταλυτικό κύκλος αφυδρογόνωσης του FA από το μοριακό καταλύτη Fe-4⁷³.

Μία πρόσφατη έρευνα του 2022 αναπτύχθηκε από τους Pandey και συνεργάτες με έναν καταλύτη τύπου Fe-PPP [(o-iPr₂PC₆H₄)₂PR (R = H ή Me), (Fe-6) [Εικόνα 18]. Η δράση του μελετήθηκε απουσία προσθέτων υπό κατάλληλες συνθήκες. Το σύστημα παρουσίασε ωστόσο εξαιρετικά μικρή απόδοση (TOF= 243h⁻¹ και TON=174 σε 1,4 διοξάνιο) καθώς παρατηρήθηκε αργή διάσπαση του υποκαταστάτη, ακολουθούμενη από αποσύνθεση του καταλύτη, ενώ παράλληλα σημειώθηκε παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Η εκτεταμένη διερεύνηση οδήγησε σε έναν περίπλοκο μηχανισμό αντίδρασης που περιλαμβάνει δύο παράλληλους καταλυτικούς κύκλους^{77,97}.

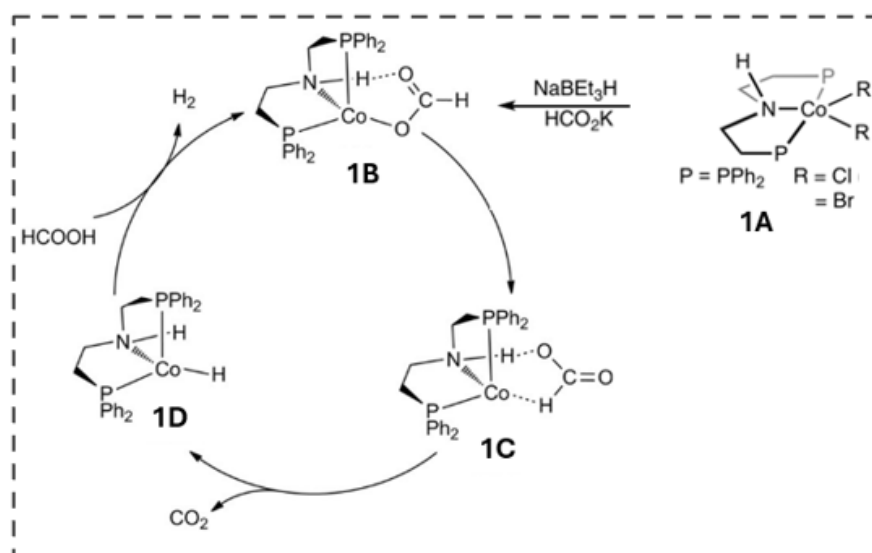
Το 2017 οι καταλύτες μαγγανίου (Mn) με υποκαταστάτες τύπου pincer χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για πρώτη φορά τόσο σε αντιδράσεις υδρογόνωσης όσο και σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, με το μέταλλο αυτό να χρησιμοποιείται συνήθως σε αντιδράσεις οξειδώσεις. Πρόκειται για ένα μέταλλο με ευνοϊκές ιδιότητες, καθώς είναι χαμηλής τοξικότητας, άφθονο στη γη και συνεπώς οικονομικό⁹⁸. Η ομάδα του Beller ανέπτυξε εκείνη τη χρονιά ένα καταλύτη τύπου Mn-PNP, (Mn-1) [Εικόνα 18] για παραγωγή υδρογόνου μέσω αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος, απαλλαγμένη από έκλυση CO. Το σύστημα αυτό επέδειξε μέτρια καταλυτική δραστηριότητα με παραγωγή μόλις 73mL αερίων σε πέντε ώρες και TON= 283⁹⁸. Μία πρόσφατη μελέτη του 2023, που αποδεικνύει την συνεργατικότητα μετάλλου υποκαταστάτη, παρουσιάζεται από τους Huang και συνεργάτες, στο πλαίσιο ανάπτυξης ενός καταλύτη τύπου Mn-PN₃P, (Mn-2) [Εικόνα 18]. Το σύμπλοκο αυτό παρουσιάστηκε λειτουργικό σε διαλύτη DMSO με TON= 274 στους 80 °C, με σημαντικά βελτιωμένη απόδοση (TON= 15.200) κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 90 °C.

Σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο που προτείνουν οι ερευνητές [Εικόνα 22] η παρουσία βάσης, οδηγεί στον σχηματισμό του ενεργού καταλυτικού είδους 2B. Η αντίδραση με το μυρμηκικό οξύ οδηγεί στην πρωτονίωση του βραχίονα ιμίνης και τον ταυτόχρονο σχηματισμό του ενδιάμεσου συμπλόκου με το ανιόν του οξέος (2C). Στην συνέχεια μέσω αποκαρβοξυλίωσης παράγεται το υδρίδιο του μαγγανίου (2D). Τέλος, η απελευθέρωση του H₂ αναγεννά το δραστικό καταλυτικό σύμπλοκο, ολοκληρώνοντας τον καταλυτικό κύκλο⁹⁹.



Εικόνα 22: Προτεινόμενος καταλυτικό κύκλος αφυδρογόνωσης του FA από το μοριακό καταλύτη Mn⁹⁹.

Στο πλαίσιο των ομογενών καταλυτών μη-ευγενών μετάλλων, για αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, το 2019 ο Beller και η ομάδα του εισήγαγαν μοριακούς καταλύτες κοβαλτίου (Co). Πιο συγκεκριμένα μελέτησαν ένα σύμπλοκο τύπου Co^I-PNP (Co-1) σε ένα μείγμα φορμικού οξέος/ αμίνης (DMOA) πετυχαίνοντας στους 80 °C TON= 2.260. Η ομάδα αυτή διερεύνησε ακόμα και την δραστηριότητα καταλυτών Co σε υδατικά συστήματα, αναπτύσσοντας τον πρώτο καταλύτη Co κατάλληλο για το σκοπό αυτό. Και σε αυτήν την περίπτωση το καταλυτικό σύμπλοκο (Co-1) [Εικόνα 18] αποδείχθηκε ενεργό σε υδατικό διάλυμα φορμικού οξέος και φορμικού καλίου ως βάση¹⁰⁰. Σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο της [Εικόνα 23], η αντίδραση του συμπλόκου 1A με το μυρμηκικό κάλιο οδηγεί στον σχηματισμό του είδους 1B, όπου στην συνέχεια ακολούθησε ισομερισμός (1C) και έπειτα με απόσπαση του CO₂ σχηματίστηκε το ενδιάμεσο 1D. Τέλος η μεταφορά πρωτονίων από το οξύ, οδηγεί στην απελευθέρωση H₂ και την ολοκλήρωση του καταλυτικού κύκλου⁷⁷.



Εικόνα 23: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του FA από μοριακό καταλύτη Co^{100} .

1.4.2 Ετερογενείς καταλύτες

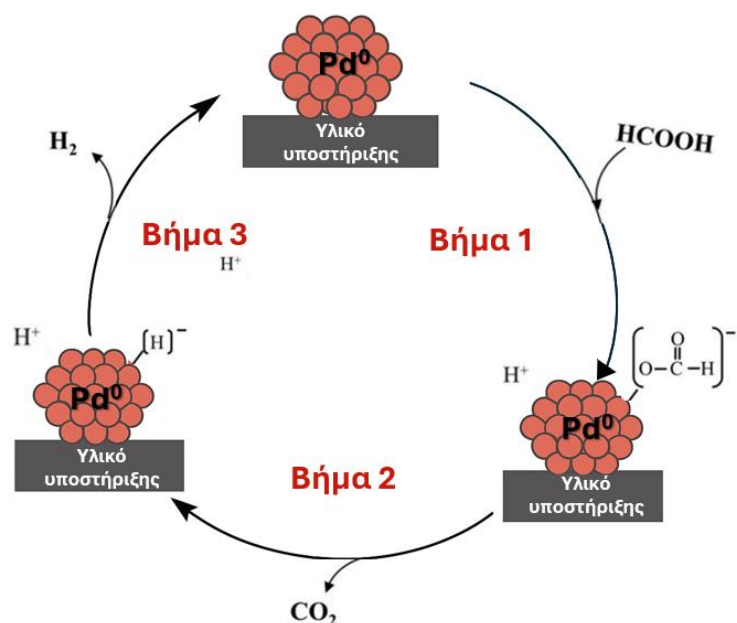
Παρόλο που οι ομογενείς καταλύτες εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος για παραγωγή υδρογόνου, είναι δύσκολο να διαχωριστούν και να ανακτηθούν από το μείγμα της αντίδρασης, ενώ παράλληλα η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων και των υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται πολλές φορές, τους καθιστά επιβλαβείς για το περιβάλλον. Οι ετερογενείς καταλύτες από την άλλη μεριά παρουσιάζουν καλή σταθερότητα, εύκολο διαχωρισμό, και εξαιρετική ικανότητα ανακύκλωσης. Ωστόσο, ο σχεδιασμός ετερογενών καταλυτών με υψηλή εκλεκτικότητα, και καταλυτική δραστηριότητα συγκρίσιμη με τους ομογενείς παραμένει μια μεγάλη πρόκληση⁵⁵. Οι πρώτοι ετερογενείς καταλύτες για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος μελετήθηκαν την δεκαετία του 1930. Ωστόσο, απαιτούσαν υψηλές θερμοκρασίες και αδρανές αέριο για την αραίωση του οξέος, ώστε να μπορεί η αντίδραση να πραγματοποιηθεί στη φάση ατμών. Αυτό ωστόσο έρχεται σε αντίθεση με τη μελλοντική πρακτική εφαρμογή του φορμικού οξέος ως πηγή υδρογόνου, και συνεπώς κρίνεται σημαντικός ο σχεδιασμός δραστικών καταλυτών για την υλοποίηση της αντίδρασης σε υγρή φάση. Πλήθος ερευνών έχει δείξει ότι οι καταλύτες που βασίζονται στο Pd είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για το σκοπό αυτό. Διμεταλλικοί καταλύτες όπως οι Pd-Ag και Pd-Au θεωρούνται από τους πιο αποτελεσματικούς. Ωστόσο πέρα από καταλύτες Pd και άλλα συστήματα όπως κράματα Cu-Au και Ag-Au και μελέτες με χρήση μετάλλων Ni, Fe, Cu, Pt και Ag ως καταλύτες, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία⁹¹. Γενικά οι ετερογενείς καταλύτες μπορεί να αποτελούνται από ένα μεταλλικό κέντρο, να είναι κράματα περισσότερων μετάλλων, ακινητοποιημένα σύμπλοκα στην επιφάνεια υλικών υποστήριξης, με την επιλογή του τελευταίου να κρίνεται καθοριστική για την απόδοση των συστημάτων^{54,101}.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά παραδείγματα μονο, δι και τρι-μεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην καταλυτική αφυδρογόνωση του FA⁸⁷.

Καταλύτες	Σύστημα αντίδρασης	TOF (h ⁻¹)	T(°C)	TON
Μονο-μεταλλικοί				
Pd-MnO _x /NH ₂ -SiO ₂	Aq. Solution	593	25	1100
Pd/C	SF	836	24.2	1352
Pd/S-1-in-K	SF	858	24.5	—
Pd/CeO ₂	FA/SF	1400	25	982
Pd/N-MS-30	FA	8415	55	6524
Δι-μεταλλικοί				
AgPd/NH ₂ -UiO-66	Aq. Solution	103	25	19,000
Au@Pd/UIO66(TixZr _{100-x})	Aq. Solution	200	30	2125
AgPd/C	Aq. Solution	385	50	785
Agglomerated Ag-Pd	FA/SF	32	24	756
AuPd-La ₂ O ₃ /CNTs	FA	280	25	158
PdCu/resin	FA	814	77	900
AgPd/MOF-5	SF	856	24	—
AuPd/rGO	SF	4856	45	6000
Τρι-μεταλλικοί				
NiAuPd/C	Aq. Soln	12.4	26	456
PdNiAg/C	FA	86	55	124
CoAgPd/graphene	FA/SF	110	25	—

Στον [πίνακα 2] παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερογενών καταλυτών, ευγενών και μη- ευγενών μετάλλων, σε διαφορετικά μέσα. Όπως φαίνεται οι καταλύτες αυτοί είναι ικανοί να λειτουργήσουν σε ήπιες συνθήκες, με χαμηλή θερμοκρασία και σε συστήματα σκέτου φορμικού οξέος ή υδατικών διαλυμάτων αυτού, ενώ σε πολλές περιπτώσεις πραγματοποιείται αφυδρογόνωση μείγματος φορμικού οξέος/φορμικού νατρίου (FA/SF). Συνήθως οι μονομεταλλικοί καταλύτες παλλαδίου, υφίστανται απενεργοποίηση που προκαλείται από την προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Pd^{87,101}. Τόσο η συνθετική πορεία που θα ακολουθηθεί όσο και το μέγεθος των νανοσωματιδίων Pd, είναι καθοριστικοί παράγοντες για την δραστηριότητα των καταλυτών¹⁰². Η χρήση διμεταλλικών ή πολυμεταλλικών συστημάτων με βάση το Pd οδηγεί στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας των καταλυτών, η οποία συνήθως αποδίδεται στην τροποποίηση των ηλεκτρονιακής και γεωμετρικής δομής του μετάλλου. Επιπλέον, η χρήση διμεταλλικών ή πολυμεταλλικών συστημάτων μπορεί να μειώσει αισθητά το κόστος παραγωγής των καταλυτών^{87,101}.

Ο πιθανός μηχανισμός αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από καταλύτες που περιλαμβάνουν νανοσωματίδια στην επιφάνειά τους περιγράφεται στην [Εικόνα 24] και περιλαμβάνει τρία στάδια. Αρχικά, διασπάται ο δεσμός O-H του προσροφημένου φορμικού οξέος, οδηγώντας στο σχηματισμό πρωτονίου (H⁺) και φορμικού ανιόντος (M-[HCOO]⁻) στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Στη συνέχεια, διασπάται ο δεσμός C-H του επιφανειακού είδους (M-[HCOO]⁻) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό επιφανειακού μεταλλικού υδριδίου (M-[H]) και την απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Τέλος, τα επιφανειακά μεταλλικά υδρίδια επανασυνδυάζονται με πρωτόνια, οδηγώντας στην παραγωγή μοριακού υδρογόνου και την αναγέννηση των νανοσωματιδίων του μετάλλου¹⁰¹.



Εικόνα 24: Προτεινόμενος μηχανισμός αφυδρογόνωσης FA, από υποστηριζόμενα νανοσωματίδια Pd¹⁰³.

Στη [Εικόνα 25] παρουσιάζεται ένα διάγραμμα στρατηγικών τροποποίησης παραμέτρων με σκοπό την αύξηση της δραστηριότητας των ετερογενών καταλυτών¹⁰².



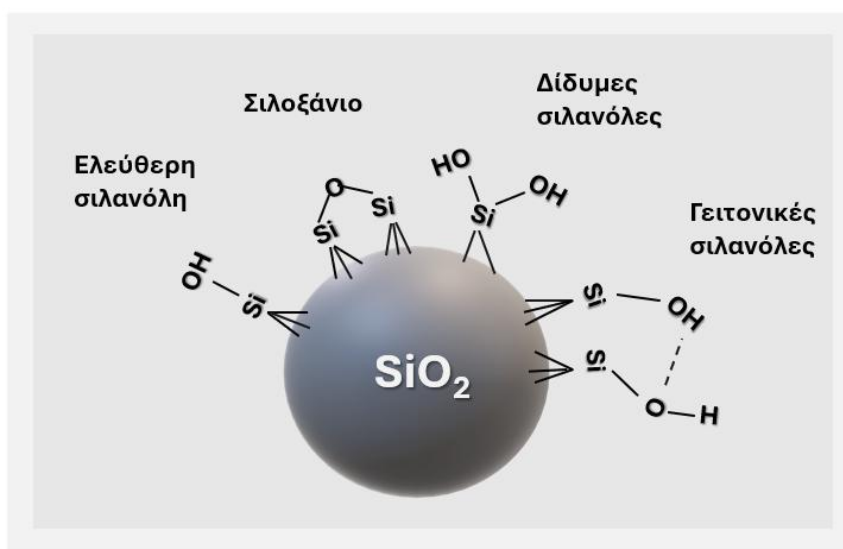
Εικόνα 25: Στρατηγικές διαμόρφωσης της απόδοσης υποστηριζόμενων ετερογενών καταλυτών για αφυδρογόνωση του FA¹⁰².

Για την σύνθεση λειτουργικών ετερογενών καταλυτών είναι σημαντικό να επιτευχθεί διασπορά των ενεργών συστατικών στην επιφάνεια διαφόρων υποστρωμάτων, τα οποία λειτουργούν ως υλικά υποστήριξης για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος. Μερικά παραδείγματα αποτελούν τα υλικά με βάση τον άνθρακα, οι ζεόλιθοι, διάφορες ρητίνες, πορώδη μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs), η síλικά (SiO₂) κ.α.⁷⁴. Τόσο η επιλογή του υλικού υποστήριξης

όσο και των μορίων που θα χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση του, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του καταλύτη και στην πορεία της αντίδρασης¹⁰⁴. Για παράδειγμα, οι Cao και συνεργάτες ανέφεραν ότι η αποδοτικότητα των νανοσωματιδίων Pd για παραγωγή υδρογόνου, ενισχύθηκε σημαντικά με τη χρήση υβριδικών υλικών άνθρακα με προσθήκη πυριδινικών ατόμων αζώτου¹⁰⁵, ενώ οι Jiang και συνεργάτες χρησιμοποιώντας ως υλικό υποστήριξης τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου με αμινο-ομάδες (NH₂-N-rGO), ανέδειξαν τον διττό ρόλο αυτών των βασικών ομάδων (-NH₂) τόσο στην παραγωγή λεπτών νανοσωματιδίων PdAu (2,4 nm) όσο και στην αποτελεσματική διάσπαση του δεσμού O-H¹⁰⁶.

1.4.2.1 Η πυριτία (SiO₂) ως υλικό υποστήριξης ετερογενών καταλυτών

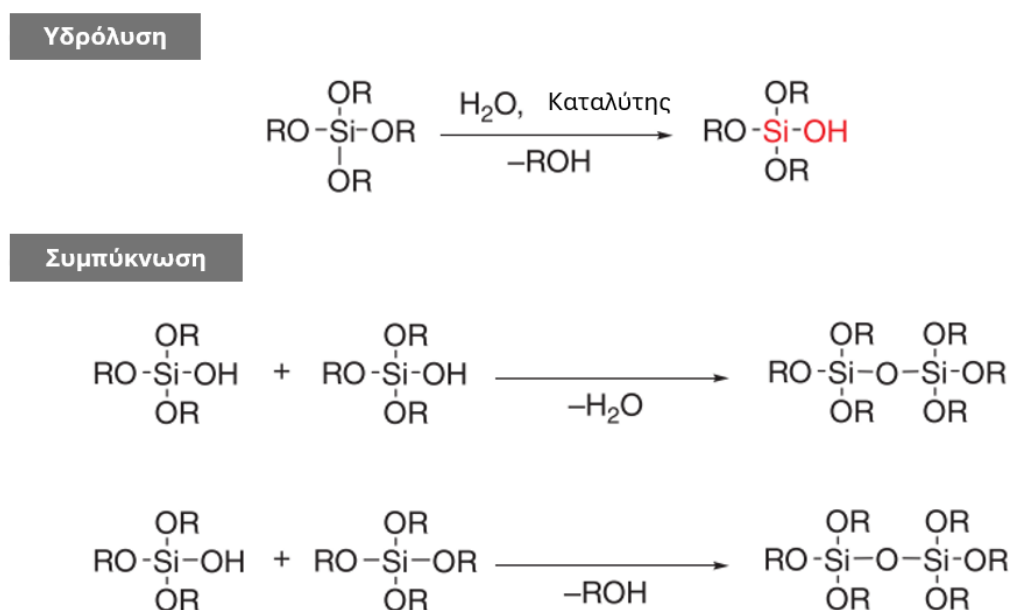
Το πυρίτιο είναι ένα από τα πιο άφθονα συστατικά του φλοιού της Γης και απαντάται στη φύση είτε σε κρυσταλλική είτε σε άμορφη μορφή. Συχνά βρίσκεται ενωμένο με το οξυγόνο υπό τη μορφή οξειδίων του πυριτίου (SiO₂), γνωστών και ως πυριτία. Η πυριτία διαθέτει τρισδιάστατη δικτυωτή δομή που αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου γύρω από ένα κεντρικό άτομο πυριτίου, δημιουργώντας μία τετραεδρική γεωμετρία¹⁰⁷. Οι βασικές λειτουργικές ομάδες που απαρτίζουν την επιφάνεια της άμορφης Silica είναι οι σιλανόλες, όπου υπάρχει δεσμός Si-OH και τα σιλοξάνια όπου ένα άτομο οξυγόνου λειτουργεί γεφυρωτικά για δύο άτομα Si (Si-O-Si). Οι σιλανόλες μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες : τις ελεύθερες σιλανόλες, με μία μόνο υδροξυλομάδα να συνδέεται με ένα άτομο πυριτίου, τις δίδυμες σιλανόλες ή σιλανοδιόλες, με δύο υδροξυλομάδες συνδεδεμένες στο ίδιο άτομο πυριτίου και τις γειτονικές σιλανόλες, με δύο υδροξυλομάδες να είναι συνδεδεμένες σε γειτονικά άτομα πυριτίου και να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου [Εικόνα 26]¹⁰⁸.



Εικόνα 26: Απεικόνιση των λειτουργικών ομάδων της πυριτίας.

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοϋλικά πυριτίας έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, η χαμηλή τοξικότητα και η δυνατότητα σύνθεσης σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν ιδανικά για εφαρμογές στην κατάλυση, στους αισθητήρες, στους διαχωρισμούς και σε διεργασίες προσρόφησης¹⁰⁷.

Τα υλικά πυριτίας παρασκευάζονται συνήθως μέσω της μεθόδου sol-gel. Με αυτή την τεχνική πρόδρομες ενώσεις, όπως τα αλκοξειδία του πυριτίου, μετατρέπονται σε ανόργανα κεραμικά πολυμερή υπό ήπιες συνθήκες. Η διαδικασία περιλαμβάνει την υδρόλυση και τη συμπύκνωση του αλκοξειδίου του πυριτίου σε υγρό μέσο, υπό βασικές ή όξινες συνθήκες, οδηγώντας στον σχηματισμό δικτύου μεταλλικών οξειδίων με δεσμούς Si-O-Si [Εικόνα 27]. Η ευελιξία στην σύνθεση αυτών των φορέων προσφέρει σε υψηλό βαθμό έλεγχο των τελικών προϊόντων και επιτρέπει τον ακριβή σχεδιασμό πολύπλοκων συστημάτων¹⁰⁹.

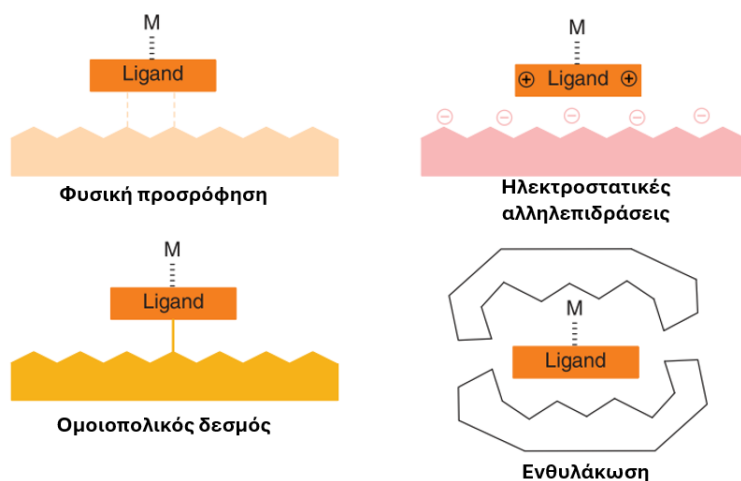


Εικόνα 27: Υδρόλυση και συμπύκνωση μονομερών αλκοξυσιλανίου σε υδατικό μέσο¹⁰⁹.

Σήμερα, υπάρχει ένα εύρος υλικών πυριτίας, όπως ξηρογέλες, αερογέλες, μεσοπορώδη υλικά, νανοσωματίδια και νανοσφαίρες SiO₂. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως για την ακινητοποίηση χημικών ενώσεων και την ετερογενοποίηση οργανικών και οργανομεταλλικών καταλυτών¹⁰⁹.

1.4.2.2 Ακίνητοποιημένοι μοριακοί καταλύτες στην επιφάνεια υλικών

Το κίνητρο πίσω από την ακινητοποίηση ενώσεων σε στερεά υποστρώματα είναι η διευκόλυνση του χειρισμού και του διαχωρισμού τους. Σε αυτό το πλαίσιο κινείται η ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτικών συστημάτων με σκοπό τον εύκολο διαχωρισμό τους από το μείγμα της αντίδρασης^{110,111}. Η φύση του υλικού υποστήριξης και η διαδικασία ετερογενοποίησης είναι οι βασικότεροι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση του καταλυτικού συστήματος. Μέχρι σήμερα έχουν σχεδιαστεί και εφαρμοστεί στο πεδίο της κατάλυσης πολυάριθμα τέτοια υλικά τόσο οργανικά όσο και ανόργανα, με διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις για την ακινητοποίηση ομογενών καταλυτών. Η ακινητοποίηση των καταλυτών βασίζεται συνήθως στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του φορέα και του καταλυτικά ενεργού είδους και ταξινομούνται κυρίως σε τρεις τύπους [Εικόνα 28]. Ο πρώτος αφορά τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, όπου οι καταλύτες προσδένονται ομοιοπολικά στο υλικό υποστήριξης, ενώ ο δεύτερος σχετίζεται με μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (φυσιορόφηση) όπου οι καταλύτες προσροφώνται στην επιφάνεια του φορέα μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμός υδρογόνου, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, van der Waals αλληλεπιδράσεις). Τέλος ο τρίτος τρόπος σχετίζεται με την ενθυλάκωση και συνεπάγεται τον φυσικό εγκλωβισμό του καταλύτη στο εσωτερικό των πόρων ή των κοιλοτήτων του φορέα¹¹².

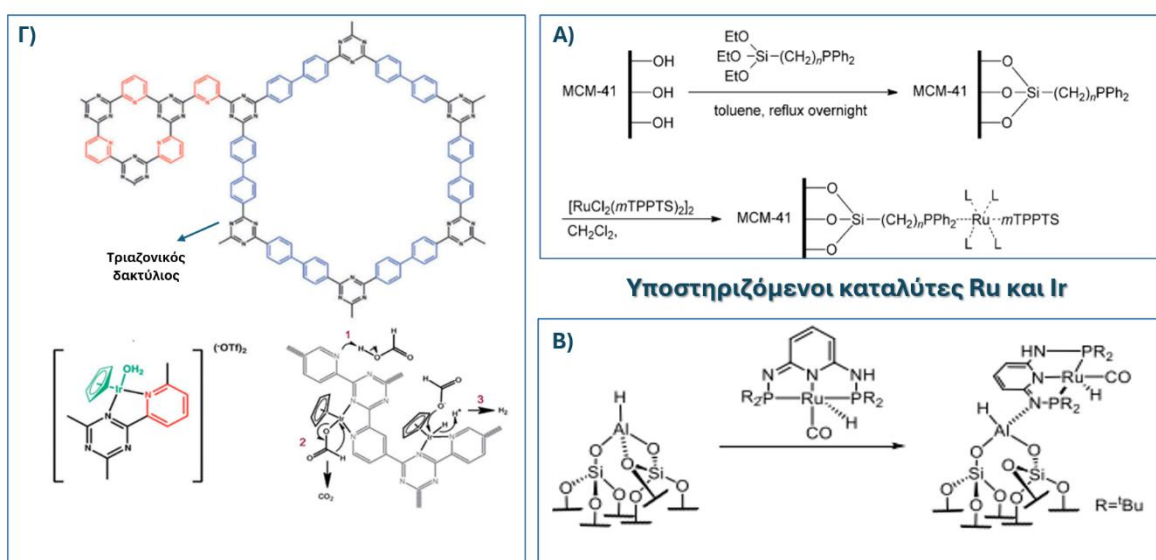


Εικόνα 28: Μέθοδοι ακινητοποίησης καταλυτών σε στερεά υλικά υποστήριξης¹⁰⁹.

Η στρατηγική πίσω από την ακινητοποίηση των καταλυτών, στοχεύει στον συνδυασμό της υψηλής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας των ομογενών καταλυτών και του εύκολου διαχωρισμού των στερεών φορέων. Αρχικά η έρευνα επικεντρώθηκε κυρίως στην ακινητοποίηση μοριακών καταλυτών ομοιοπολικά συνδεδεμένων (grafted) σε υλικά υποστήριξης ανόργανης ή οργανικής φύσης⁵⁴.

Διάφορα σύμπλοκα Ru με υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες φωσφόρου, έχουν ακινητοποιηθεί σε φορείς με σκοπό την αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου από φορμικό οξύ. Το 2013 η ερευνητική ομάδα του Laurenczy, περιέγραψε την ακινητοποίηση καταλυτών Ru^{II} σε μεσοπορώδη υποστρώματα σίλικας. Παρασκευάστηκαν τέσσερα καταλυτικά υλικά MCM41-Si-(CH₂)_nPPh₂ /Ru-mTPPTS, με το δραστικότερο να είναι εκείνο με n=2 (C2) [Εικόνα 29 Α]. Η καταλυτική απόδοση εξετάστηκε σε ένα σύστημα 10M HCOOH/HCOONa (9:1) σε 0,5 mL του υδατικού διαλύματος (H₂O/D₂O 1:1), στους 90 °C επιτυγχάνοντας TOF= 660h⁻¹. Το υλικό μπόρεσε να ανακυκλωθεί πάνω από είκοσι φορές με τα συνολικά TON να αγγίζουν τις 71.000¹¹³. Το 2022 η ερευνητική ομάδα των Huang και Basset, ακινητοποίησε το σύμπλοκο [RuH(CO)(^tBuPN³P)] σε ένα υπόστρωμα μεσοπορώδους σίλικα (KCC-1700), τροποποιημένο με αλουμίνιο προς απόκτηση όξινων επιφανειακών θέσεων, σχηματίζοντας το υλικό in [Ru-H(CO)(^tBuPN³P)] @ [Al-H(≡Si-O-)]₂ [Εικόνα 29 Β] το οποίο παρουσίασε καλή καταλυτική δραστικότητα στην αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος. Το σύστημα μελετήθηκε στους 90°C, σε διαλύτη DMSO παρουσία βάσης Et₃N, η οποία είναι απαραίτητη για τη λειτουργικότητα του. Σε αυτές τις συνθήκες επιτεύχθηκαν κατά μέσο όρο TOF= 35.000h⁻¹. Υπό συνεχή τροφοδοσία μυρμηκικού οξέος και για 75 ώρες λειτουργίας απέδωσε TON= 600.000¹¹⁴.

Ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον υλικό υποστήριξης αποτελούν τα οργανικά πλέγματα τριαζίνης (CTFs). Το 2015 οι Bavykina και συνεργάτες, παρουσίασαν την σύνθεση ενός ακινητοποιημένου Ir^{III} Cp* συμπλόκου στην επιφάνεια του οργανικού πολυμερούς, δημιουργώντας ένα αποδοτικό και σταθερό καταλύτη [Εικόνα 29 Γ], ικανός να καταλύει την αντίδραση αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος σε ήπιες συνθήκες (3M FA/ 80 °C) με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τουλάχιστον τέσσερις φορές χωρίς απώλεια της δραστικότητας του. Με ένα ποσοστό φόρτωσης του καταλύτη στα 0,2 % κ.β επιτεύχθηκαν στην αρχή της αντίδρασης TOF= 27.000h⁻¹ ^{115,116}.



Εικόνα 29: Ακινητοποιημένοι καταλύτες Ru και Ir σε στερεά υλικά υποστήριξης^{113,114,116}.

Στο πλαίσιο ανάπτυξης ετερογενών καταλυτικών συστημάτων για παραγωγή υδρογόνου από φορμικό οξύ, το Εργαστήριο Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, έχει αναπτύξει ποικιλία καινοτόμων υλικών με υψηλή καταλυτική απόδοση και δραστικότητα σε ήπιες συνθήκες ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$) [Εικόνα 30]. Παρακάτω γίνεται αναφορά υβριδικών υλικών πυριτίας με σκοπό την συγκαταλυτική δράση ή την λειτουργία ως φορείς υποστήριξης μοριακών συμπλόκων.

Από το **2014** η ομάδα του εργαστηρίου διαπίστωσε την συγκαταλυτική δράση νανοσωματιδίων SiO_2 , στην παραγωγή υδρογόνου από μυρμηκικό οξύ, μέσω τη δράσης του ομογενούς καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Με την χρήση νανοσωματιδίων OX-50 SiO_2 σημειώθηκε αύξηση των TOFs από 1.205 h^{-1} σε 13.882 h^{-1} στους 80°C . Η ενίσχυση της απόδοσης του συστήματος οφείλεται στη μείωση της E_a του καθοριστικού για την αντίδραση βήματος, μέσω της δυνατότητας αποπρωτονίωσης του FA από τις ομάδες Si-O-Si του πυριτικού πλέγματος και έτσι την δυνατότητα σχηματισμού του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου Fe^{II} ¹¹⁷.

Σε εργασία του **2015**, πραγματοποιήθηκε ομοιοπολική ακινητοποίηση συμπλόκων Fe^{II} φωσφίνης σε σωματίδια SiO_2 προς σχηματισμό των ετερογενών καταλυτών $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPH}_2@\text{SiO}_2$ και $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{polyRPhphos}@\text{SiO}_2$ για την αφυδρογόνωση του FA. Όσον αφορά το πρώτο υλικό παρουσιάστηκε αύξηση του αριθμού TOF κατά 170% σε σχέση με το αντίστοιχο ομογενές σύστημα. Στην περίπτωση $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{polyRPhphos}@\text{SiO}_2$ παρήχθησαν 14 L H_2 μέσα σε 6 ώρες, ενώ το ομογενές $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{RPPH}_2$ ήταν εντελώς ανενεργό¹¹⁸.

Το **2018** με στόχο να αντικατασταθούν οι τεράστιες ποσότητες βάσης που χρησιμοποιούνταν σε συστήματα αφυδρογόνωσης FA από σύμπλοκα Ru, τα νανοσωματίδια SiO_2 τροποποιήθηκαν με λειτουργικές αμινομάδες ($\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$) και αξιολογήθηκε η δράση τους στο σύστημα $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3$. Τα αποτελέσματα έδειξαν 700% του αριθμού TONs με την ανάλυση Arrhenius να υποδεικνύει ως αίτιο βελτίωσης της απόδοσης την μείωση της E_a κατά 35%. Τα νανοσωματίδια δεν δρουν μόνο συγκαταλυτικά αλλά βοηθούν και τον σχηματισμό των καταλυτικών συμπλόκων στην επιφάνεια του. Αξιοσημείωτη είναι και η δυνατότητα χρήσης του για τέσσερεις καταλύσεις με απώλεια της δραστηρότητας του μικρότερη από 5% για κάθε επαναχρησιμοποίηση⁸⁰.

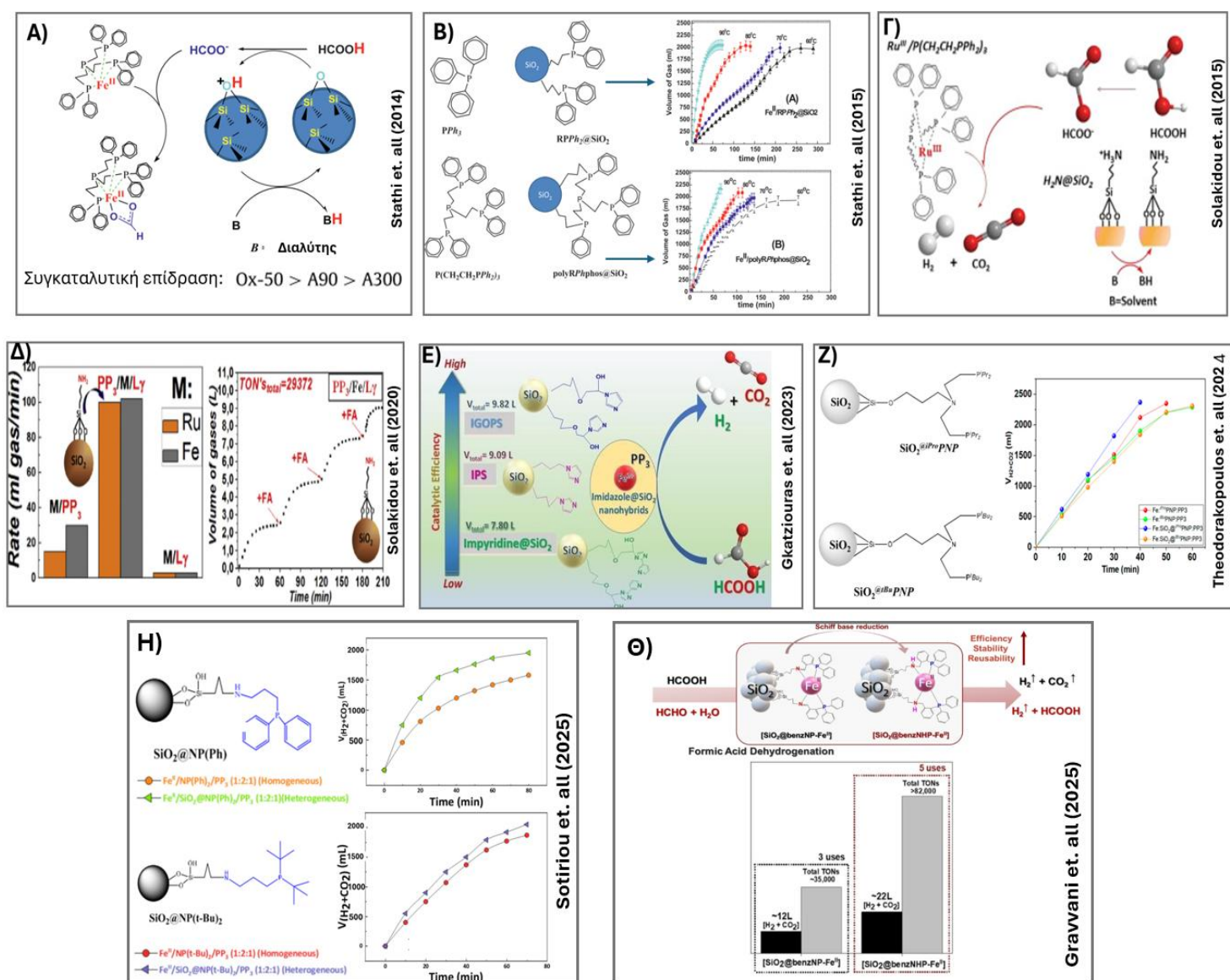
Το **2020**, προτάθηκε η συγκαταλυτική δράση των ($\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$) σε ένα πρωτότυπο και καταλυτικά αποδοτικό σύστημα «διπλού υποκαταστάτη» (double ligand) καταλυτών Ru και Fe. Στην περίπτωση αυτή μελετήθηκε η προσθήκη βάσης του Schiff (Lγ) ως δεύτερος υποκαταστάτης στα ήδη γνωστά συστήματα $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{PP}_3$ και $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη απόδοση με τιμές TONs >17.367 και >29.372 για τα συστήματα $[\text{RuPP}_3\text{Lg}]/\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$ και $[\text{FePP}_3\text{Lg}]/\text{H}_2\text{N}@\text{SiO}_2$ αντίστοιχα στους 90°C χωρίς απενεργοποίηση του καταλύτη¹¹⁹.

Σε συνέχεια των ετερογενών καταλυτών για αφυδρογόνωση του FA συντέθηκαν το **2023** τρία υβριδικά υλικά SiO_2 με βάση το ιμιδαζόλιο και παράγωγες ενώσεις αυτού. Στο πλαίσιο αυτό αξιολογήθηκε η δράση τριών συστημάτων $[\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3]$, $[\text{Fe}^{2+}/\text{IPS}/\text{PP}_3]$ και $[\text{Fe}^{2+}/\text{impyridine}@\text{SiO}_2/\text{PP}_3]$. Οι καταλύτες εμφάνισαν δυνατότητα ανακύκλωσης και

επαναχρησιμοποίησης με την καλύτερη απόδοση να παρουσιάζει το $[\text{Fe}^{2+}/\text{IGOPS}/\text{PP}_3]$ με συνολικά TONs 31.778 ενώ τα άλλα δύο συστήματα 29.252 και 21.339 αντίστοιχα¹²⁰.

Το **2024** στο πλαίσιο των ‘double ligand’ καταλυτών, αναπτύχθηκαν δύο συστήματα Fe^{II} , με την χρήση των $^{\text{iPr}}\text{PNP}$ και $^{\text{tBu}}\text{PNP}$ υποκαταστατών και σταθερή συνιστώσα την PP_3 . Για την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA, μελετήθηκαν συνεπώς οι υβριδικοί καταλύτες $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{\text{iPr}}\text{PNP}/\text{PP}_3]$ και $[\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{PP}_3]$, με τον πρώτο να εμφανίζει δυνατότητα τριών καταλυτικών χρήσεων. Όσον αφορά την απόδοση τους, τα συστήματα δίνουν συνολικά αριθμούς TONs 74.451 και 21.427 αντίστοιχα¹²¹.

Το **2025**, αναπτύχθηκαν από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου ετερογενή καταλυτικά συστήματα που στηρίζονται στην εισαγωγή NP υποκαταστατών στην σφαίρα ένταξης του Fe^{II} με υλικό υποστήριξης SiO_2 . Σε μία πρώτη φάση διερευνήθηκε η ακινητοποίηση των $\text{NP}(\text{Ph})_2$ και $\text{NP}(\text{t-Bu})_2$ στην επιφάνεια του SiO_2 και εξετάστηκαν τα συστήματα $[\text{SiO}_2@ \text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3]$ και $[\text{SiO}_2@ \text{NP}(\text{t-Bu})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3]$. Ύστερα από κινητική μελέτη Arrhenius διαπιστώθηκε πως τα ετερογενή συστήματα εμφανίζουν μικρότερη E_a από τα αντίστοιχα ομογενή, ένα ακόμη ενδεικτικό στοιχείο για την καθοριστική σημασία του υλικού υποστήριξης στην ενίσχυση των καταλυτικών συστημάτων αφυδρογόνωσης FA σε διαλύτη PC. Στην υπό μελέτη αντίδραση το $[\text{SiO}_2@ \text{NP}(\text{Ph})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3]$ δίνει αριθμό TONs = 20.636 και το $[\text{SiO}_2@ \text{NP}(\text{t-Bu})_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3]$ TONs = 20.854¹²². Το πιο πρόσφατο δημοσιευμένο σύστημα αναφέρεται σε ακινητοποιημένους υποκαταστάτες ιμινοφωσφίνης σε SiO_2 και τον σχηματισμό υβριδικών υλικών $[\text{SiO}_2@ \text{benzNP}]$ και της ανηγμένης μορφής αυτού $[\text{SiO}_2@ \text{benzNHP}]$. Το σύστημα $[\text{SiO}_2@ \text{benzNP}-\text{Fe}^{\text{II}}@ \text{PP}_3]$ με συνολικά τρεις χρήσεις οδήγησε στην παραγωγή 11.640 mL αερίων προϊόντων H_2 και CO_2 και TONs = 34.643, ενώ η αναγωγή του NP υποκαταστάτη σημείωσε ενίσχυση της καταλυτικής δραστηρότητας με δυνατότητα πέντε χρήσεων, συνολικό παραγόμενο όγκο 21.740mL αερίων και TONs = 82.187¹²³.



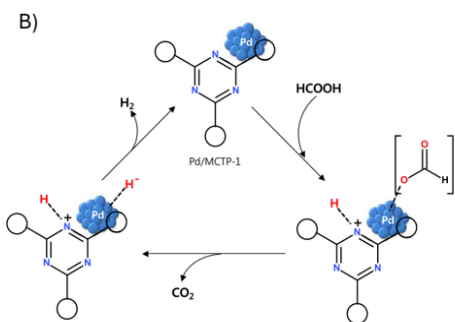
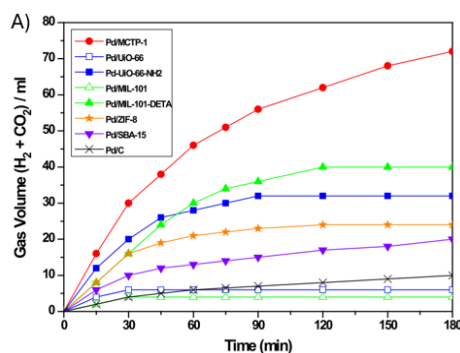
Εικόνα 30: Ετερογενή καταλυτικά συστήματα με βάση το SiO_2 , που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Α: Stathi et. al (2014), Β: Stathi et. al (2015), Γ: Solakidou et. al (2018), Δ: Solakidou et. al (2020), Ε: Gkatzouras et. al (2023), Ζ: Theodorakopoulos et. al (2024), Η: Sotiriou et. al (2025), Θ: Gravani et. al (2025).

1.4.2.3 Ετερογενείς καταλύτες νανοσωματιδίων Pd⁰

Το παλλάδιο (Pd) παρουσιάζει μια σειρά εξαιρετικών ιδιοτήτων που επιτρέπουν την εφαρμογή του στις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου. Πρόκειται για ένα μέταλλο που έχει την ικανότητα να προσροφά μεγάλες ογκομετρικές ποσότητες υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση και στη συνέχεια να σχηματίζει υδρίδιο του παλλαδίου (PdH_x)¹²⁴. Η αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος σε ήπιες συνθήκες, μπορεί να ανταποκριθεί στην αυξανόμενη ζήτηση για βιώσιμη ενέργεια. Η αντίδραση αυτή μπορεί να καταλυθεί από νανοσωματίδια με υψηλούς ρυθμούς παραγωγής αερίου υδρογόνου. Τα νανοσωματίδια Pd, αποτελούν τους πιο δραστικούς μονο-μεταλλικούς καταλύτες. Διάφορα υλικά υποστήριξης έχουν χρησιμοποιηθεί για την σταθεροποίηση και τον σχηματισμό εξαιρετικά λεπτών νανοσωματιδίων¹²⁵. Ανάμεσα τους τα υλικά άνθρακα (ενεργός άνθρακας, rGO, CNTs κ.α) είναι εκείνα που έχουν μελετηθεί περισσότερο για το σκοπό αυτό, λόγω της αντοχής τους σε βασικά και όξινα μέσα, την προσαρμόσιμη πορώδη δομή τους, την ελεγχόμενη υδροφιλικότητα και τη δυνατότητα ενσωμάτωσης ετεροατόμων στη δομή τους¹⁰³.

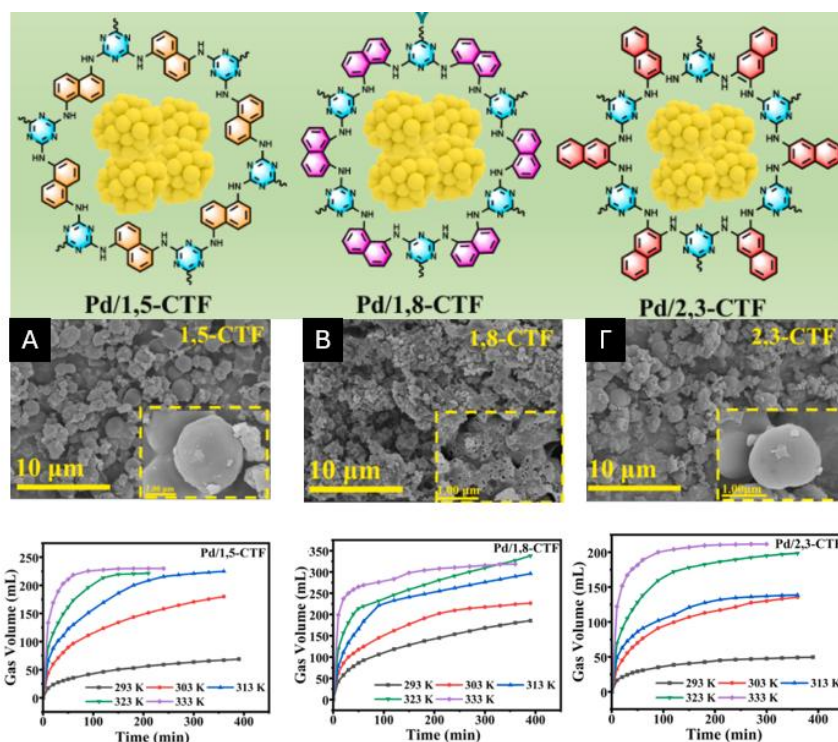
Νανοσωματίδια Pd ακινητοποιημένα στην επιφάνεια τριαζονικών δακτυλίων

Πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια αποτελούν τα οργανικά πλαίσια τριαζίνης (CTFs)¹²⁶. Αξιοποιώντας την χημική και ηλεκτρονιακή δομή των τριαζονικών δακτυλίων είναι δυνατή η ακινητοποίηση και διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων¹²⁷. Το 2018 η ερευνητική ομάδα των Ahn και Chung, συνέθεσε νανοσωματίδια Pd υποστηριζόμενα σε ένα μικροπορώδες πολυμερές με βάση την τριαζίνη (Pd/MCTP-1)¹²⁸. Η δραστικότητα του καταλύτη συγκρίθηκε με εκείνη άλλων υλικών υποστήριξης, όπως Pd/MOFs, Pd/C και Pd/SBA-15. Μεταξύ αυτών το MCTP-1 οδήγησε σε μονοδιάσπαρτα και μικρού μεγέθους νανοσωματίδια Pd(2,4nm), υποδεικνύοντας ότι οι ομάδες τριαζίνης παρέχουν εκλεκτικές θέσεις προσρόφησης της πρόδρομης ένωσης παλλαδίου. Λόγω των μικρών πόρων του υλικού τα μεταλλικά νανοσωματίδια βρίσκονται κυρίως στην εξωτερική του επιφάνεια. Η έρευνα έδειξε πως, το pH του διαλύματος της αντίδρασης καθορίζεται από τις λειτουργικές ομάδες του φορέα και παίζει σημαντικό ρόλο στην επίτευξη υψηλής καταλυτικής δραστικότητας. Στην περίπτωση του Pd/MCTP-1 η απόδοση της μειώθηκε απότομα σε όξινα και βασικά μέσα. Στην [Εικόνα 31] παρουσιάζονται οι καμπύλες παραγωγής αερίων των διάφορων καταλυτών καθώς και ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος Pd/MCTP-1 σε ουδέτερο pH. Όπως φαίνεται το υλικό αυτό παρουσιάζει την καλύτερη δραστικότητα (75ml αερίων σε 180 λεπτά) η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό των μικρότερων νανοσωματιδίων και την διατήρηση του ουδέτερου pH¹²⁸.



Εικόνα 31: Α: Καμπύλες παραγωγής αερίων ετερογενών καταλυτών Pd, Β: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του FA από το Pd/MCTP-1¹²⁸.

Σε μία πρόσφατη μελέτη του 2025 οι Su και συνεργάτες, σχεδίασαν και συνέθεσαν μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου, τρία CTFs με διαφορετικές διαστάσεις (1,8-CTF, 1,5-CTF και 2,3-CTF) ως φορείς υποστήριξης νανοσωματιδίων Pd με σκοπό την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος⁹. Τα υλικά αυτά περιέχουν πληθώρα ατόμων αζώτου τα οποία βοηθούν στο να διασκορπιστούν και να ακινητοποιηθούν καλύτερα τα νανοσωματίδια, μειώνοντας τη συσσώματά τους και ενισχύοντας την καταλυτική τους απόδοση. Η μορφολογία και τα μεγέθη των νανοσωματιδίων Pd αναλύθηκαν με TEM. Όπως φαίνεται και στην [Εικόνα 32] παρατηρούνται νανοσωματίδια Pd με μέγεθος $3,0 \pm 0,5$ nm στο Pd/1,5-CTF, $2,7 \pm 0,5$ nm στο Pd/2,3-CTF και μεγέθους $1,2 \pm 0,3$ nm στο Pd/1,8-CTF. Τα νανοσωματίδια Pd στο τελευταίο υλικό έχουν τα μικρότερα μεγέθη, χαρακτηριστικό ευνοϊκό για νανοκαταλύτες. Το Pd/1,8-CTF παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα σε ένα μείγμα SF/FA (2:1), με TOF που αγγίζουν τα 961h^{-1} στους 20°C και τα 2.244h^{-1} στους 50°C . Συνολικά παρήχθησαν περίπου 185mL αερίων σε διάστημα 400 λεπτών (20°C), με το υλικό να παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης έως και έξι φορές χωρίς απώλεια της καταλυτικής του δραστηριότητας.

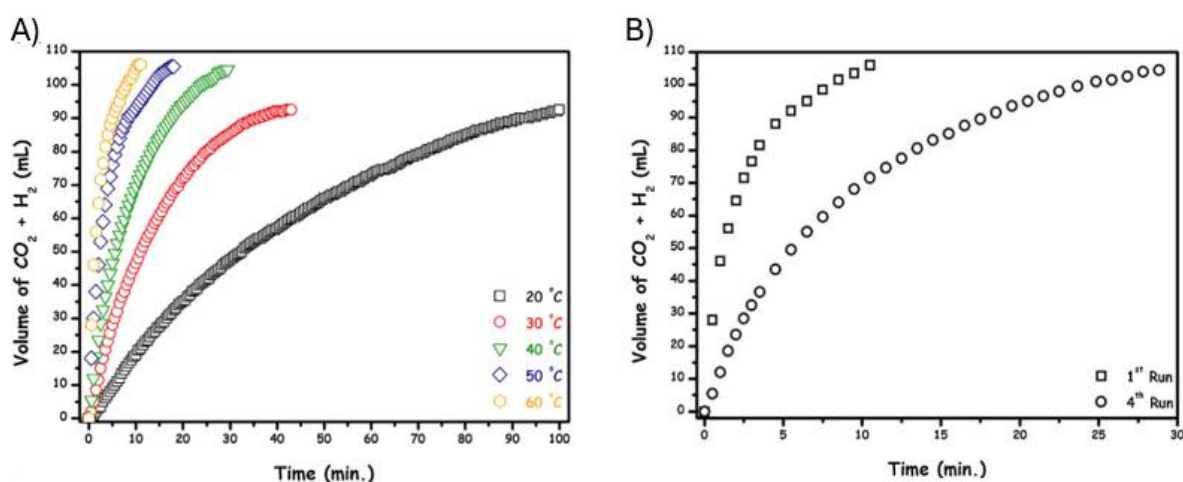


Εικόνα 32: Εικόνες SEM των υλικών A: Pd/1,5-CTF, B: Pd/1,8-CTF , Γ: Pd/2,3-CTF και των αντίστοιχων καμπυλών παραγωγής αερίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες⁹.

Νανοσωματίδια Pd ακινητοποιημένα σε υβριδικά υλικά πυριτίας

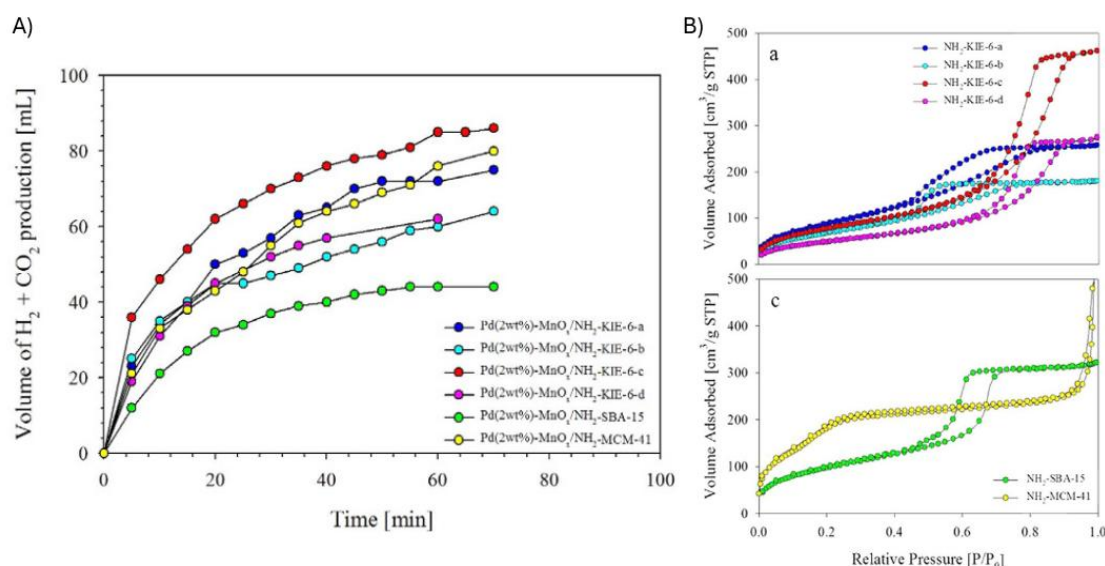
Η πυριτία (SiO_2) αποτελεί ένα από τα πιο κοινά υλικά υποστήριξης νανοσωματιδίων¹⁰³. Παρόλα αυτά στην βιβλιογραφία δεν είναι εκτενής η εφαρμογή της και η μελέτη της για σύνθεση ετερογενών καταλυτών Pd, με σκοπό την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα μονο- ή πολυ-μεταλλικών καταλυτών νανοσωματιδίων Pd ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του SiO_2 .

Το 2015 οι Bulut και συνεργάτες μελέτησαν έναν διμεταλλικό καταλύτη νανοσωματιδίων Pd-MnOx υποστηριγμένο σε τροποποιημένη με αμινο-προπυλ-ομάδες πυριτία (Pd-MnOx/SiO₂-NH₂)¹²⁹. Η ενσωμάτωση ενός ακόμη μετάλλου, οδηγεί σε καλύτερη αντοχή έναντι της δηλητηρίασης του καταλύτη από προσρόφηση CO στην επιφάνειά του. Η σύνθεση του υλικού περιλαμβάνει τον συμβατικό εμποτισμό ενώσεων Pd²⁺ και Mn²⁺ στον φορέα και την επακόλουθη αναγωγή τους με υδατικό διάλυμα NaBH₄. Ο καταλύτης απομονώθηκε σε μορφή μαύρης σκόνης και χαρακτηρίστηκε πλήρως με τεχνικές ICP-OES, P-XRD για στοιχειακή ανάλυση, XPS με σκοπό την διερεύνηση της σύστασης και της χημικής κατάστασης, TEM, HRTEM, STEM-EDX για αξιολόγηση της μορφολογίας του καταλύτη και υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Σε μία σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της μοριακής αναλογίας Pd:Mn στην απόδοση του καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η δραστηριότητα ενισχύεται με την αύξηση του μοριακού λόγου Mn μέχρι το 0,4 και στη συνέχεια μειώνεται (Pd_{0,6}Mn_{0,4} βέλτιστος καταλύτης). Οι ερευνητές διερεύνησαν ακόμη και την επίδραση της τροποποιημένης επιφάνειας στο καταλυτικό σύστημα. Αποδείχθηκε ότι μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής αερίων αντιστοιχεί στο υλικό με φόρτιση αμινομάδων 1,0 mmol/g SiO₂ (39,3 mL/min), ακολουθεί εκείνο με 2,4mmol/g SiO₂ (28,6 mL/min) και τέλος το υλικό που δεν έχει υποστεί καμία τροποποίηση (1,35 mL/min). Σύμφωνα με τον μηχανισμό της αντίδρασης η ύπαρξη αμινομάδων διευκολύνει την διάσπαση του δεσμού O-H του φορμικού οξέος, ωστόσο η σημαντική αύξηση του ποσοστού φόρτωσης φαίνεται να μην ευνοεί το καταλυτικό σύστημα καθώς η επιφάνεια των νανοσωματιδίων φαίνεται να καλύπτεται από τις προστιθέμενες λειτουργικές ομάδες. Η δραστηριότητα του καταλύτη αξιολογήθηκε σε ένα υδατικό σύστημα φορμικού οξέος σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με ποσοστό καταλύτη 1,4%. Ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής αερίων παρατηρείται στους 60°C με συνολικό όγκο παραγωγής περίπου 105mL στα 11 πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Σε αυτές τις συνθήκες το υλικό παρουσίασε δυνατότητα τεσσάρων χρήσεων, χωρίς σημαντική απώλεια της δραστηριότητάς του¹²⁹.



Εικόνα 33: Α: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση του FA από το υλικό Pd-MnOx/SiO₂-NH₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες, Β: Καμπύλες αντίδρασης για την πρώτη και τέταρτη χρήση του καταλύτη σε θερμοκρασία 60°C¹²⁹.

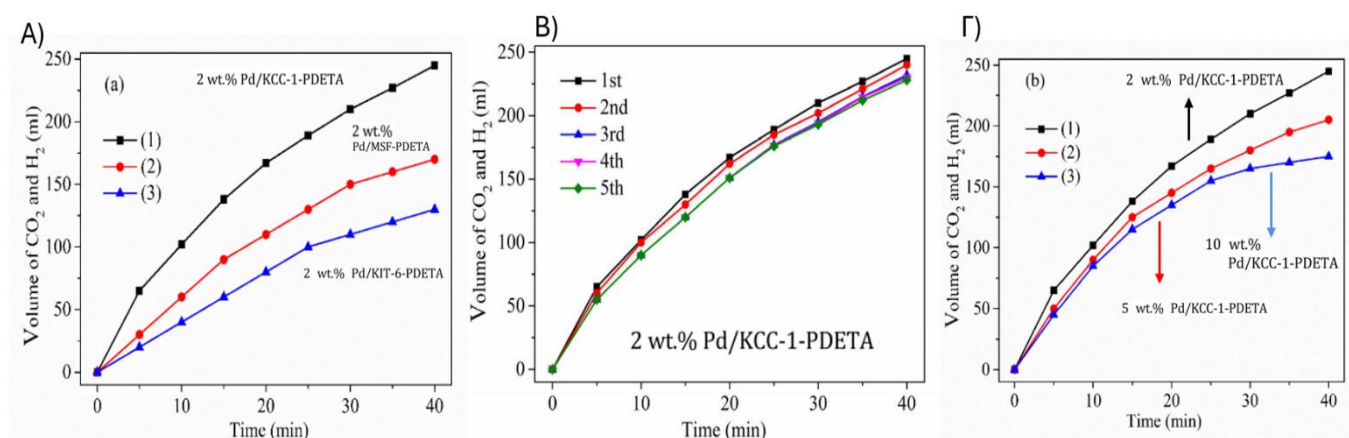
Το 2016 οι Jin και συνεργάτες, αξιολόγησαν την δράση των ίδιων μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd-MnOx σε διαφορετικά υποστρώματα μεσοπορώδους πυριτίας. Πιο αναλυτικά διερεύνθησαν την επίδραση της δομής των πόρων του φορέα στην απόδοση της διάσπασης του μυρμηκικού οξέος σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας μεσοπορώδη υλικά με διαφορετικές δομές πόρων, όπως KIE-6, MCM-41 και SBA-15. Οι ιδιότητες των πόρων του KIE-6, μπορούν εύκολα να ελεγχθούν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του προτύπου γλυκερόλης και το μέγεθος των νανοσωματιδίων SiO₂. Οι καταλύτες με Pd(2% κ.β)-MnOx (Mn 4% κ.β) συντέθηκαν με αναγωγή με NaBH₄, διαλυμάτων πρόδρομων ενώσεων παλλαδίου και μαγγανίου, στα τροποποιημένα με αμινομάδες πυριτικά υλικά υποστήριξης. Οι καταλύτες με βάση με φορέα το KIE-6 παρουσίασαν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα έναντι των άλλων. Συγκεκριμένα το υλικό KIE-6-c ακόμα και μετά την τροποποίηση με λειτουργικές ομάδες παρουσίασε το μεγαλύτερο συνολικό όγκο πόρων και την μεγαλύτερη διάμετρο πόρων από τους άλλους φορείς καταλυτών και ο αντίστοιχος ετερογενής καταλύτης απέδωσε συνολικά 86mL σε διάστημα περίπου μίας ώρας¹³⁰.



Εικόνα 34: A: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση υδατικού μείγματος FA από καταλύτες Pd-MnOx σε διαφορετικά υποστρώματα μεσοπορώδους πυριτίας, B: Ισόθερμες καμπύλες ροφίσεως των διαφόρων υλικών υποστήριξης¹³⁰.

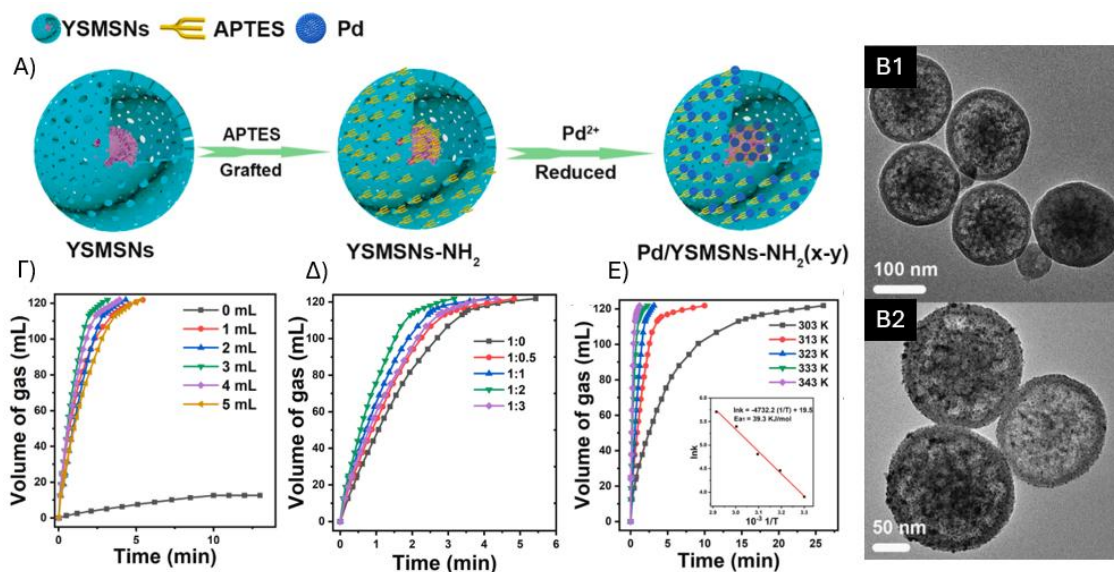
Στην βιβλιογραφία υπάρχουν λίγα παραδείγματα μονο-μεταλλικών καταλυτών Pd, υποστηριγμένοι σε SiO₂. Το 2019 οι Zhang και συνεργάτες, ακινητοποίησαν ομοιόμορφα νανοσωματίδια Pd, σε τροποποιημένη με τριαμίνη (PDETA) ινώδη πυριτία KCC-1, οδηγώντας στον σχηματισμό του ετερογενούς καταλύτη Pd/KCC-1-PDETA με μέγεθος νανοσωματιδίων περίπου 2,8nm και ποσοστό 1,93% κ.β Pd¹³¹. Η καταλυτική δράση του, συγκρίθηκε με εκείνη των νανοσωματιδίων Pd υποστηριγμένα σε δύο άλλα μεσοπορώδη υλικά πυριτίας MSF και KIT-6 (Pd/MSF-PDETA -1,75% κ.β και Pd/KIT-6-PDETA- 1,56% κ.β). Ο καταλύτης Pd/KCC-1-PDETA ήταν ο πιο δραστήριος μεταξύ των τριών με έκλυση 245 mL μίγματος αερίων (CO₂ και H₂) μέσα σε 40 λεπτά. Ο καταλύτης επέδειξε καλή αντοχή δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης για τουλάχιστον πέντε κύκλους χωρίς σημαντική απώλεια

δραστηριότητας. Ακόμη διερευνήθηκε η επίδραση του ποσοστού φόρτωση του Pd και διαπιστώθηκε ότι σε υψηλότερα ποσοστά (>5 %κ.β) η δραστηριότητα του μειώθηκε λόγω συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων¹³¹.



Εικόνα 35: Α: καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση του FA από τους καταλύτες Pd/KCC-1-PDETA (1), Pd/MSF-PDETA (2) και Pd/KIT-6-PDETA (3). Β: καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την επαναχρησιμοποίηση του Pd/MSF-PDETA. Γ: καμπύλες παραγωγής αερίων υπό την επίδραση διαφορετικού ποσοστού %κ.β νανοσωματιδίων Pd¹³¹.

Σε μία πρόσφατη μελέτη του 2024 η ερευνητική ομάδα του Wang παρουσίασε την σύνθεση εξαιρετικά μικρών νανοσωματιδίων Pd, ακινητοποιημένα μέσα σε νανοσφαίρες μεσοπορώδους πυριτίας τύπου "κρόκου-κελύφους" (yolk-shell, (YSMSNs)), τροποποιημένες με αμινομάδες¹³². Στην εργασία αυτή διερευνήθηκαν παράγοντες όπως το ποσοστό φόρτωσης του Pd και της αμίνης (APTES) στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης, καθώς και οι καταλυτικές συνθήκες που περιλαμβάνουν την αναλογία SF/FA, την θερμοκρασία της αντίδρασης την συγκέντρωση του υποστρώματος και του καταλύτη. Ο βελτιστοποιημένος καταλύτης Pd/YSMSNs-NH₂(10-3), ο οποίος περιέχει 10%κ.β Pd (1,5nm) και έχει υποστεί επεξεργασία με 3 mL αμίνης, παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή απόδοση (TOF = 9.108 h⁻¹) καθώς και εξαιρετική θερμική σταθερότητα στους 70°C, επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή του μυρμηκικού οξέος. Όπως φαίνεται και στην [Εικόνα 36] το ποσοστό φόρτωσης των λειτουργικών αμινομάδων παίζει καθοριστικό ρόλο και σε αυτή την ερευνητική εργασία, ενώ απουσία τροποποίησης του φορέα επικρατεί εξαιρετικά χαμηλή απόδοση του συστήματος. Ιδιαίτερα σημαντική κρίνεται και η αναλογία FA/SF, όπου στην παρούσα περίπτωση φαίνεται πως η μοριακή αναλογία 1:2 να θεωρείται η πιο λειτουργική. Ο καταλύτης Pd/YSMSNs-NH₂(10-3) αποδείχθηκε ιδιαίτερα ανθεκτικός με δυνατότητα έξι συνολικών χρήσεων με ελάχιστη απώλεια της καταλυτικής του δραστηριότητας¹³².



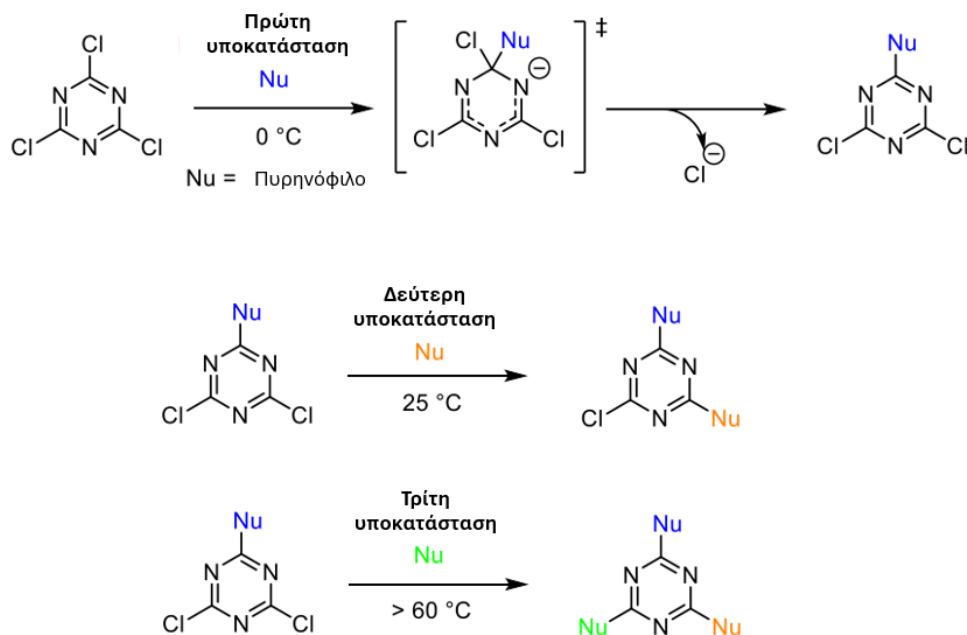
Εικόνα 36: Α: Διαγραμματική πορεία σύνθεσης των ετερογενών καταλυτών, Β: Εικόνες TEM των YSMSNs–NH₂ (B1) και Pd/YSMSNs–NH₂(10–3) (B2), Γ: Καμπύλες παραγωγής αερίων για διαφορετική ποσότητα προσθήκης APTES κατά την σύνθεση των υλικών, Δ: καμπύλες παραγωγής αερίων για διαφορετικές αναλογίες FA/SF, Ε: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας¹³².

Τα παραπάνω παραδείγματα ανέδειξαν την σημασία του υλικού υποστήριξης στην δημιουργία δραστικών ετερογενών καταλυτών για αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Παρόλο που στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Pd, βιβλιογραφικά γίνεται εκτενέστερος λόγος για υλικά με βάση τον άνθρακα, η αξιοποίηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων της πυριτίας μπορεί να συμβάλει σε αποδοτικά και σταθερά καταλυτικά συστήματα. Η στοχευμένη τροποποίηση αυτής με λειτουργικές ομάδες έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των ιδιοτήτων της και μπορεί αυτή η τροποποίηση να αποδεχθεί ιδιαίτερα καθοριστική στην σύνθεση αποτελεσματικών καταλυτών. Με αυτόν τον τρόπο υβριδικά υλικά SiO₂, μπορούν να λάβουν σημαντική θέση στην έρευνα για ανάπτυξη νέων ετερογενών καταλυτικών συστημάτων.

1.5 Η 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη ως πολυλειτουργικό δομικό συστατικό

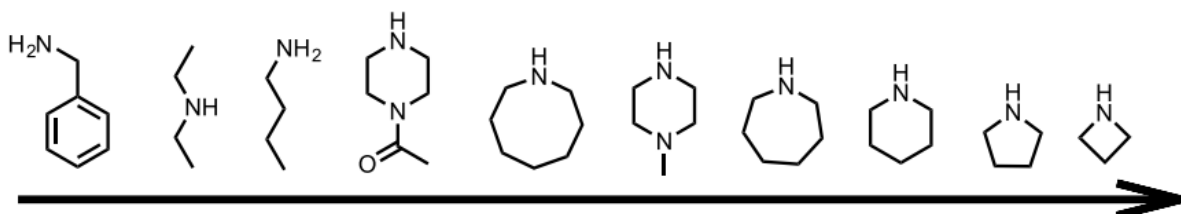
1.5.2 Εισαγωγή στη χημεία και τις ιδιότητες της s-τριαζίνης

Οι τριαζίνες ανήκουν στην κατηγορία των εξαμελών ετεροκυκλικών αρωματικών δακτυλίων, που περιέχουν τρία άτομα αζώτου. Οι μοριακές διαστάσεις των τριαζινών ακολουθούν τη γενική τάση άλλων ετεροκυκλικών συστημάτων, έχοντας γωνίες δεσμού C-N-C μικρότερες από 120°, γεγονός που οδηγεί σε έναν παραμορφωμένο εξαγωνικό δακτύλιο¹³³. Ο μοριακός τύπος των ενώσεων είναι C₃H₃N₃ και μπορούν να εμφανιστούν σε τρεις ισομερείς μορφές: 1,2,3-τριαζίνη, 1,2,4-τριαζίνη και 1,3,5-τριαζίνη. Η τελευταία είναι γνωστή και ως s-τριαζίνη και αποτελεί την πιο συνηθισμένη και λειτουργικά αξιοποιήσιμη μορφή¹³⁴. Ο δακτύλιος της s-τριαζίνης σταθεροποιείται με ενέργεια συντονισμού 82,5 kcal mol⁻¹ σε σύγκριση με το βενζόλιο που έχει 39 kcal mol⁻¹. Η υψηλότερη ενέργεια συντονισμού οφείλεται στην παρουσία έξι μη δεσμικών ηλεκτρονίων των τριών ατόμων αζώτου, που συμβάλλουν στο σύστημα συντονισμού, οπότε η τριαζίνη μπορεί να σχηματίζει εξαιρετικά σταθερά προϊόντα¹³⁵. Οι λειτουργικές παράγωγες ενώσεις της s-τριαζίνης μπορούν να συντεθούν αποτελεσματικά από την **2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (TCT)** ή αλλιώς **cyanuric chloride**, μια εύκολα διαθέσιμη και οικονομική πρόδρομη ένωση^{136,137}. Πολλά από τα συντιθέμενα παράγωγα της s-τριαζίνης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, στηρίζονται στην διαφορετική δραστηριότητα των τριών χλωρίων στο μόριο του TCT, υπό τον έλεγχο της θερμοκρασίας¹³⁷. Τα άτομα χλωρίου στις θέσεις 2, 4 και 6 του αρωματικού δακτυλίου της τριαζίνης, μπορούν να λειτουργήσουν ως ομάδες αποχώρησης, επιτρέποντας τη διαδοχική και ορθογώνια υποκατάσταση μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης (S_NAr). Με την κατάλληλη επιλογή πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων και τον έλεγχο των συνθηκών αντίδρασης, είναι δυνατή η στοχευμένη τροποποίηση κάθε θέσης του δακτυλίου με υψηλή εκλεκτικότητα^{138,139}. Είναι προφανές ότι το TCT αποτελεί ένα ιδανικό πρόδρομο μόριο για την παραγωγή πιο σύνθετων δομών¹⁴⁰. Η πρώτη υποκατάσταση πραγματοποιείται συνήθως στους 0 °C, δεδομένου ότι είναι εξώθερμη¹³⁶. Στη συνέχεια, η δεύτερη υποκατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου και η τρίτη υποκατάσταση επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60 °C, όπως φαίνεται στην **[Εικόνα 37]**¹³³. Η ανάγκη για προοδευτικά υψηλότερη θερμοκρασία σε κάθε στάδιο υποκατάστασης αποδίδεται στη σταδιακή μείωση της ηλεκτρονιοφιλικότητας του τριαζονικού δακτυλίου. Η απομάκρυνση ενός ατόμου χλωρίου, το οποίο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, και η εισαγωγή ενός πυρηνόφιλου υποκαταστάτη, που δωρίζει ηλεκτρονική πυκνότητα, οδηγούν σε σταδιακή μείωση της δραστηριότητας του δακτυλίου για την επόμενη πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση. Ως εκ τούτου, απαιτούνται ολοένα και ισχυρότερες συνθήκες για την ολοκλήρωση της δεύτερης και τρίτης υποκατάστασης¹⁴¹.



Εικόνα 37: Παρασκευή υποκατεστημένων s-τριαζινών από TCT. Τα πυρηνόφιλα μπορεί να είναι C⁻, N⁻, O⁻ ή S⁻. Τα άτομα χλωρίου συνήθως αποχωρούν ως HCl, το οποίο μπορεί να εξουδετερωθεί με μία βάση¹³³.

Στην [Εικόνα 38] παρουσιάζεται η σχετική δραστηριότητα διαφόρων αμινών έναντι της μονοχλωροτριαζίνης. Η μοναδική χημειοεκλεκτική δραστηριότητα του TCT μπορεί να αξιοποιηθεί για τη σύνθεση παραγώγων τριαζίνης με διαφορετικές λειτουργικότητες, καθώς και για τη σύνθεση υπερμοριακών συμπλόκων ενώσεων και δενδριμερών.¹⁴²

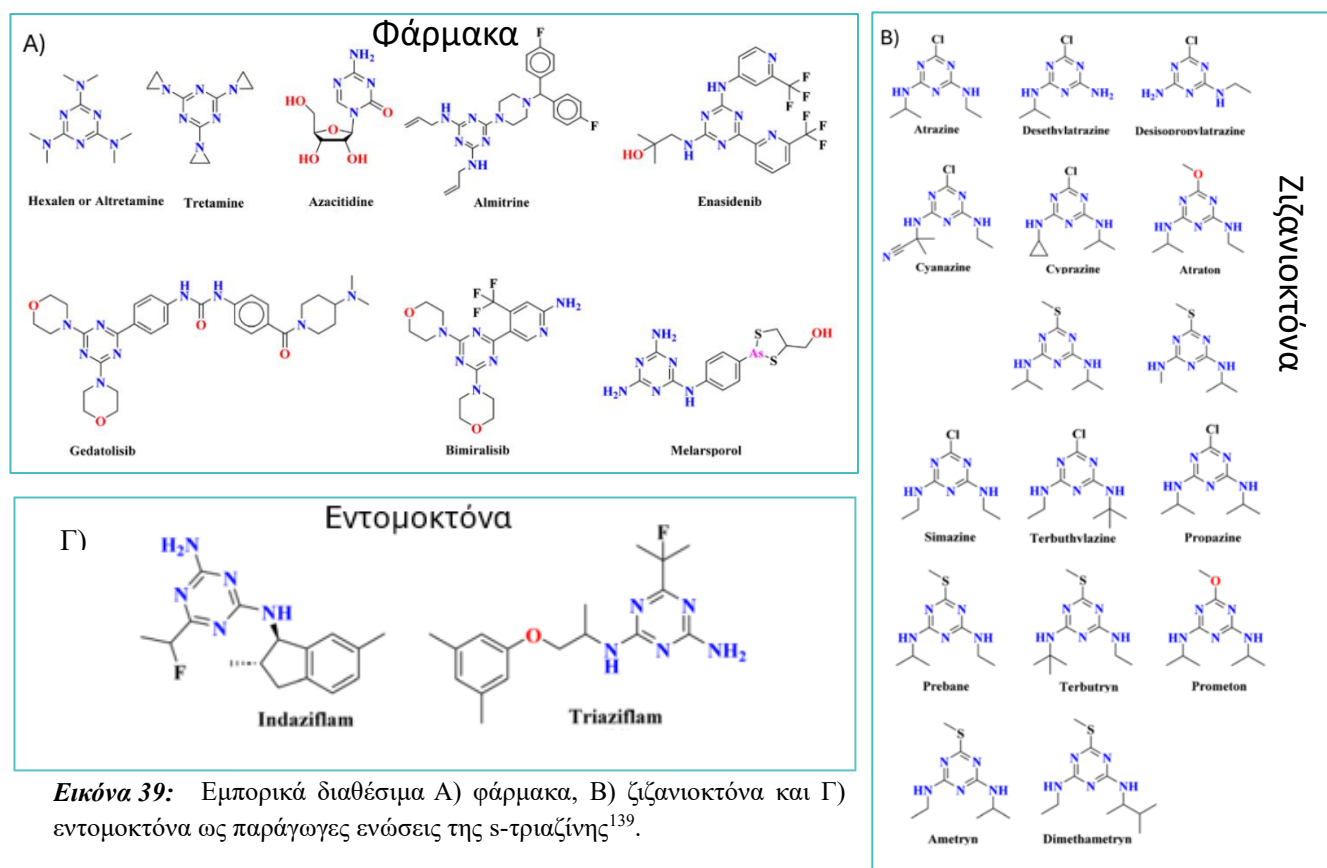


Εικόνα 38: Η σχετική αντιδραστικότητα διαφόρων αμινών έναντι της μονοχλωροτριαζίνης.¹⁴²

Λόγω της δραστηριότητας του TCT με πληθώρα πυρηνόφιλων, χρησιμοποιείται συχνά ως οργανικό συνθετικό δομικό στοιχείο (building block) για την επίτευξη πολύπλοκων μοριακών δομών. Το TCT θεωρείται ελκυστικός συνδετικός παράγοντας (linker), εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της εύκολης εμπορικής διαθεσιμότητας του και της δυνατότητας διαδοχικής υποκατάστασης των τριών ατόμων χλωρίου¹⁴¹.

1.5.3 Εφαρμογές των παραγώγων της s-τριαζίνης και του TCT

Ένα μεγάλο μέρος των παραγώγων της s-τριαζίνης έχει βιολογικές εφαρμογές καθώς αποτελεί σήμερα συστατικό πολλών εγκεκριμένων αντικαρκινικών φαρμάκων. Μια ακόμη αξιοσημείωτη χρήση των τριαζινών αφορά τον τομέα της γεωργίας, όπου πολλά παράγωγά τους έχουν αναπτυχθεί ως δραστικά συστατικά ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων [Εικόνα 39]¹³⁹.

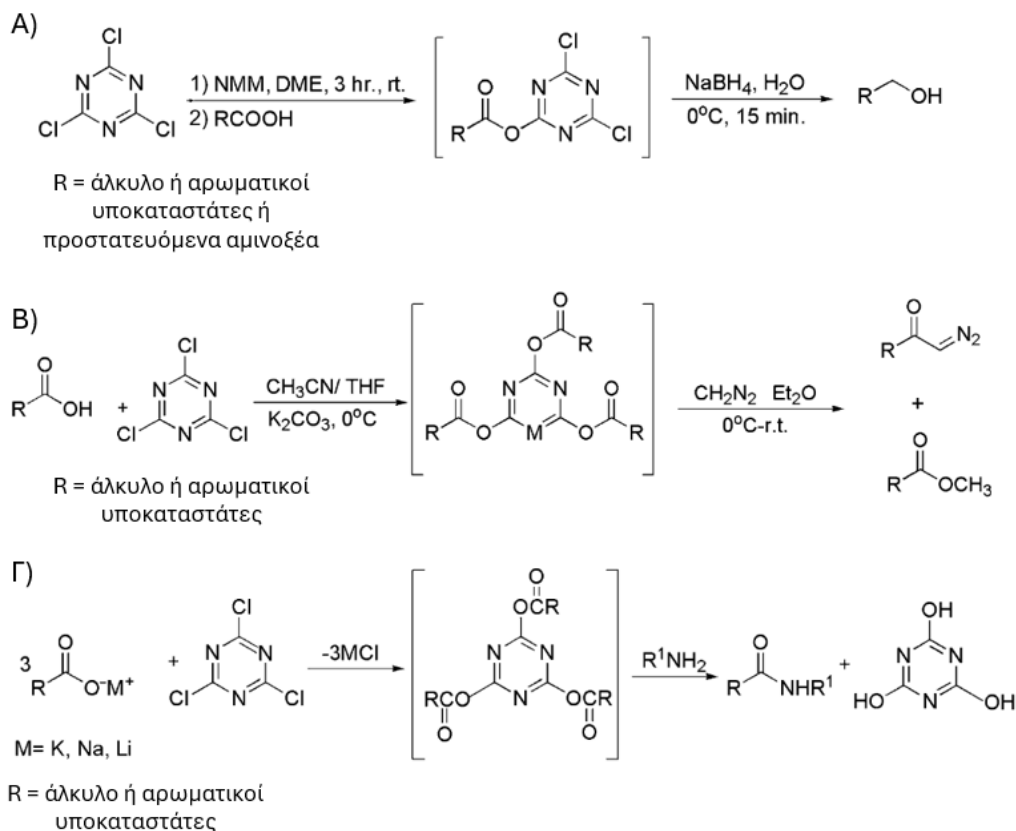


Εικόνα 39: Εμπορικά διαθέσιμα Α) φάρμακα, Β) ζιζανιοκτόνα και Γ) εντομοκτόνα ως παράγωγες ενώσεις της s-τριαζίνης¹³⁹.

Ο τριαζονικός δακτύλιος εμφανίζει ευρύ βιολογικό φάσμα δράσεων, το οποίο περιλαμβάνει αντιμικροβιακή, αντιελονοσιακή, αντιμυκητιακή, αναλγητική, και αντισταφυλοκοκκική δράση, καθώς και δράση έναντι της νόσου του Πάρκινσον^{134,140,143}. Σε αυτό το πλαίσιο μελέτες έχουν δείξει ότι τα τρι-υποκατεστημένα παράγωγα s-τριαζίνης είναι γενικά πιο δραστικά από τα δι-υποκατεστημένα και τα μονο-υποκατεστημένα, πιθανώς λόγω της εισαγωγής περισσότερων φαρμακοφόρων τμημάτων¹⁴⁴. Επιπλέον, πρόσφατα έχει αποδειχθεί και η αντιοξειδωτική δράση ενώσεων, ύστερα από κατάλληλη τροποποίηση μορίων TCT¹³⁶.

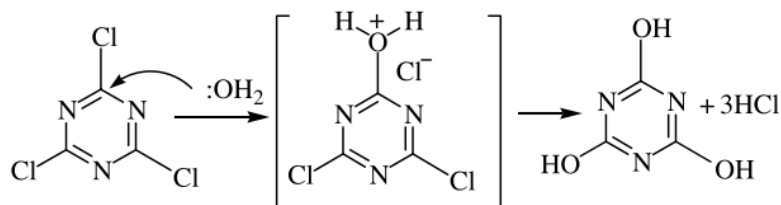
Το TCT συχνά χρησιμοποιείται σε οργανικές αντιδράσεις ως ενεργοποιητικό αντιδραστήριο και έχει μελετηθεί εκτενώς σε πλήθος χημικών μετασχηματισμών, όπως η μετατροπή αμιδίων σε νιτρίλια, καρβοξυλικών οξέων σε ακυλογλωρίδια, ακυλαζίδια, διαζωκετόνες, αλκοόλες, αμίδια ή εστέρες. Σημαντικό πλεονέκτημα, αποτελεί το χαμηλό κόστος του αντιδραστήριου, συγκριτικά με άλλα αντιδραστήρια ενεργοποίησης^{145–147}. Στην [Εικόνα 40] παρουσιάζονται τυπικές οργανικές μετατροπές με τη χρήση TCT ως αντιδραστήριου ενεργοποίησης. Στην

αντίδραση (Α) φαίνεται η ενεργοποίηση καρβοξυλικών οξέων ή προστατευμένων αμινοξέων με TCT και η μετέπειτα αναγωγή τους προς τις αντίστοιχες αλκοόλες. Στην αντίδραση (Β) απεικονίζεται η μετατροπή καρβοξυλικών οξέων σε διαζωκετόνες με παραπροϊόν μεθυλεστέρες. Τέλος, στην αντίδραση (Γ) παρουσιάζεται η ενεργοποίηση αλάτων καρβοξυλικών οξέων με TCT, και η μετέπειτα μετατροπή τους σε αμίδια ¹⁴⁶.



Εικόνα 40: Ενδεικτικές αντιδράσεις ενεργοποίησης καρβοξυλικών οξέων με TCT ¹⁴⁶.

Στην βιβλιογραφία αρκετές είναι και οι αναφορές που αναδεικνύουν την καταλυτική δράση του TCT. Οι Akkus και συνεργάτες, αναφέρουν την κατάλυση οργανικών αντιδράσεων μέσω παραγωγής οξέων *in situ*, προτείνοντας την καταλυτική χρήση του TCT για τη μείωση της θερμοκρασίας μετατροπής των βενζοξαζινών σε τρισδιάστατα πολυμερικά δίκτυα¹⁴⁸. Άλλη χρήση αφορά την σύνθεση δι-(υποκατεστημένου βενζυλιδενίου) κυκλοαλκανόνων σε συνθήκες χωρίς διαλύτες όπως αναφέρεται από τους Bigdeli και συνεργάτες¹⁴⁹.

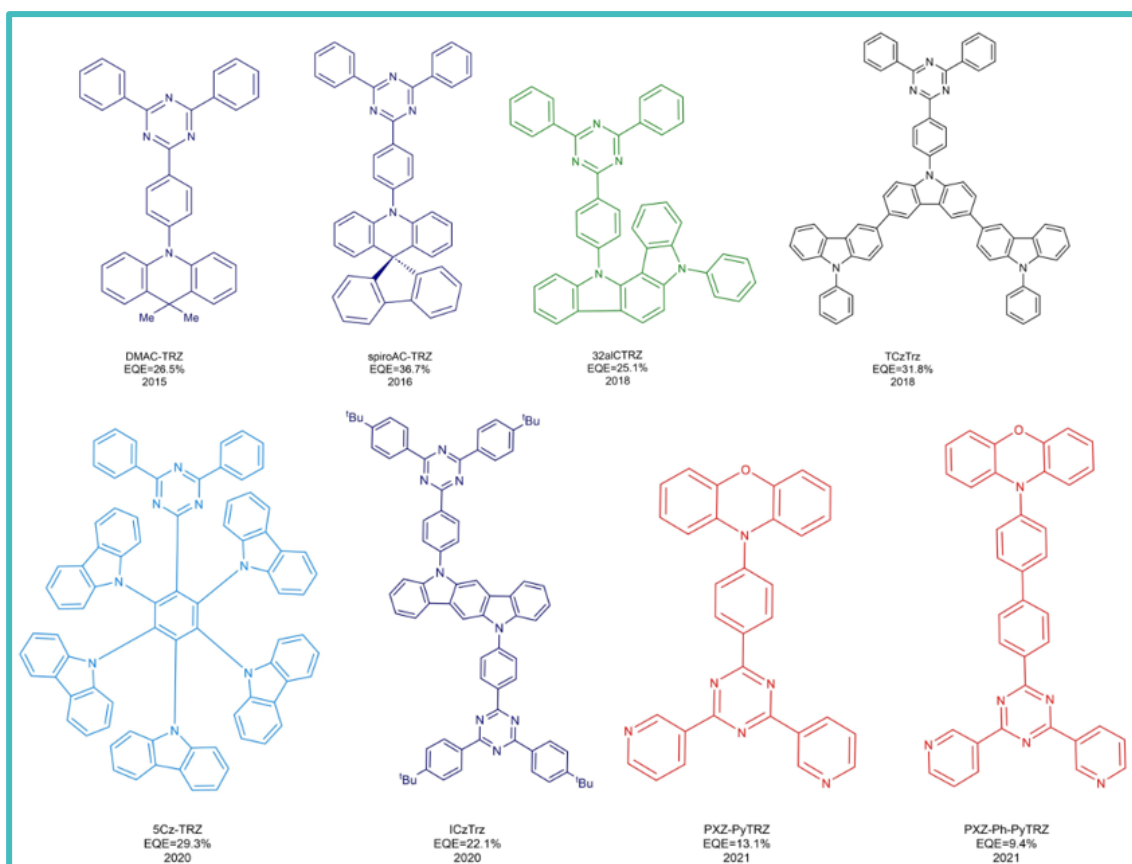


Εικόνα 41: Χημική αντίδραση υδρόλυσης TCT προς σχηματισμό τριυδροξοτριαζίνης και υδροχλωρικού οξέος¹⁴⁹.

Οι εφαρμογές του TCT συνεχίζουν και στη βιομηχανία βαφής υφασμάτων, όπου χρησιμοποιείται ως βασικό ενδιάμεσο για την Παρασκευή δραστικών βαφών με υψηλή αντοχή στο ξεθώριασμα και το πλύσιμο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται παράγωγες ενώσεις διχλωρο-s-τριαζίνης (DCT) ή μονοχλωρο-s-τριαζίνης (MCT) με δραστικές χρωστικές, οι οποίες συνδέονται ομοιοπολικά με το διαθέσιμο άτομο χλωρίου του τριαζονικού δακτυλίου με υλικά κυτταρίνης, πρωτεΐνες ή πολυαμίδια μέσω πυρηνόφιλης προσβολής υδροξυλομάδων ή αμινομάδων υπό αλκαλικές συνθήκες¹⁵⁰.

Μία επιπρόσθετη εφαρμογή των τριαζονικών παραγώγων εντοπίζεται στα υλικά προσρόφησης. Τα υλικά αυτά ξεχωρίζουν λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις, καθιστώντας τα κατάλληλα για χημική ανίχνευση, χρωματογραφική ανάλυση και εκχύλιση με βάση την προσρόφηση¹⁵¹.

Οι τριαζίνες συνήθως εμφανίζουν υψηλές κβαντικές αποδόσεις φωταύγειας και είναι γνωστές ως αποτελεσματικές χρωστικές λείξερ. Το μέγιστο της εκπομπής τους κυμαίνεται στα 310–325 nm. Επιπλέον, λόγω της χημικής δομής της τριαζίνης, οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως ως οργανικό μέσο μεταφοράς οπών. Σε αυτό το πλαίσιο, τα πολυμερή τριαζονικών δακτυλίων θα μπορούσαν να αποτελέσουν πολλά υποσχόμενα αγωγίμα και φθορίζοντα υλικά¹⁵². Μία ακόμη εφαρμογή των τριαζινών εντοπίζεται στον τομέα των οργανικών φωτοηλεκτρονικών υλικών, και ειδικότερα στις OLED συσκευές [Εικόνα 42], όπου τα παράγωγα της s-τριαζίνης αξιοποιούνται ως υλικά μεταφοράς ηλεκτρονίων¹⁵³.



Εικόνα 42: Μοριακή απεικόνιση πομπών OLED 3ης γενιάς με βάση την τριαζίνη και εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE)¹⁵³.

Η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα και η επίπεδη δομή τους εξασφαλίζουν αυξημένη κινητικότητα ηλεκτρονίων και σταθερότητα, συμβάλλοντας στην αποδοτικότητα και ανθεκτικότητα των OLED οθονών¹⁵⁴. Πέρα από τις OLED συσκευές, οι τριαζίνες έχουν μελετηθεί εκτενώς και στον τομέα των ηλιακών κυψελών. Τα οργανικά μόρια που βασίζονται στη δομή της τριαζίνης παρουσιάζουν εξαιρετικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως υψηλή απορρόφηση φωτός, ταχεία μεταφορά φορτίου και καλή φυσικοχημική σταθερότητα, για την εκτέλεση διαφόρων λειτουργιών μέσα σε οργανικά και υβριδικά φωτοβολταϊκά κύτταρα¹³³.

Τα ομοιοπολικά πολυμερή τριαζίνης (CTPs) ανήκουν στην οικογένεια των πορωδών οργανικών πολυμερών (POPs) και έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον λόγω της εξαιρετικής τους σταθερότητας. Λόγω των άφθονων αζωτούχων θέσεων, είναι δυνατές διάφορες αλληλεπιδράσεις με μέταλλα, ρύπους και αέριο διοξείδιο του άνθρακα, καθιστώντας τα ελκυστικά υλικά για ποικίλες εφαρμογές, όπως, προσροφητικά, ηλεκτρόδια και αισθητήρες¹⁵⁵. Σε αυτό το πλαίσιο τα ομοιοπολικά πλέγματα τριαζίνης (CTFs) αποτελούν υποσχόμενα υλικά για εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση, τη φωτοκατάλυση και την ηλεκτροκατάλυση. Μέχρι σήμερα, έχουν παρασκευαστεί CTFs με διαφορετικά χρώματα και ειδικές επιφάνειες από $2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ έως $2.475 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, βάση διάφορων συνθετικών μεθόδων^{156,157}. Πρόσφατες μελέτες έχουν αναδείξει τον ρόλο των CTFs ως υλικά υποστήριξης νανοσωματιδίων παλλαδίου (Pd) για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση^{9,158}.

Στην βιβλιογραφία γίνεται αναφορά για υβριδικά υλικά πυριτίας τροποποιημένα με s-τριαζίνη, αξιοποιώντας τις χημικές ιδιότητες των δακτυλίων για ποικίλες εφαρμογές. Αρχικά, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης φθορισμού και ως υποστρώματα διαχωρισμού για την ταχεία ανάλυση και απομόνωση βιοδραστικών ενώσεων (π.χ. isoquinoline alkaloids) από βιολογικά δείγματα¹⁵⁹. Επιπλέον, η παρουσία αζωτούχων ατόμων επιτρέπει τη σταθερή δέσμευση μεταλλικών ιόντων (π.χ. Pd^{II} , Cu^{II}) δημιουργώντας υλικά για καταλυτικές αντιδράσεις όπως η αντίδραση Suzuki, ή οξείδωση αλκοολών υπό φιλικές προς το περιβάλλον συνθήκες^{160,161}.

1.6 Σκοπός

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος (FA), μιας αντίδρασης ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την παραγωγή υδρογόνου υπό ήπιες και φιλικές προς το περιβάλλον συνθήκες. Στόχος της εργασίας ήταν η διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη σταθερότητα και τη δραστηριότητα ήδη γνωστών καταλυτικών συστημάτων, καθώς και η ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες.

Σε πρώτη φάση, ζητούμενο αποτέλεσε η φασματοσκοπική μελέτη του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ προκειμένου να εξεταστούν τα αίτια της απενεργοποίησης του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε ένα καταλυτικό σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας φορμικού οξέος και στρατηγικά ελεγχόμενης προσθήκης του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 .

Έπειτα βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της πρόσφατης μελέτης της ερευνητικής μας ομάδας σχετικά με το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PNP}/\text{PP}_3$ (Theodorakopoulos et al. 2024¹²¹), στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας στόχος ήταν η ανάπτυξη νέων υβριδικών υλικών πυριτίας στα οποία οι PNP υποκαταστάτες ($^{\text{iPr}}\text{PNP}$ ή $^{\text{tBu}}\text{PNP}$) είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένοι με τους τριαζονικούς δακτυλίους της τρίχλωρο s-τριαζίνης (TCT), έναν πολυλειτουργικό συνδετικός κρίκο. Η συγκεκριμένη προσέγγιση προτείνεται για πρώτη φορά για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος.

Παράλληλα, στο πλαίσιο της αφυδρογόνωσης του φορμικού οξέος σε υδατικά συστήματα, τα υβριδικά υλικά $\text{SiO}_2@\text{TCT}$ τροποποιήθηκαν περαιτέρω με αιθυλενοδιαμίνη (EDA) ή $^{\text{iPr}}\text{PNP}$, και χρησιμοποιήθηκαν για την υποστήριξη νανοσωματιδίων Pd, με στόχο την αξιολόγηση της απόδοσης και της ανθεκτικότητάς τους ως ετερογενών καταλυτών.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη προγενέστερη εργασία της ερευνητικής ομάδας (Solakidou et al. 2018⁸⁰) σχετικά με την τροποποίηση νανοσωματιδίων πυριτίας ως συγκαταλυτών στην αφυδρογόνωση του FA από σύμπλοκα Ru, εξετάστηκε η τροποποίηση υφασμάτων πυριτίας με αμινοπροπυλ-ομάδες ως προεργασία (pre-treatment) του φορμικού οξέος πριν την εισαγωγή του στο καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της στην τελική απόδοση της αντίδρασης. Η παρούσα μελέτη και το θεωρητικό υπόβαθρο αυτής περιγράφεται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο Δεύτερο–Πειραματικό Μέρος

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια, τεχνικές χαρακτηρισμού, μεθοδολογία

2.1.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας.

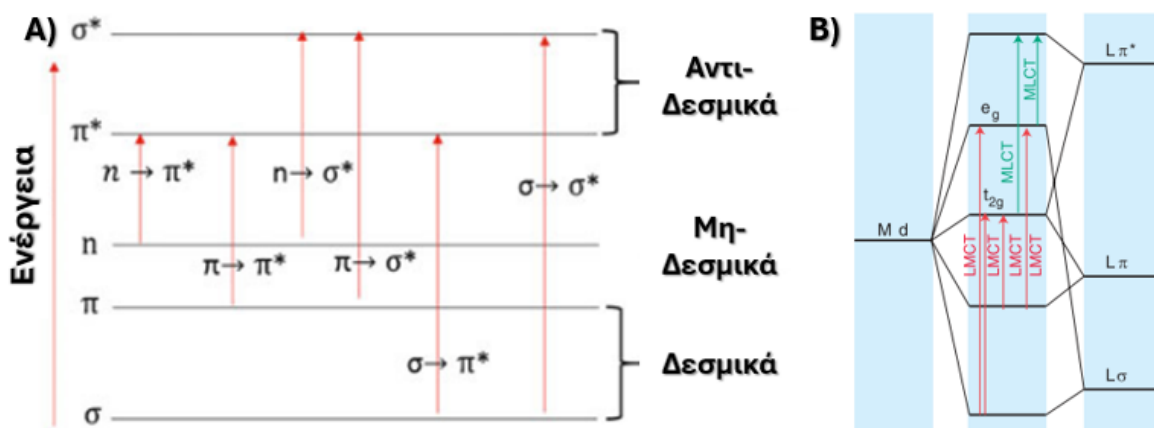
Πίνακας 2: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν (χημικός τύπος, προμηθευτής, καθαρότητα (% κ.β.).

Αντιδραστήρια	Κωδικός/ Προμηθευτής	Καθαρότητα (%κ.β.)
Ανθρακικό προπυλένιο (PC)	807051/Sigma - Aldrich	Για σύνθεση
Φορμικό οξύ (FA)	100264/Sigma - Aldrich	98-100
Τετραφθοροβορίδιο εξαΰδατο σιδήρου (II) ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	401668/Sigma - Aldrich	97
Τρις[(2διφαινυλοφωσφίνο)αιθυλο]φωσφίνη, (PP_3)	327697/Sigma - Aldrich	97
Silica gel 60 (0.040-0.063 mm)	109385/Merck Millipore	Για χρωματογραφία στήλης
(3-Αμινοπροπυλο)τριμεθοξυσιλάνιο, (APTES)	440140/Sigma - Aldrich	99
Μεθανόλη	106009/Merck Millipore	99
Ακετόνη	100014/Merck Millipore	99
2,4,6-τριχλώρο-1,3,5-τριαζίνη (Cyanuric chloride ή TCT)	8.02815/Sigma - Aldrich	99
Τετραϋδροφουράνιο (THF)	109731/Merck Millipore	99
Τριαιθυλαμίνη (Et_3N)	90340/Fluka	99,5
Δις[(2-δι-ισοπροπυλο-φωσφίνο)αιθυλ]αμίνη ($^{\text{iPr}}\text{PNP}$)	15-7304 /STREM	min. 97% (10 wt% in tetrahydrofuran)
Δις[2-(δι-tert-βουτυλοφωσφίνο)αιθυλ]αμίνη ($^{\text{tBu}}\text{PNP}$)	15-7309 /STREM	min. 97% (10wt% in hexanes)
Ένυδρο νιτρικό παλλάδιο(II) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	205761/Sigma - Aldrich	99
Αιθανόλη	103771/Merck Millipore	99
Αιθυλενοδιαμίνη (EDA)	E26266/Sigma - Aldrich	99
Υπερκάθαρο Νερό	115333/Merck Millipore	Για HPLC
Φορμικό Νάτριο (HCOONa)	247596/Sigma - Aldrich	99

2.1.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Φασματοσκοπία UV-Vis

Η UV-VIS φασματοσκοπία θεωρείται η παλαιότερη αναλυτική τεχνική και ορίζεται ως η φασματοφωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της έντασης του φωτός στην υπεριώδη (UV: 10–400 nm) και στην ορατή (VIS: 400–800 nm) περιοχή, ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Στην τεχνική αυτή, το αναλυόμενο δείγμα απορροφά φως συγκεκριμένων μηκών κύματος και πραγματοποιείται μέτρηση της ποσότητας της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε. Το φάσμα που προκύπτει μετά την απορρόφηση της UV-VIS ακτινοβολίας αντανακλά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (HMA) στην περιοχή UV-VIS με τον αναλύτη. Πρόκειται για μία αναλυτική τεχνική με εφαρμογή σε μια μεγάλη ποικιλία ουσιών, όπως οργανικές, ανόργανες, βιοχημικές και φαρμακευτικές ενώσεις. Η απορρόφηση στην UV-VIS φασματοσκοπία συμβαίνει μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων των μορίων και για τον λόγο αυτό ονομάζεται και ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Κάθε ηλεκτρονικό επίπεδο ενέργειας ενός μορίου αποτελείται από μικρότερα δονητικά επίπεδα, και κάθε δονητικό επίπεδο αποτελείται από περιστροφικά επίπεδα. Στην περιοχή UV-VIS, η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ηλεκτρονική διαμόρφωση των χημικών ενώσεων, όπως άτομα, μόρια, ιόντα ή σύμπλοκα ιόντων. Με βάση τη φύση των δεσμών που υπάρχουν στα μόρια, οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που σχετίζονται με την απορρόφηση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας διακρίνονται στους ακόλουθους τέσσερις τύπους, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ όπως απεικονίζονται στην [Εικόνα 43]¹⁶². Σημαντικές πληροφορίες με τη χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis, μπορούν να ληφθούν για τις δομές των συμπλόκων ενώσεων, χάρη στις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου (charge transfer transition, CT). Σε μία μετάπτωση φορτίου CT, ένα ηλεκτρόνιο μετακινείται μεταξύ τροχιακών που έχουν κυρίαρχο χαρακτήρα ligand και τροχιακών που έχουν κυρίαρχο χαρακτήρα μετάλλου. Οι μεταπτώσεις αυτές διακρίνονται σε LMCT (ligand-to-metal) και MLCT (metal-to-ligand)¹⁶³. Είναι συνήθως συμμετρικές και spin επιτρεπόμενες και επομένως εμφανίζουν έντονη απορρόφηση¹⁶⁴. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη της κινητικής της καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης του FA, από το μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Τα φάσματα λήφθηκαν με ένα φασματόμετρο Perkin Elmer Lambda 35, σε εύρος 200–800 nm. Τα προς μέτρηση δείγματα παρασκευάστηκαν με αραιώση 250 μL μείγματος της καταλυτικής αντίδρασης με ανθρακικό προπυλένιο (PC) σε τελικό όγκο 3 mL. Η μέτρηση του υγρού δείγματος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κυψελίδων χαλαζία, ενός εκατοστού οπτικής διαδρομής.

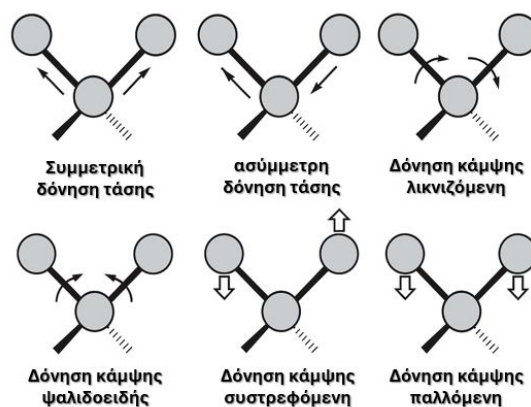


Εικόνα 43: Α) Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων επιπέδων ηλεκτρονικών μεταβάσεων¹⁶², Β) Μια σύνοψη των μεταβάσεων μεταφοράς φορτίου σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο¹⁶³.

Φασματοσκοπία FT-IR και ATR

Η φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό λειτουργικών ομάδων και μοριακών δεσμών σε ένα υλικό¹⁶⁵. Πρόκειται για ένα φασματοσκοπικό εργαλείο που εξετάζει τις ατομικές και μοριακές δονήσεις των μορίων κατά την αλληλεπίδρασή του με υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία¹⁶⁶. Υπάρχουν διαφορετικά είδη μοριακών δονήσεων, μεταξύ των οποίων οι δονήσεις τάσης (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) που συνοδεύονται από μια αλλαγή στο μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων και οι δονήσεις κάμψης, οι οποίες σχετίζονται με αλλαγές στις γωνίες των δεσμών [Εικόνα 44]. Ένα όργανο FTIR στη βασική του μορφή λειτουργεί με βάση την αρχή της διέλευσης της ακτινοβολίας, με το δείγμα να εκτίθεται σε υπέρυθρη ακτινοβολία και να προσδιορίζεται ποιο κλάσμα της ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη συχνότητα απορροφήθηκε από αυτό¹⁶⁷. Τα φάσματα FT-IR λήφθηκαν με τη χρήση φασματόμετρου Thermo Scientific Nicolet iS5 και αποτελούν τον μέσο όρο 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ υπό μορφή δισκίων KBr με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} .

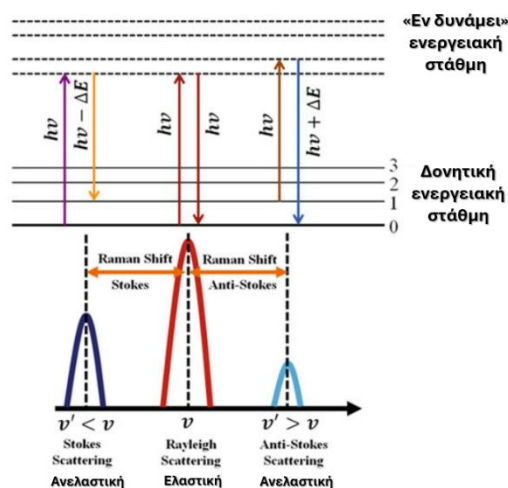
Μια εναλλακτική λύση στη φασματοσκοπία διέλευσης είναι η χρήση εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Σε αυτήν την περίπτωση η δέσμη IR διέρχεται από έναν κρύσταλλο υλικού με υψηλό δείκτη διάθλασης, υπό γωνία τέτοια που οδηγεί σε ολική εσωτερική ανάκλαση της δέσμης στην κρυσταλλική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Τις περισσότερες φορές, αυτό το υλικό είναι διαμάντι ή ZnSe ή Ge. Με την επιλογή κατάλληλων εξαρτημάτων μπορεί να επιτευχθεί η μελέτη τόσο υγρών όσο και στερεών ουσιών. Στην παρούσα εργασία τα φάσματα ATR λήφθηκαν από υγρά δείγματα χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Agilent που περιέχει εξάρτημα διαμαντιού. Τα τελικά φάσματα αποτέλεσαν μέσο όρο 120 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή $3000-400\text{ cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} .



Εικόνα 44: Πιθανές δονήσεις δεσμών¹⁶⁷.

Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman, είναι ένας κλάδος της φασματοσκοπίας δόνησης που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά πειραματικά από τους Raman και Krishnan το 1928. Πρόκειται για μία τεχνική που μετρά τη μετατόπιση συχνότητας του φωτός που σκεδάζεται ανελαστικά από τα μόρια¹⁶⁸. Στη φασματοσκοπία Raman, το δείγμα εκτίθεται σε έντονη ακτινοβολία λέιζερ στην ορατή περιοχή του φάσματος. Τα περισσότερα φωτόνια σκεδάζονται ελαστικά, χωρίς αλλαγή συχνότητας, αλλά μερικά σκεδάζονται ανελαστικά, έχοντας δώσει μέρος της ενέργειάς τους στη διέγερση δονήσεων [Εικόνα 45]. Η φασματοσκοπία Raman θεωρείται συχνά συμπληρωματική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (IR), καθώς οι δύο τεχνικές διερευνούν δονητικές καταστάσεις με διαφορετικά κριτήρια ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, μια δόνηση μπορεί να είναι ενεργή στο υπέρυθρο εφόσον συνοδεύεται από μεταβολή της διπολικής ροπής, ενώ μια άλλη δόνηση μπορεί να είναι ενεργή στο Raman όταν οφείλεται σε μεταβολή της πολωσιμότητας των δεσμών, δηλαδή της κατανομής των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο υπό την επίδραση εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου¹⁶³. Τα φάσματα Raman λήφθηκαν με τη χρήση οργάνου HORIBA Xplora Plus σε συνδυασμό με μικροσκόπιο Olympus BX41 εξοπλισμένο με λέιζερ 785 nm ως πηγή διέγερσης.



Εικόνα 45: Διαγραμματική απεικόνιση σκεδάσεων στην φασματοσκοπία Raman¹⁶⁶.

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση εντάσσεται στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης, κατά τις οποίες το δείγμα υποβάλλεται σε θέρμανση σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Η διαδικασία αυτή προκαλεί φυσικές ή/και χημικές μεταβολές, οι οποίες συνοδεύονται από απορρόφηση ή έκλυση θερμικής ενέργειας. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να εκδηλώνονται ως μεταβολή μάζας ή μεταβολή στις θερμομηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και είναι χαρακτηριστικές της φύσης του υλικού¹⁶⁹. Ο όρος DTA, αναφέρεται στη διαφορική θερμική ανάλυση και μετρά τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του δείγματος προς ανάλυση όταν αυτά υποβάλλονται στην ίδια θερμική διεργασία¹⁷⁰. Στην παρούσα εργασία η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση του οργανικού φορτίου στην επιφάνεια της ανόργανης μήτρας πυριτίας. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή SETARAM Labsys™ Eno και οι μετρήσεις καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 20-700 °C υπό ροή ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας επιλέχθηκε ίσος με 5 °C min⁻¹. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε καψάκι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε άδειο καψάκι ως τυφλό.

Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X, είναι μια καθιερωμένη τεχνική για τον προηγμένο χαρακτηρισμό υλικών. Παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των φάσεων και τη δομή σχεδόν όλων των τύπων δειγμάτων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ της ακτινοβολίας ακτίνων-X και της κρυσταλλικής δομής του δείγματος φαίνεται από ακτινοδιάγραμμα XRD, που αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα της ατομικής κατανομής ενός υλικού¹⁶⁵. Η περίθλαση είναι μια ελαστική σκέδαση και μόνο η ύπαρξη περιοδικότητας των υλικών (κρυσταλλικά στερεά) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιθλώμενων ακτίνων-X. Μία δέσμη ακτίνων X περιθλάται από το κρυσταλλικό πλέγμα των υλικών ακολουθώντας τον νόμο του Bragg, ο οποίος δίνεται από τη σχέση: $\lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$ (λ = το μήκος κύματος της πηγής, d = η απόσταση μεταξύ δυο παράλληλων διαδοχικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, θ = η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των επιπέδων του πλέγματος)¹⁶⁵. Στην παρούσα εργασία, οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σκόνης πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολίας Cu με $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ στα 40 kV και 40 mA. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Όπου τ : διάμετρος κρυστάλλου, K : σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου (0.9 για σφαιρικό), λ : μήκος κύματος ακτίνας X, β : εύρος γραμμής X FWHM (full width at half max) και θ : γωνία περίθλασης Bragg.

2.1.3 Μεθοδολογία

Πειράματα κατάλυσης

Στο πλαίσιο της καταλυτικής παραγωγής H_2 , ακολουθήθηκε το εξής πρωτόκολλο. Σε σφαιρική φιάλη των 50mL πραγματοποιήθηκε αναδευόμενη θέρμανση 5 ml PC και 2 ml FA για 30min στους 80 °C. Στην περίπτωση των ετερογενοποιημένων συστημάτων, ακολούθησε η προσθήκη του συντιθέμενου υλικού ($HyM@^{iPr}PNP$ ή $HyM@^{tBu}PNP$) και ανάδευση αυτού για 20min. Έπειτα κατάλληλη ποσότητα $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ παρέμεινε στο μείγμα της κατάλυσης για 15min και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη στοιχειομετρικά ισοδύναμης ποσότητας PP_3 , που σηματοδοτεί την έναρξη της αντίδρασης αφυδρογόνωσης του FA. Κατά την αξιολόγηση των $HyM@PNP-Fe^{II}$ υλικών απαιτήθηκε μόνο η προσθήκη PP_3 για την έναρξη της αντίδρασης. Στο πλαίσιο αυτό διερευνήθηκε η επίδραση των ελεγχόμενων διαδοχικών προσθηκών φωσφινικών υποκαταστατών, όπως περιγράφεται σε επόμενες υποενότητες.

Όσον αφορά την καταλυτική αφυδρογόνωση μείγματος φορμικού οξέος(FA)/φορμικού νατρίου(SF), σε σφαιρική φιάλη των 50mL πραγματοποιήθηκε αναδευόμενη θέρμανση 5ml H_2O και 16μmol ετερογενούς καταλύτη Pd για 10min στους 70°C, αφού πρωτίστως είχε αφεθεί για ανάδευση σε υπέρηχους (25min). Με την προσθήκη μείγματος FA/SF (1:4) παρατηρήθηκε η έκλυση αέριων προϊόντων.

Αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) – Συχνότητα καταλυτικών κύκλων (TOFs)

Ο αριθμός καταλυτικών κύκλων (Turnover Numbers - TONs) υπολογίστηκε από το πηλίκο του αριθμού γραμμομορίων του προϊόντος που σχηματίζεται προς τον αριθμό γραμμομορίων καταλύτη στην αντίδραση. Για θερμοκρασία 298 K οι γραμμομοριακοί όγκοι του H_2 και CO_2 είναι ίσοι με 24,49 L/mol και 24,42 L/mol αντίστοιχα⁸⁰. Ισχύει ότι :

$$TONs = [n(\text{προϊόντος}) / n(\text{καταλύτη})] \text{ ή}$$

$$TONs = [V(H_2 + CO_2) / (V_{mH_2} + V_{mCO_2})] / n(\text{καταλύτη}) \quad (1)$$

Η συχνότητα καταλυτικών κύκλων (Turnover Frequencies - TOFs) υπολογίστηκε από το πηλίκο του αριθμού καταλυτικών κύκλων προς τον χρόνο που οι καμπύλες παραγωγής αέριων εμφάνιζαν γραμμικό τμήμα.

$$TOFs = TONs / t \quad (2)$$

2.2 Καταλυτική αφυδρογόνωση φορμικού οξέος από τον ομογενή καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$: Ελεγχόμενη διαδοχική προσθήκη PP_3 ως στρατηγική αντιμετώπισης της απώλειας δραστηρότητας του συστήματος

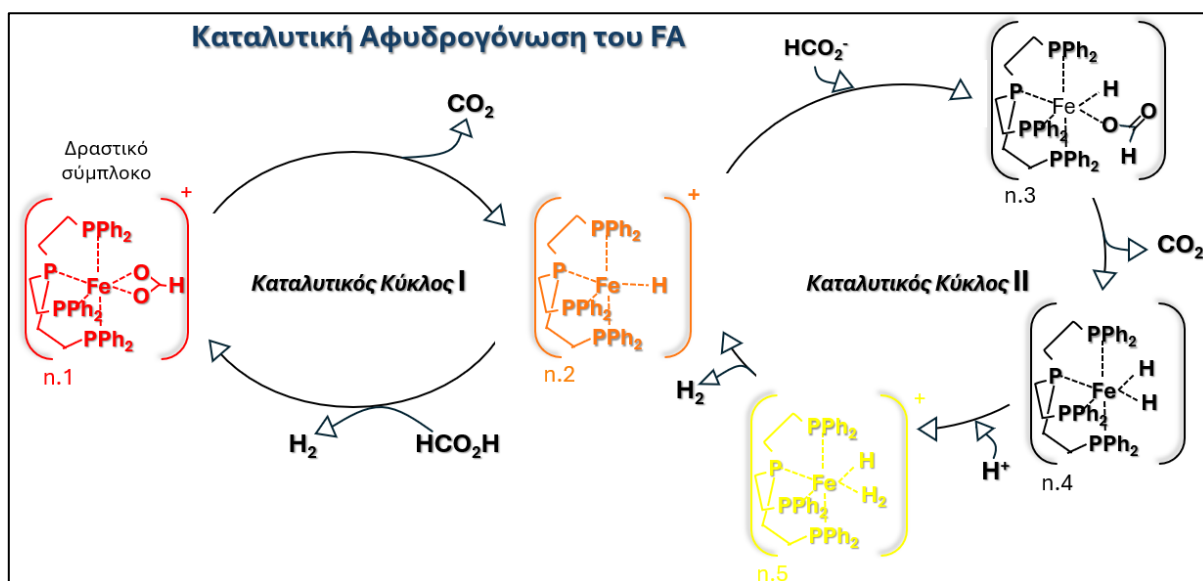
Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής εργασίας, το πλήρως χαρακτηρισμένο καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ για αφυδρογόνωση του FA σε διαλύτη ανθρακικού προπυλενίου, που διερευνήθηκε από τις ερευνητικές ομάδες των Beller, Ludwig, Laurenczy^{92,171}, παρουσίασε εξαιρετική δραστηρότητα και αποτελεσματικότητα, κάτω από ήπιες συνθήκες, χωρίς την ανάγκη προσθήκης ενός αντιδραστήριου βάσης. Από μελέτες που έγιναν διαπιστώθηκε η ανθεκτικότητα του συστήματος στον αέρα και σε ίχνη νερού, στοιχεία ζωτικής σημασίας για την διάρκεια της λειτουργίας του, ενώ η παρουσία χλωριούχων ιόντων προκαλεί την αδρανοποίησή του. Εκτός από την συγκέντρωση του καταλύτη, του FA, την επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στην παραγωγή H_2 , η αναλογία $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την λειτουργικότητα του συστήματος. Όπως έχει ήδη αποδεχθεί με την παρουσία ποσότητας PP_3 σε περίσσεια ενισχύεται η καταλυτική δραστηρότητα, καθώς εκτός από την σταθεροποίηση του μετάλλου για τον σχηματισμό του ενεργού καταλυτικού συμπλόκου, η επιπλέον προστιθέμενη ποσότητα μπορεί να λειτουργεί ως βάση, κάτι που επιβεβαιώνεται από την παρουσία ειδών $\text{HP}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$ σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την φασματοσκοπία ^{31}P NMR¹⁷¹.

Όπως είναι αναμενόμενο, με την πάροδο του χρόνου μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής των αερίων (H_2 και CO_2) και εν τέλει χάνεται πλήρως η καταλυτική δραστηρότητα του συστήματος. Υποθέτουμε ότι αυτό οφείλεται στην σταδιακή απώλεια της PP_3 από τη σφαίρα ένταξης του σιδήρου και επομένως στην αδυναμία σχηματισμού του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$. Προκειμένου να παρατείνουμε τη διάρκεια ζωής του ομογενούς καταλυτικού συστήματος, ακολουθήσαμε την ελεγχόμενη διαδοχική προσθήκη ισοδύναμων PP_3 υπό συνεχή τροφοδοσία FA.

Μελετήθηκαν δύο συστήματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη ($7.5\mu\text{mol}$ και $15\mu\text{mol}$ $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) στα οποία η αναλογία $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ ήταν αρχικά 1:1. Η προσθήκη της ελάχιστης δυνατής ποσότητας (στοιχειομετρική ποσότητα) PP_3 τόσο στην αρχή όσο και στην πορεία της κατάλυσης επιλέχθηκε λόγω του υψηλού κόστους του υποκαταστάτη, με στόχο την εξέταση της αντοχής του συστήματος με έναν οικονομικά επωφελή τρόπο, και της πρακτικής εφαρμογής της αντίδρασης. Για την κατανόηση της πορείας της κατάλυσης υπό τις συνθήκες αυτές αλλά και για την διερεύνηση της απώλειας της καταλυτικής δραστηρότητας, πραγματοποιήθηκαν μελέτες με τη βοήθεια των φασματοσκοπιών UV-Vis, ATR και FT-IR.

2.2.1 Στρατηγική παρεμβάσεων στο καταλυτικό σύστημα βάσει της γνωστής μηχανιστικής πορείας

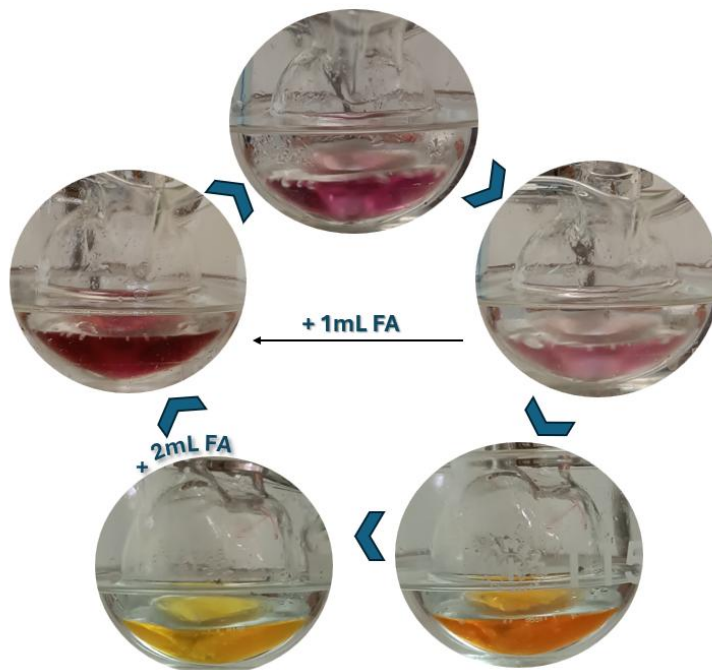
Σύμφωνα με τις δημοσιεύσεις των Boddien et al.⁹² και των Mellmann et al.¹⁷¹ η πορεία αφυδρογόνωσης του FA από τον μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ περιγράφεται από δύο ανταγωνιστικούς καταλυτικούς κύκλους γύρω από τα σχηματιζόμενα είδη $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$ [n.2] [Εικόνα 46]. Εν συντομία αναφέρεται ότι σε ένα περιβάλλον που περιέχει $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{FA}/\text{PC}$, το δραστικό καταλυτικό σύμπλοκο προκύπτει έπειτα από προσθήκη του υποκαταστάτη PP_3 και τετραδοντική ένταξη αυτού στο μεταλλικό κέντρο προς σχηματισμό των ειδών $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$ [n.1]. Με απόσπαση β – υδρογόνου από το σύμπλοκο [n.1] και απελευθέρωση CO_2 προκύπτει εκ νέου το σύμπλοκο [n.2]. Το τελευταίο δύναται με πρωτονίωση να απελευθερώσει H_2 (Καταλυτικός Κύκλος I) ενώ με ένταξη φορμικού ανιόντος να σχηματίσει το ενδιάμεσο σύμπλοκο $[\text{FeH}(\eta^1\text{-OCHO})(\text{PP}_3)]$ [n.3] (Καταλυτικός Κύκλος II). Το σύμπλοκο [n.3] με απόσπαση β – υδρογόνου, απελευθερώνει CO_2 και σχηματίζει το ενδιάμεσο σύμπλοκο $[\text{Fe}(\text{H})(\text{H})(\text{PP}_3)]^+$ [n.4] το οποίο με πρωτονίωση δίνει το $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]^+$ [n.5], που τελικά απελευθερώνει H_2 και οδηγεί ξανά στο σχηματισμό του υδρίδο-συνπλόκου [n.2]. Και στους δύο καταλυτικούς κύκλους η απόσπαση β – υδρογόνου ενδείκνυται ως το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης.



Εικόνα 46: Γραφική απεικόνιση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του FA από τον μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, όπως αυτή περιγράφεται από τους Mellmann et al.¹⁷¹

Η δραστικότητα του συστήματος αλλά και η εξέλιξη της αφυδρογόνωσης του FA αντικατοπτρίζεται από την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος της αντίδρασης. Στην ένταξη του $\eta^2\text{-O}_2\text{CH}$ οφείλεται το κόκκινο χρώμα του διαλύματος το οποίο είναι εμφανώς επικρατές στην αρχή της καταλυτικής πορείας. Με το πέρασμα του χρόνου λόγω της κατανάλωσης του FA αλλά και της αυξανόμενης παρουσίας ειδών $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$ (πορτοκαλί χρώμα) και $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]^+$ (κίτρινο χρώμα), το χρώμα το διαλύματος εξασθενεί και εν τέλει μετά την

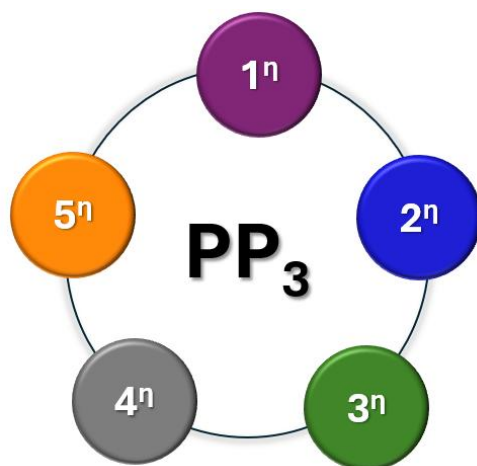
πλήρη μετατροπή του οξέος σε H_2 και CO_2 μετατρέπεται σε κίτρινο. Με την αναπλήρωση του FA, επαναφέρεται το αρχικό χρώμα του διαλύματος (σκούρο κόκκινο) [Εικόνα 47].



Εικόνα 47: Μεταβολή του χρώματος του διαλύματος της αντίδρασης κατά την αφυδρογόνωση του FA από το σύστημα Fe^{II}/PP_3 . Οι εικόνες προέρχονται από πειραματικά δεδομένα μας.

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία και στο πλαίσιο τόσο της διερεύνησης του χρόνου ζωής του καταλυτικού συστήματος όσο και της αύξησης της απόδοσης του, τα πειράματα κατάλυσης πραγματοποιήθηκαν με συνεχή τροφοδοσία FA και διαδοχική προσθήκη του υποκαταστάτη PP_3 . Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε συνεχόμενη προσθήκη 1 mL FA, ύστερα από απελευθέρωση 1200 mL παραγόμενων αερίων, δεδομένου ότι με την διάσπαση 1 mL FA παράγονται περίπου 600 mL H_2 και 600 mL CO_2 , με στόχο να διατηρηθεί η αρχική ποσότητα του οξέος (2 mL). Παρά την συνεχή τροφοδοσία του συστήματος, παρατηρήθηκε μείωση της δραστηριότητας του, που φανερώθηκε τόσο από την μειωμένη παραγωγή αερίων όσο και από την εξασθένηση του χρώματος του διαλύματος. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις και την υπόθεση αποικοδόμησης του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου-λόγω πλήρους ή μερικής απομάκρυνσης της PP_3 από την σφαίρα ένταξης του μετάλλου-προχωρήσαμε στην διαδοχική προσθήκη στοιχειομετρικής (ως προς το μέταλλο) ποσότητας PP_3 , όποτε αυτή κρινόταν αναγκαία. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι λόγω πειραματικών ενδείξεων σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτήθηκε η προσθήκη 2 mL FA.

Στο πλαίσιο αυτό παρουσιάζεται ένας χρωματικός κώδικας που αντικατοπτρίζει την σειρά προσθήκης κάθε ισοδύναμου PP_3 και βοηθάει την περαιτέρω κατανόηση των εικόνων-διαγραμμάτων που παρατίθενται παρακάτω. Όπως φαίνεται στην [Εικόνα 45] το **μωβ** παριστάνει την πρώτη (1^η) προσθήκη PP_3 , το **μπλε** την δεύτερη (2^η) προσθήκη PP_3 , το **πράσινο** την τρίτη (3^η) προσθήκη PP_3 , το **γκρι** την τέταρτη (4^η) προσθήκη PP_3 και τέλος το **πορτοκαλί** την πέμπτη (5^η) προσθήκη PP_3 [Εικόνα 48].

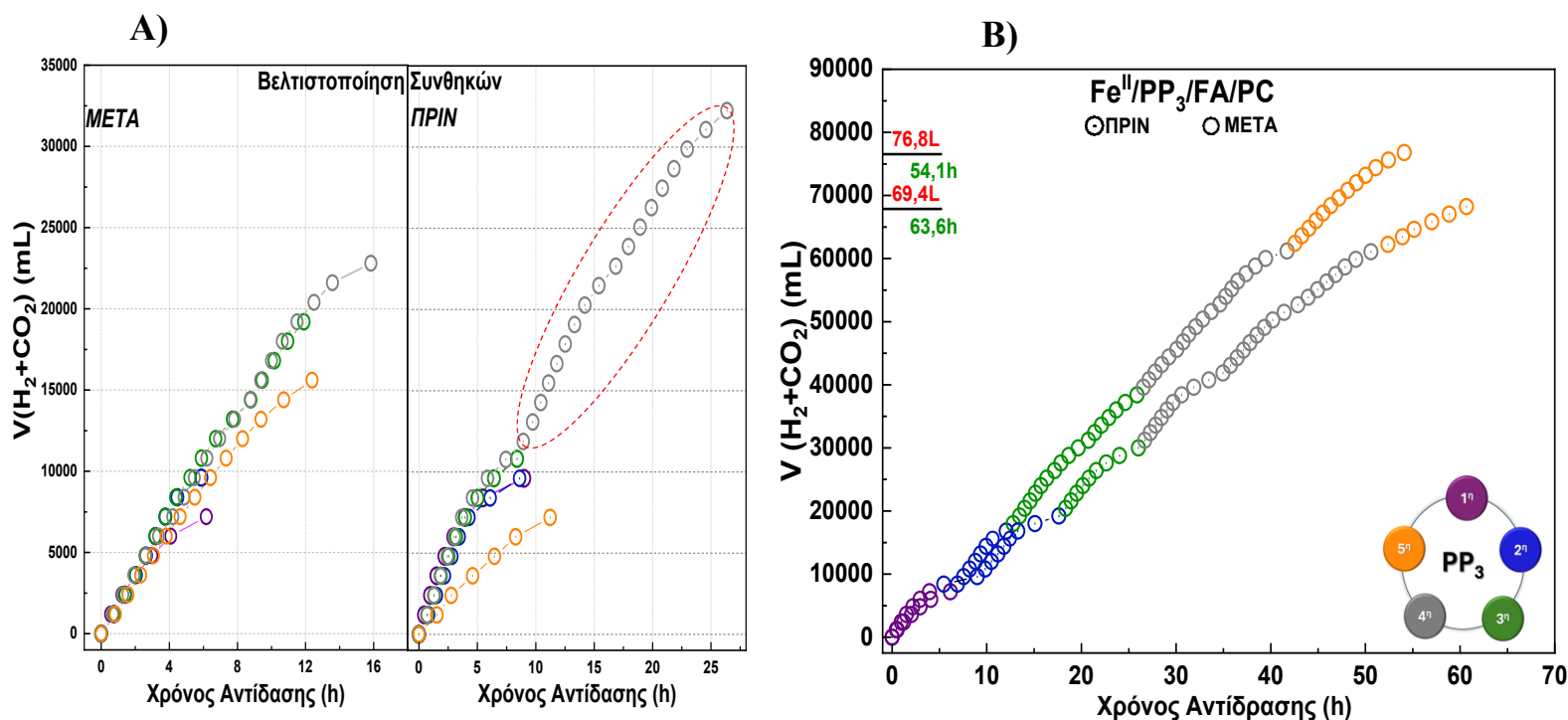


Εικόνα 48: Χρωματικός κώδικας αντιστοίχισης της εκάστοτε προσθήκης PP_3 .

2.2.2 Βελτιστοποίηση συνθηκών στο υπό μελέτη καταλυτικό σύστημα

Στην παρούσα υποενότητα, διερευνάται ο ρόλος της επιλεκτικής προσθήκης 2ml FA κατά διαστήματα της συνεχούς τροφοδοσίας 1mL FA ανά 1.200mL παραγωγής αερίων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κίνηση αυτή κρίθηκε σκόπιμη υπό την εμφανή πτώση του ρυθμού παραγωγής και της αλλαγής χρώματος του διαλύματος. Αν και η συνεχή τροφοδοσία του συστήματος με 1mL FA αποσκοπεί στην διατήρηση της ποσότητας του υποστρώματος, από πειραματικές ενδείξεις φάνηκε πως ο όγκος του FA ελαττώνεται με το πέρασμα του χρόνου, κάτι που επιδρά αρνητικά στην απόδοση του συστήματος. Αποδείχθηκε ότι, η αναπλήρωσή του όχι μόνο αυξάνει τον ρυθμός παραγωγής των αερίων αλλά παρατείνει και την διαδικασία προσθήκης επιπλέον ποσότητας PP_3 .

Πραγματοποιήθηκαν δύο καταλύσεις από το σύστημα Fe^{II}/PP_3 με $n(Fe^{II}) = 7,5\mu mol$. Η πειραματική πορεία περιγράφεται αναλυτικά στην υποενότητα **2.1.3**. Στην περίπτωση πριν από την βελτιστοποίηση των συνθηκών, μέχρι και την 3^η προσθήκη PP_3 , πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία 1mL FA. Κατά την διάρκεια της 4^η προσθήκης πραγματοποιήθηκαν ενδιάμεσες προσθήκες 2mL FA. Με βάση την πορεία της αντίδρασης έπειτα, οδηγηθήκαμε σε ένα νέο πρωτόκολλο τροφοδοσίας του συστήματος, τα αποτελέσματα του οποίου παριστάνονται στο [Σχήμα 1]. Γίνεται φανερό ότι μετά την βελτιστοποίηση των συνθηκών το καταλυτικό σύστημα παράγει μεγαλύτερο όγκο αερίων σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Έτσι ενώ αρχικά παρατηρείται παραγωγή 69,4L αερίων σε χρονικό διάστημα 63,6 ωρών, μετά την επιλεκτική προσθήκη 2mL κατά την πορεία της αντίδρασης ο όγκος των παραγόμενων αερίων ανέρχεται στα 76,8L διάστημα μόλις 54,1 ωρών ενώ οι αποδόσεις των συστημάτων έφτασαν το 86,4% και 88,9% αντίστοιχα. Αντίστοιχα αύξηση παρατηρείται και στις τιμές TONs που από 189.300 πριν την βελτιστοποίηση, το σύστημα έπειτα δίνει TONs=209.364.



Σχήμα 1: Καμπύλες παραγωγής αερίων για το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ πριν και μετά την βελτιστοποίηση του πρωτοκόλλου τροφοδοσίας. Συνθήκες αντίδρασης: 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν σε 2 mL FA και 5 mL PC. Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές προσθήκες 5,2mg (7,5 μmol) PP_3 , σε δοχείο αντίδρασης στους 85°C. **Α)** Διαγραμματική απεικόνιση καμπυλών ανά προσθήκη PP_3 **Β)** Συνολική διαγραμματική απεικόνιση της πορείας της αντίδρασης.

Μετά την βελτιστοποίηση των συνθηκών, για κάθε προσθήκη PP_3 παρατηρείται κατά μέσο όρο αύξηση στην παραγωγή αερίων, στον αρχικό ρυθμό παραγωγής αλλά και στον αριθμό TONs. Στον [Πίνακας 3] παρουσιάζονται τα αριθμητικά δεδομένα που περιγράφουν την απόδοση της αντίδρασης κατά την διαδοχική προσθήκη PP_3 .

Πίνακας 3: Απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ [$n(\text{Fe}^{\text{II}})=7,5\mu\text{mol}$] πριν και μετά την βελτιστοποίηση συνθηκών τροφοδοσίας FA. *Τιμές που αφορούν τον συνολικό τμήμα των καμπυλών

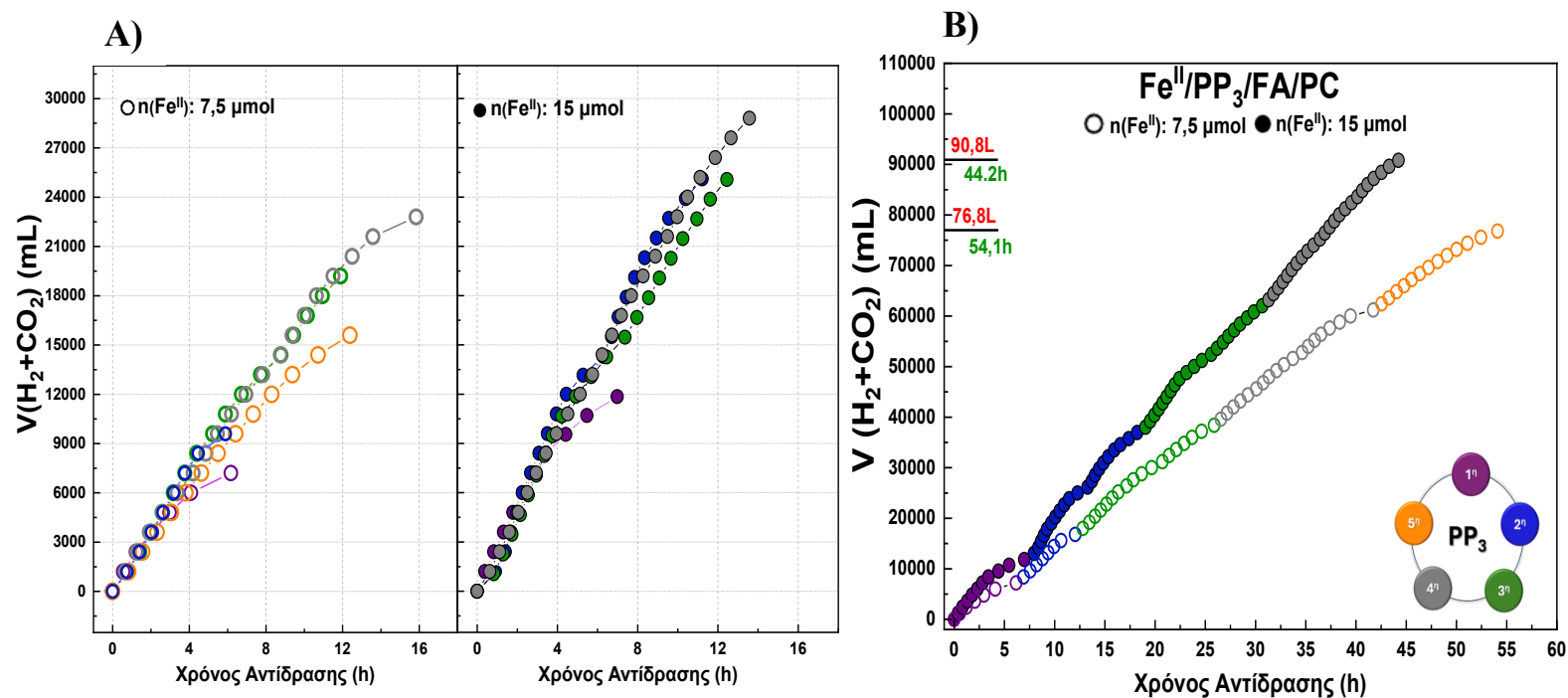
ΜΕΤΑ / ΠΡΙΝ	Αρχικός ρυθμός Παραγωγής Αερίων (ml/min)	Όγκος Παραγόμενων Αερίων (ml)	TONs*
1 ^η Προσθήκη PP_3	33,59	9.600	26.171
2 ^η Προσθήκη PP_3	26,63	7.200	19.628
3 ^η Προσθήκη PP_3	28,81	9.600	26.171
4 ^η Προσθήκη PP_3	32,07	10.800	29.442
5 ^η Προσθήκη PP_3	28,93	19.200	52.341
6 ^η Προσθήκη PP_3	31,39	32.240	87.889
7 ^η Προσθήκη PP_3	27,7	22.800	62.155
8 ^η Προσθήκη PP_3	12,00	7.200	19.628
9 ^η Προσθήκη PP_3	23,81	15.600	42.527

2.2.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης του $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{II} υπό διαδοχικές προσθήκες PP_3

Στην παρούσα υποενότητα διερευνάται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλικού κέντρου χρησιμοποιώντας (i) $7.5\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}$ ($1.071\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) και (ii) $15\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}$ ($2.143\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) στην αποδοτικότητα και τη σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος, με κοινή αρχική μοριακή αναλογία $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$: 1/1 και υπό ελεγχόμενες, διαδοχικές προσθήκες PP_3 . Η συγκριτική προσέγγιση που ακολουθεί αποσκοπεί στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η κάθε προσθήκη PP_3 επιδρά στη συνολική εξέλιξη της αντίδρασης, στην ταχύτητα παραγωγής υδρογόνου και κυρίως στη διάρκεια ζωής του καταλυτικού συστήματος υπό τις εν λόγω συνθήκες.

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων όπου προστέθηκαν: περίπτωση (i) $7.5\mu\text{mol}$ ($2,5\text{mg}$) $\text{Fe}(\text{BF}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $7.5\mu\text{mol}$ ($5,2\text{mg}$) PP_3 ή περίπτωση (ii) $15\mu\text{mol}$ ($5,0\text{mg}$) $\text{Fe}(\text{BF}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $15\mu\text{mol}$ ($10,4\text{mg}$) PP_3 . Καθόλη την διάρκεια της αντίδρασης το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση στους 85°C . Κατά την εξέλιξη της αντίδρασης και έπειτα από παρατήρηση μείωσης της αποδοτικότητας του συστήματος, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές προσθήκες για κάθε περίπτωση στοιχειομετρικής ποσότητας PP_3 , με στόχο την ανάκτηση της καταλυτικής δραστηρότητας.

Στο [Σχήμα 2] παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα αερίων (H_2 και CO_2) κατά την καταλυτική αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος από το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Γίνεται φανερό πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου, παρατηρείται αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης και στον συνολικά παραγόμενο όγκο αερίων. Έτσι στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν $15\mu\text{mol Fe}(\text{BF}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, παρήχθησαν $90,8\text{L}$ αερίων σε διάστημα $44,2$ ωρών ενώ με την χρήση $7,5\mu\text{mol Fe}(\text{BF}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σημειώθηκε παραγωγή ίση με $76,8\text{L}$ αερίων σε εμφανώς μεγαλύτερο χρονικό διάστημα των $54,1$ ωρών. Μικρή αύξηση παρατηρήθηκε και στο ποσοστό μετατροπής του FA στα προϊόντα της αντίδρασης από $88,9\%$ [περίπτωση (i)] σε ποσοστό $89,1\%$ [περίπτωση (ii)]. Μελετώντας τις καμπύλες αντίδρασης για κάθε προσθήκη PP_3 ξεχωριστά [Σχήμα 2] διακρίνεται παρόμοιο προφίλ στον ρυθμό παραγωγής των αερίων με εμφανώς βελτιωμένες αποδόσεις στην περίπτωση (ii). Με την εξέλιξη του χρόνου και για κάθε προσθήκη PP_3 παρατηρείται πτώση στην κλίση των καμπυλών αντίδρασης κάτι που υποδηλώνει την μείωση της δραστηρότητας των συστημάτων, η οποία και επανέρχεται με την επόμενη προσθήκη υποκαταστάτη. Παρότι στην περίπτωση ii) θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και 5^η προσθήκη PP_3 (υπόθεση που προκύπτει από τους υψηλούς αρχικούς ρυθμούς παραγωγής αερίων) επιλέχθηκαν οι τέσσερις προσθήκες PP_3 , μιας και υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την σύγκριση των δύο συστημάτων. Το σύστημα αποδίδει $\text{TONs}=123.791$ σε αντίθεση με την χρήση $7.5\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}$ όπου η τιμή TONs ισούται με 209.364 . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τον τρόπο υπολογισμού του αριθμού των καταλυτικών κύκλων.



Σχήμα 2: Καμπύλες παραγωγής αερίων για το καταλυτικό σύστημα Fe^{II}/PP₃. Συνθήκες αντίδρασης: 7,5 μmol /15 μmol Fe(BF₄)₂·6H₂O προστέθηκαν σε 2 mL FA και 5 mL PC. Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές προσθήκες 5,2mg/ 10,4mg PP₃, σε δοχείο αντίδρασης στους 85°C. **Α)** Διαγραμματική απεικόνιση καμπυλών ανά προσθήκη PP₃ **Β)** Συνολική διαγραμματική απεικόνιση της πορείας της αντίδρασης.

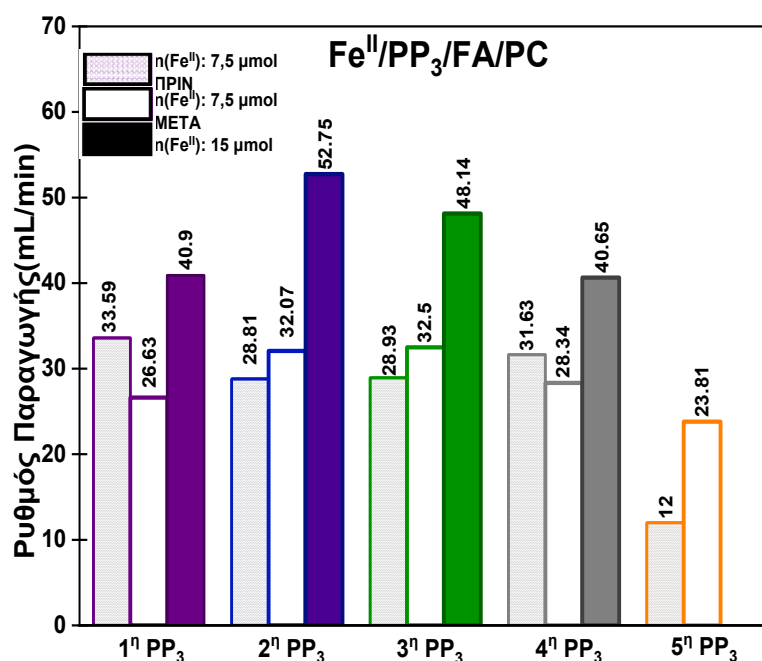
Στον [Πίνακας 4] παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα για κάθε προσθήκη PP₃. Κατά τις πρώτες προσθήκες PP₃ παρατηρείται γενική αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης, ο οποίος ωστόσο ελαττώνεται με περαιτέρω προσθήκες, κάτι που υποδηλώνει το πέρας της αντίδρασης. Αντίστοιχο συμπέρασμα προκύπτει και από τον παραγόμενο όγκο αερίων

Πίνακας 4: Απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το σύστημα Fe^{II}/PP₃ για διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου και υπό διαδοχικές προσθήκες PP₃. *Τιμές που αφορούν τον συνολικό τμήμα των καμπυλών.

$n\text{Fe}^{\text{II}} = 15 \mu\text{mol}$ $n\text{Fe}^{\text{II}} = 7,5 \mu\text{mol}$	Αρχικός ρυθμός Παραγωγής Αερίων (ml/min)	Όγκος Παραγόμενων Αερίων (ml)	TONs *
1 ^η Προσθήκη PP ₃	40,9	11.850	16.150
2 ^η Προσθήκη PP ₃	26,63	7.200	19.628
3 ^η Προσθήκη PP ₃	52,75	25.100	34.212
4 ^η Προσθήκη PP ₃	32,07	9.600	26.170
5 ^η Προσθήκη PP ₃	48,14	25.070	34.171
	31,39	19.200	52.341
	40,65	28.800	39.256
	27,7	22.800	62.155
	23,81	15.600	42.527

2.2.4 Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και ερμηνεία της καταλυτικής δραστηριότητας

Συνοπτικά, λοιπόν, διερευνήθηκε η επίδραση διαδοχικών προσθηκών PP_3 και της συγκέντρωσης του Fe^{II} στο καταλυτικό σύστημα. Από την σύγκριση αυτών των πειραματικών δεδομένων προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες για την δυναμική του συστήματος.



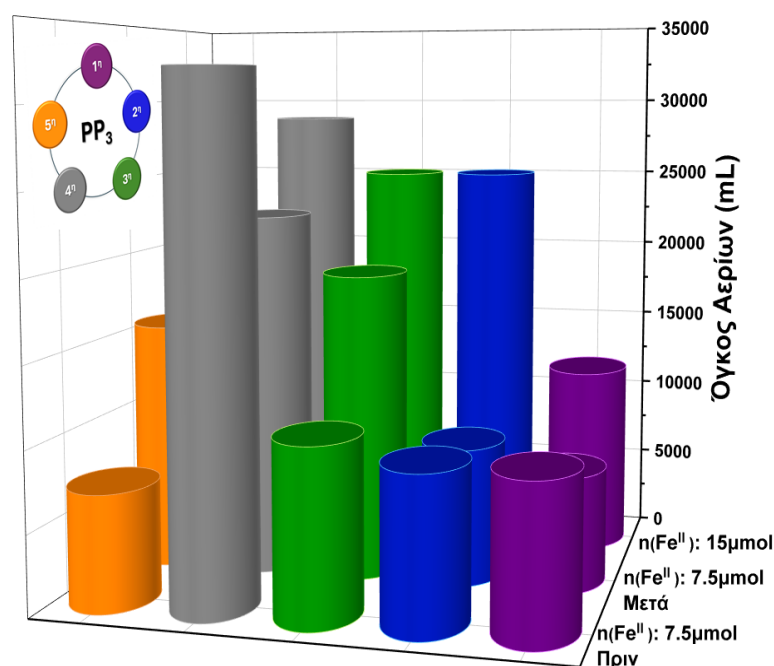
Σχήμα 3: Διαγραμματική απεικόνιση του αρχικού ρυθμού παραγωγής αερίων, ανά προσθήκη PP_3 , που αφορά την αφυδρογόνωση του FA από το μοριακό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για $n(\text{Fe}^{\text{II}}) : 7,5 \mu\text{mol}$ πριν και μετά την βελτιστοποίηση των συνθηκών και για $n(\text{Fe}^{\text{II}}) : 15 \mu\text{mol}$.

Αρχικά διαπιστώνεται πως η επιλεκτική προσθήκη 2mL FA κατά την συνεχή τροφοδοσία του συστήματος ενισχύει την αποδοτικότητά του. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε 10,7% μεγαλύτερη παραγωγή αερίων και μείωση του χρόνου αντίδρασης κατά 14,9%. Η συγκέντρωση του μετάλλου είναι καθοριστική παράμετρος αφού η αντίδραση είναι ψευτό πρώτης τάξης ως προς το Fe^{II} . Αυτό είναι ξεκάθαρο μελετώντας τόσο τους αρχικούς ρυθμούς παραγωγής των αερίων [Σχήμα 3], όσο και την κινητική της αντίδρασης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι με την χρήση 15μmol Fe^{II} για παραγωγή 65L αερίων απαιτήθηκαν 31,68 ώρες, σε αντίθεση με τα συστήματα όπου έγινε χρήση της μισής ποσότητας μετάλλου πριν και μετά την βελτιστοποίηση που χρειάστηκαν 43,9 και 55,1 ώρες αντίστοιχα. Ανάλογη ήταν και η αύξηση των παραγόμενων προϊόντων για μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου, σε ποσοστό της τάξης του 30,8% και 18,2% αντίστοιχα.

Και στις τρεις περιπτώσεις παρά την πτώση του ρυθμού παραγωγής αερίων στο τέλος κάθε προσθήκης, η επόμενη όχι μόνο επαναφέρει την λειτουργικότητα του συστήματος αλλά καθεμιά από αυτές οδηγεί – μέχρι ενός σημείου- στην σταδιακή αύξηση του παραγόμενου όγκου [Σχήμα 4]. Είναι φανερό πως με κάθε προσθήκη PP_3 σχηματίζονται εκ νέου τα δραστικά

καταλυτικά είδη $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$, η παρουσία των οποίων είναι καθοριστική για την πορεία της αντίδρασης. Ωστόσο η προοδευτική αύξηση της εκλυόμενης ποσότητας αερίων πιθανόν να είναι αποτέλεσμα της συσσωρευτικής παρουσίας της PP_3 στο διάλυμα της αντίδρασης. Παρά την πτώση της δραστηριότητας του συστήματος, πιθανόν να υπάρχει ποσότητα του υποκαταστάτη σε λειτουργική για το σύστημα μορφή (μη-πρωτονιωμένη) τόση όμως που να μην το καθιστά αποδοτικό. Με την εκ νέου προσθήκη υποθέτουμε ότι σχηματίζονται περισσότερα δραστικά σύμπλοκα και έτσι παρατείνεται η διάρκεια ζωής του συστήματος. Εκεί ενδεχομένως να αποδίδεται και η απότομη αύξηση του παραγόμενου όγκου κατά την 4^η προσθήκη PP_3 στο σύστημα πριν την βελτιστοποίηση των συνθηκών, μιας και στις προηγούμενες λόγω ανεπαρκούς ποσότητας FA είναι πιθανόν να έχουμε την συσώρευση του υποκαταστάτη.

Είναι γνωστό πως η παρουσία PP_3 σε ποσότητα μεγαλύτερη της στοιχειομετρικής αναλογίας δρα συνεργιστικά. Τα περισσότερα ισοδύναμα όχι μόνο λειτουργούν σαν βάση αποπρωτονιώνοντας το FA και ενισχύοντας την ταχύτητα της αντίδρασης αλλά πιθανώς αναπληρώνουν την απώλεια του υποκαταστάτη από το μεταλλικό κέντρο, λειτουργώντας έτσι όχι μόνο ως θυσιαστικό αντιδραστήριο αλλά και ως εφεδρικό. Παρόλα αυτά παρατηρώντας την κινητική της αντίδρασης διαφαίνεται γενικά μία πτώση της κλίσης που αντικατοπτρίζεται και στους αρχικούς ρυθμούς παραγωγής. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας που πιθανόν σχετίζεται με το ίδιο το μεταλλικό κέντρο, μιας και το σύστημα παρά τις συνεχείς προσθήκες δεν μπορεί να λειτουργεί ες αεί.



Σχήμα 4: Διαγραμματική απεικόνιση ανά προσθήκη PP_3 του παραγόμενου όγκου αερίων, που αφορούν την αφυδρογόνωση του FA από το μοριακό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για $n(\text{Fe}^{\text{II}})$: 7,5 μmol πριν και μετά την βελτιστοποίηση των συνθηκών και για $n(\text{Fe}^{\text{II}})$: 15 μmol.

2.2.5 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ με σκοπό τη διερεύνηση της απώλειας της δραστηρότητάς του

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζεται η μελέτη του καταλυτικού συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}$ με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών UV-Vis, ATR και FT-IR με σκοπό την κατανόηση της μηχανιστικής πορείας του συστήματος, τη μελέτη της δραστηρότητάς του υπό συνεχή τροφοδοσία FA και PP_3 και τέλος την διερεύνηση της απώλειας της δραστηρότητάς του. Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν φάσματα τόσο από δείγματα αναφοράς όσο και από δείγματα που αφορούσαν ρεαλιστικές συνθήκες κατάλυσης. Στην εργασία αυτή μελετάται για πρώτη φορά φασματοσκοπικά η πορεία του καταλυτικού συστήματος υπό τη συνεχή τροφοδοσία FA και PP_3 .

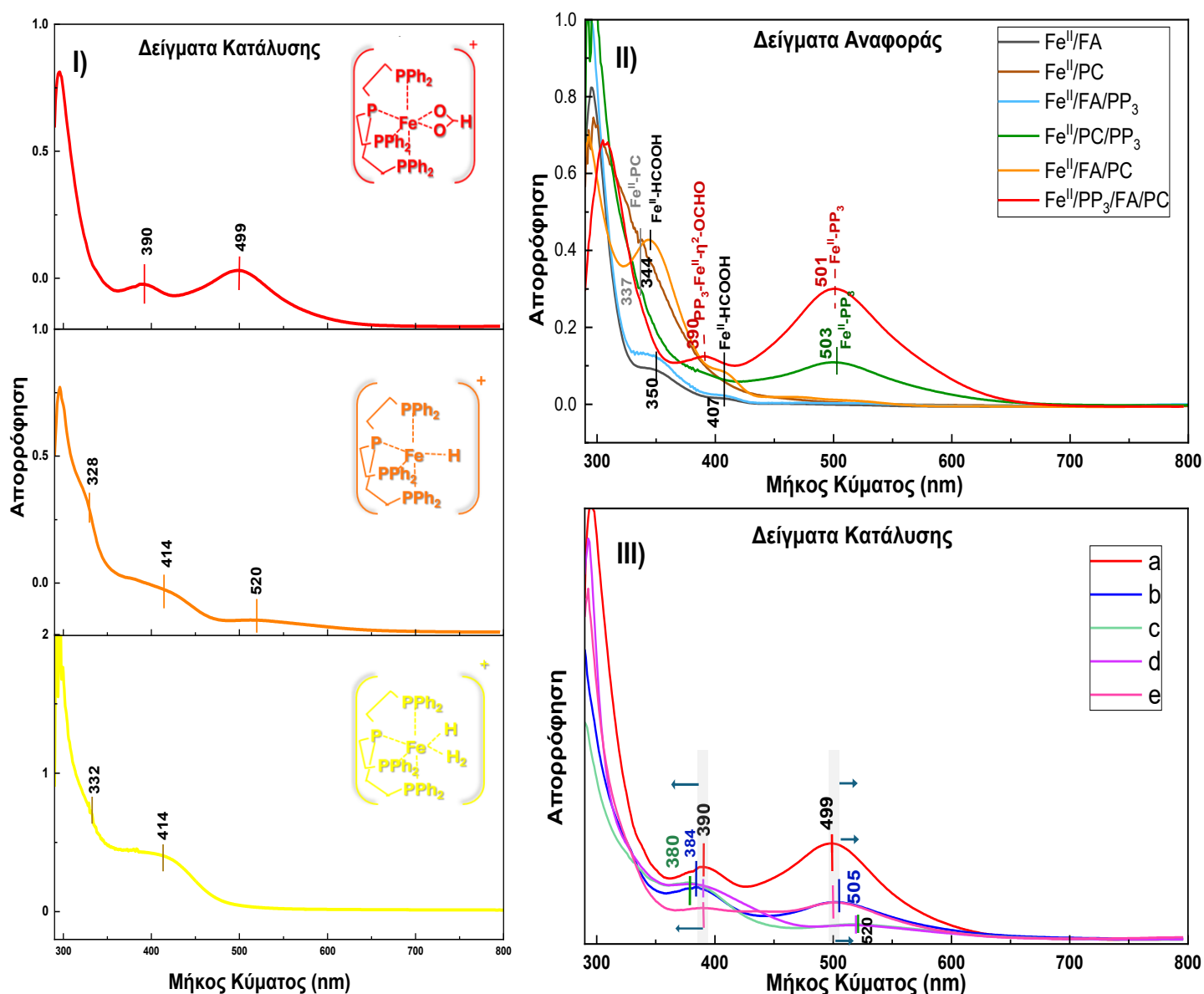
2.2.5.1 Φασματοσκοπία UV-Vis

Από τη βιβλιογραφία γίνεται φανερό η χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis για την διερεύνηση μηχανισμών αντίδρασης, της κινητικής της και δομικών ιδιοτήτων των συμπλόκων^{119,121,164,172,173}. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η αντίδραση αφυδρογόνωσης του FA από το μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ μελετήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis, λαμβάνοντας δείγματα από το διάλυμα της κατάλυσης σε επιλεγμένα χρονικά διαστήματα. Το παρόν καταλυτικό σύστημα διερεύνησαν φασματοσκοπικά και οι Mellmann και συνεργάτες¹⁷¹. Οι ερευνητές μελέτησαν αρχικά το σύμπλοκο $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ σε διαλύτη THF και διαπίστωσαν την παρουσία ταινιών απορρόφησης που οφείλονται σε $\pi-\pi^*$ μεταπτώσεις του υποκαταστάτη και MLCT στα 277nm και 508nm αντίστοιχα, ενώ φανερό είναι και η αλληλεπίδραση του διαλύτη με το σύμπλοκο από την εμφάνιση ταινίας απορρόφησης στα 318nm. Η ταινία αυτή εξαφανίζεται με την προσθήκη FA και η ταινία απορρόφησης MLCT από τα 508nm μετατοπίζεται στα 499nm με μικρότερη ένταση. Η μεταβολή αυτή υποδηλώνει την χηλική ένταξη του οξέος, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$.

Προκειμένου να υπάρχει μια κατευθυντήρια γραμμή για την απόδοση των ταινιών απορρόφησης σε πιθανά σχηματιζόμενα ενδιάμεσα σύμπλοκα κατά την πορεία της καταλυτικής αντίδρασης, παρασκευάστηκαν δείγματα αναφοράς με διαφορετικές συνιστώσες του καταλυτικού συστήματος. Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 5 II] μελετήθηκαν οι εξής συνδυασμοί $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{FA}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PC}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{FA}/\text{PP}_3]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PC}/\text{PP}_3]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{FA}/\text{PC}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}]$. Με βάση τις κορυφές που εμφανίζονται, περιγράφονται στον [Πίνακας 5] οι αλληλεπιδράσεις που υποθέτουμε ότι επικρατούν. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις ταινίες απορρόφησης στα 390nm και 501nm με συμμετοχή του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$. Η τελευταία σύμφωνα, και με την βιβλιογραφία, αποδίδεται σε μεταπτώσεις MLCT από τα d τροχιακά του μετάλλου στα π^* του φωσφινικού υποκαταστάτη, ενώ εκείνη στα 390nm, αν και δεν έχει διευκρινιστεί το είδος της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης, πιθανόν σχετίζεται με μεταπτώσεις που αφορούν τον Fe^{II} και την PP_3 παρουσία του φορμικού ανιόντος ($\eta^1\text{-OCHO}$ ή $\eta^2\text{-OCHO}$) στην σφαίρα ένταξης του $\text{Fe}(\text{II})$.

Πίνακας 5: Πίνακας απόδοσης των ταινιών απορρόφησης για τα υπό μελέτη δείγματα αναφοράς.

337	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-PC}$
344,350,407	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HCOOH}$
503	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-PP}_3$ (MLCT, σε PC)
501	$\eta^2\text{-OCHO-Fe}^{\text{II}}\text{-PP}_3$ (MLCT, σε PC/FA)
390	$\eta^2\text{-OCHO-Fe}^{\text{II}}\text{-PP}_3$



Σχήμα 5: Φάσματα UV-Vis, του συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}$. **I)** Δείγματα κατάλυσης **II)** Δείγματα αναφοράς **III)** Δείγματα που ελήφθησαν σε ρεαλιστικές συνθήκες κατάλυσης (7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5,2mg PP_3 σε 2 mL FA και 5 mL PC) : a) έναρξη κατάλυσης b) έπειτα από την προσθήκη του 7^{ου} mL FA και την παραγωγή 600mL αερίων c) έπειτα από την προσθήκη του 7^{ου} mL FA και την παραγωγή 1200mL αερίων d) έπειτα από την προσθήκη 1eq. PP_3 e) προσθήκη του 8^{ου} mL FA.

Για την περαιτέρω κατανόηση των ταινιών απορρόφησης μετρήθηκαν δείγματα κατάλυσης με γνώμονα το χρώμα του διαλύματος, που όπως έχει διαπιστωθεί από τους Mellmann et al.¹⁷¹, φανερώνει το κυρίαρχο καταλυτικό σύμπλοκο και το στάδιο της κατάλυσης. Έτσι στο [Σχήμα 5] παριστάνονται τα UV-Vis φάσματα των σύμπλοκων ενώσεων $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$ με κόκκινο χρώμα, $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$ με πορτοκαλί και $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]^+$ με κίτρινο χρώμα. Γίνεται φανερό πως οι ταινίες απορρόφησης για το πρώτο σύμπλοκο (κόκκινο χρώμα) είναι πανομοιότυπες με αυτές του δείγματος αναφοράς. Όσον αφορά τα δύο υδριδο-σύμπλοκα παρατηρούμε ευρεία ταινία απορρόφησης περίπου από τα 290nm-350nm, με την εμφάνιση ώμου στα 328nm (πορτοκαλί χρώμα) και 332nm (κίτρινο χρώμα) να αποδίδεται πιθανόν σε αλληλεπίδραση τους με τον διαλύτη PC. Αυτό προκύπτει με βάση την μορφολογία και το μήκος κύματος απορρόφησης της ταινίας στα 337nm που αφορά το δείγμα αναφοράς $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-PP}_3$. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ευρείες ταινίες απορρόφησης σε μήκος κύματος 414nm και για τα δύο υδριδο σύμπλοκα. Υποθέτουμε πως και σε αυτήν την περίπτωση πρόκειται για μετάπτωση CT μεταξύ των τροχιακών του μετάλλου και του υποκαταστάτη.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις οδηγηθήκαμε σε ρεαλιστική παρακολούθηση της πορείας της κατάλυσης, σε συνθήκες συνεχούς τροφοδοσίας FA και προσθήκης ενός ακόμη ισοδύναμου PP_3 . Στο [Σχήμα 5 III] απεικονίζονται τα φάσματα UV-Vis και πιο συγκεκριμένα τα φάσματα λήφθηκαν στις εξής χρονικές στιγμές : (a) με την έναρξη της κατάλυσης, (b) έπειτα από την προσθήκη του 7^{ου} mL FA και την παραγωγή 600mL αερίων προϊόντων, (c) έπειτα από την προσθήκη του 7^{ου} mL FA και την παραγωγή 1200mL αερίων προϊόντων, (d) έπειτα από την προσθήκη 5,2mg PP_3 και (e) με την προσθήκη του 8^{ου} mL FA. Για το σημείο (a) παρατηρούνται οι αναμενόμενες ταινίες απορρόφησης στα 390nm και 499nm. Με το πέρασμα του χρόνου και ύστερα από περίπου 5 ώρες λειτουργίας του συστήματος καταλήγουμε στο σημείο (b) και ύστερα από περίπου 6 ώρες στο σημείο (c). Στο πλαίσιο αυτό γίνεται φανερή η μετατόπιση της MLCT ταινίας απορρόφησης από τα 499nm (a) στα 505nm (b) και ύστερα στα 520nm (c). Αντίθετα για αυτά τα σημεία παρατηρείται μετατόπιση της ταινίας απορρόφησης από 390nm στα 384nm και εν τέλει στα 384nm αντίστοιχα. Με την προσθήκη PP_3 (d), επανέρχεται η κορυφή στα 390nm εμφανώς πιο διευρυμένη όχι όμως και αυτή γύρω στα 500nm. Με την προσθήκη του 8^{ου} mL – και ενδεχομένως λόγω μεγαλύτερου χρόνου επώασης- παρατηρείται η επαναφορά της MLCT ταινίας στα 499nm.

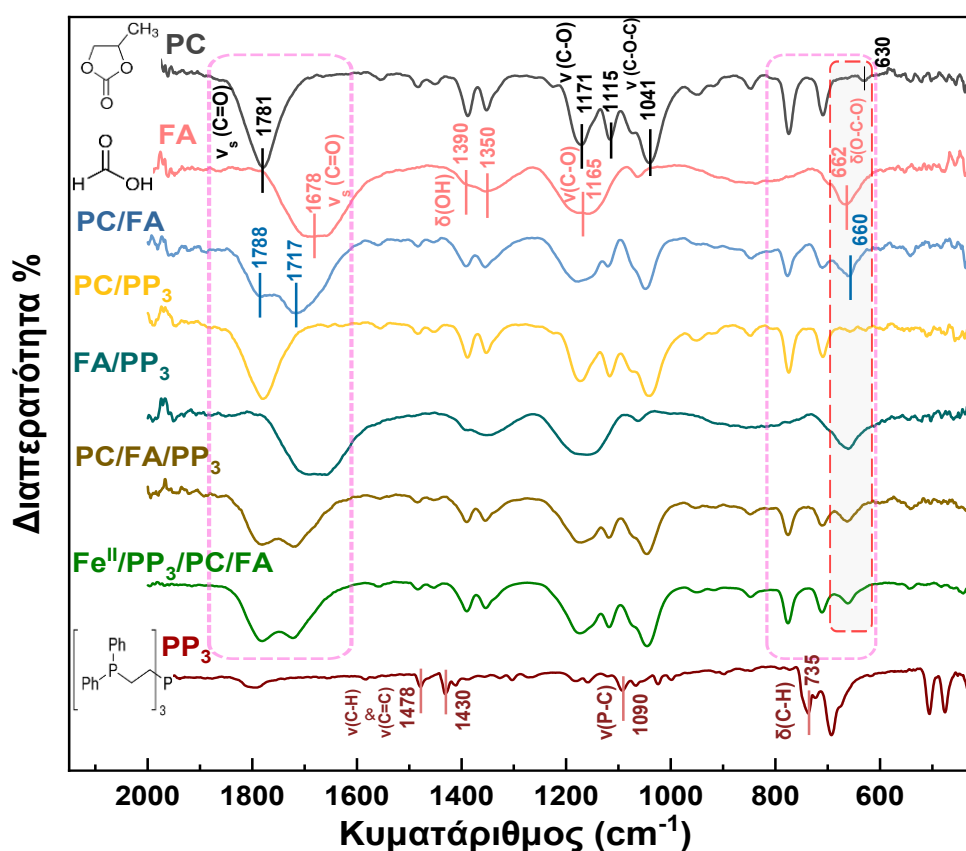
Σύμφωνα και με την βιβλιογραφία^{163,174} μεταπτώσεις ταινιών απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift) υποδηλώνουν ενεργειακές μεταπτώσεις μικρότερης ενέργειας. Στην προκειμένη περίπτωση αυτό μπορεί να σχετίζεται με αλλαγή στη σφαίρα ένταξης του Fe^{II} και πιο συγκεκριμένα με απώλεια ενός ή περισσότερων ατόμων φωσφόρου από αυτή, καθιστώντας ισχυρότερους τους εναπομείναντες δεσμούς. Κάτι τέτοιο όμως αναιρεί την ύπαρξη του δραστικού καταλυτικού συμπλόκου άρα και την πορεία της κατάλυσης. Με την προσθήκη PP_3 -και πριν από την προσθήκη του 8^{ου} mL FA – μπορεί να μην επανέρχεται η ταινία στα 499nm, αλλά η παρουσίας εκείνης στα 390nm είναι ενθαρρυντική για την επαναλειτουργία του συστήματος. Έπειτα από την προσθήκη FA, τόσο η μορφή του φάσματος όσο και τα πειραματικά αποτελέσματα μαρτυρούν ένα πλήρως λειτουργικό καταλυτικό σύστημα. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως σε περίπτωση που δεν γινόταν εκ νέου προσθήκη του

φωσφινικού υποκαταστάτη, παρά την συνεχή τροφοδοσία με FA δεν παρατηρείται παραγωγή αερίων προϊόντων.

2.2.5.2 Φασματοσκοπία ATR και FT-IR

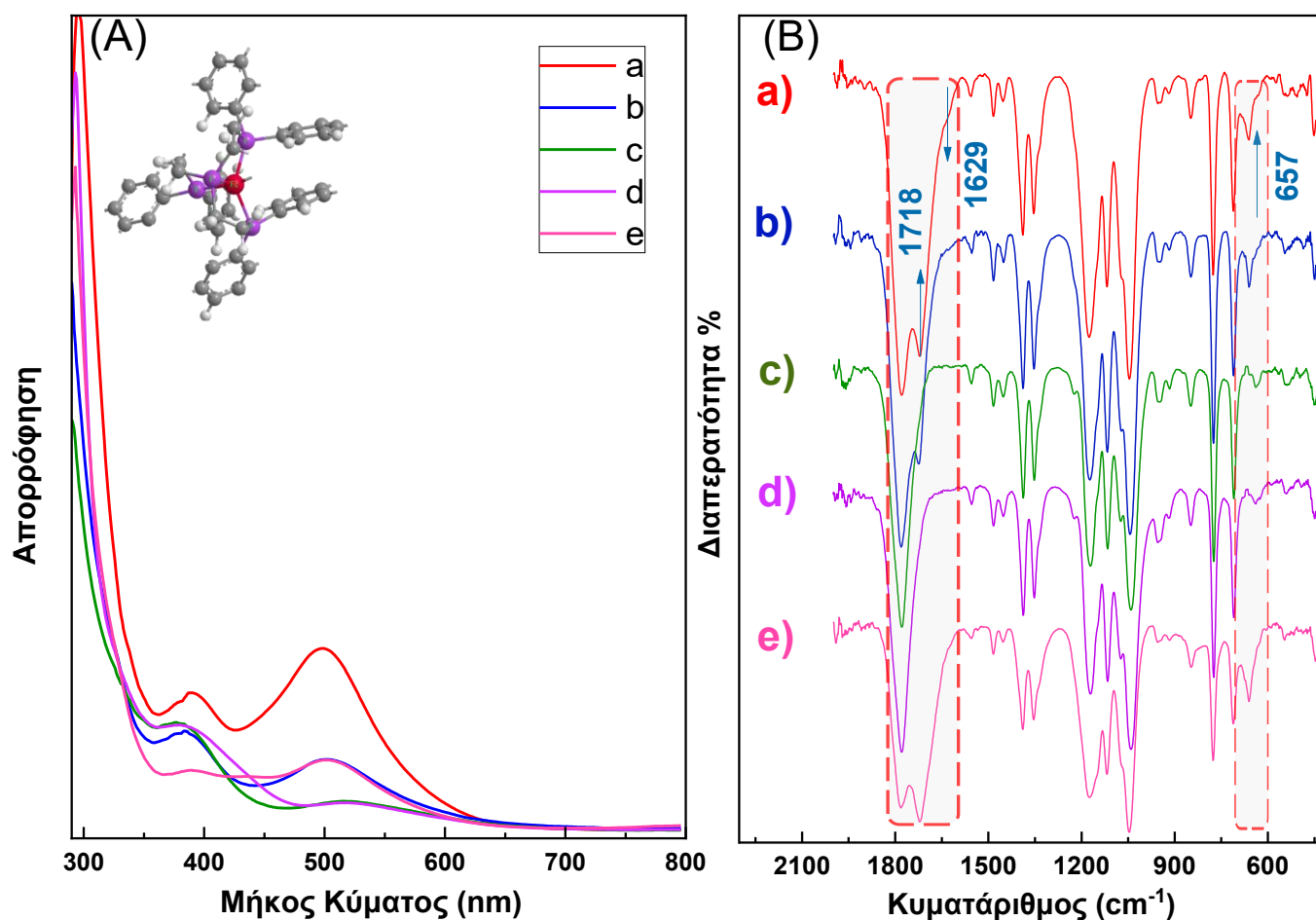
Η εξέλιξη της αντίδρασης του καταλυτικού συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}$, με μοριακή ποσότητα μετάλλου 7,5 μmol και 15 μmol , υπό συνεχή τροφοδοσία FA και PP_3 μελετήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας ATR σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα παίρνοντας δείγμα από το διάλυμα της κατάλυσης. Πρόκειται για μία εύχρηστη διαδικασία μελέτης του συστήματος μιας και απαιτείται μόλις μία σταγόνα από αυτό. Για λόγους σύγκρισης και ταυτοποίησης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε δείγματα αναφοράς.

Τα δείγματα αναφοράς παρασκευάστηκαν σε αναλογίες που να αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των ουσιών υπό καταλυτικές συνθήκες για λόγους σύγκρισης. Στο [Σχήμα 6] παρουσιάζονται τα φάσματα ATR των δειγμάτων αναφοράς. Όσον αφορά τον διαλύτη της αντίδρασης (PC) χαρακτηριστική είναι η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1781cm^{-1}) και εκείνες που αφορούν δόνηση τάσης του $\nu(\text{C}-\text{O})$ (1171cm^{-1}) και δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (1115cm^{-1} & 1041cm^{-1})^{119,121,175,176}. Στην περίπτωση του FA, οι κορυφές στα 1678cm^{-1} και στα 662cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ και δόνηση κάμψης των δεσμών $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$, αντίστοιχα. Το φάσμα που προκύπτει από την ανάμιξη των παραπάνω ενώσεων, περιέχει τις κορυφές που εμφανίζονται στα αντίστοιχα φάσματα με μερική μετατόπιση ορισμένων από αυτών, λόγω πιθανής αλληλεπίδρασης τους.



Σχήμα 6: ATR φάσματα των δειγμάτων αναφοράς για το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}$.

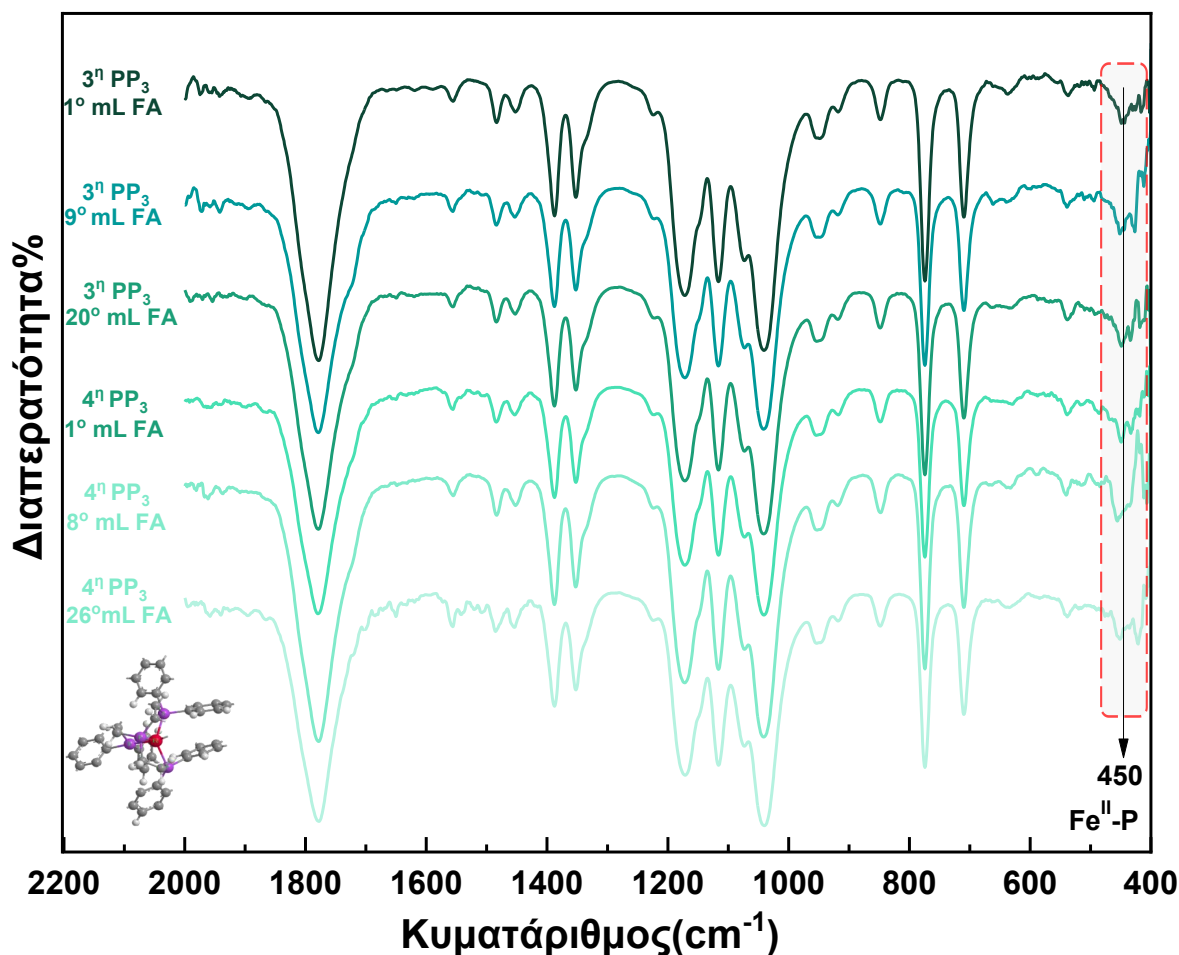
Στα φάσματα ATR που ελήφθησαν από δείγματα σε ρεαλιστικές συνθήκες κατάλυσης (**Εικόνα 7α**) χαρακτηριστικό της συμπλοκοποίησης του HCOO^- στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου αποτελεί ο ώμος στα 1629cm^{-1} , που πιθανόν αποδίδεται σε δόνηση τάσης των δεσμών του είδους. Η σύγκρισή τους με το φάσμα του δείγματος αναφοράς, δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές κάτι που μπορεί να οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις των ειδών στο διάλυμα της κατάλυσης. Παρόλα αυτά η συγκριτική μελέτη των φασμάτων UV-Vis και ATR για τα ίδια δείγματα της κατάλυσης, αποτελεί οδηγό κατανόησης της πορείας της αντίδρασης (**[Εικόνα 7α]**). Με το πέρασμα του χρόνου οι κορυφές στα 1718cm^{-1} και 657cm^{-1} που φανερώνουν την παρουσία του μυρμηκικού οξέος, παρατηρείται να μειώνονται, και όπως είναι αναμενόμενο με την πλήρη μετατροπή του σε αέρια προϊόντα, να εξαφανίζονται.



Σχήμα 7: Συγκριτική παράθεση φασμάτων UV-Vis (A) και ATR (B) για το καταλυτικό σύστημα σε συνθήκες $7,5\ \mu\text{mol Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5,2\text{mg PP}_3$ σε $2\ \text{mL FA}$ και $5\ \text{mL PC}$: a) έναρξη κατάλυσης b) έπειτα από την προσθήκη του $7^{\text{ου}}$ mL FA και την παραγωγή 600mL αερίων c) έπειτα από την προσθήκη του $7^{\text{ου}}$ mL FA και την παραγωγή 1200mL αερίων d) έπειτα από την προσθήκη 1eq. PP_3 e) προσθήκη του $8^{\text{ου}}$ mL FA

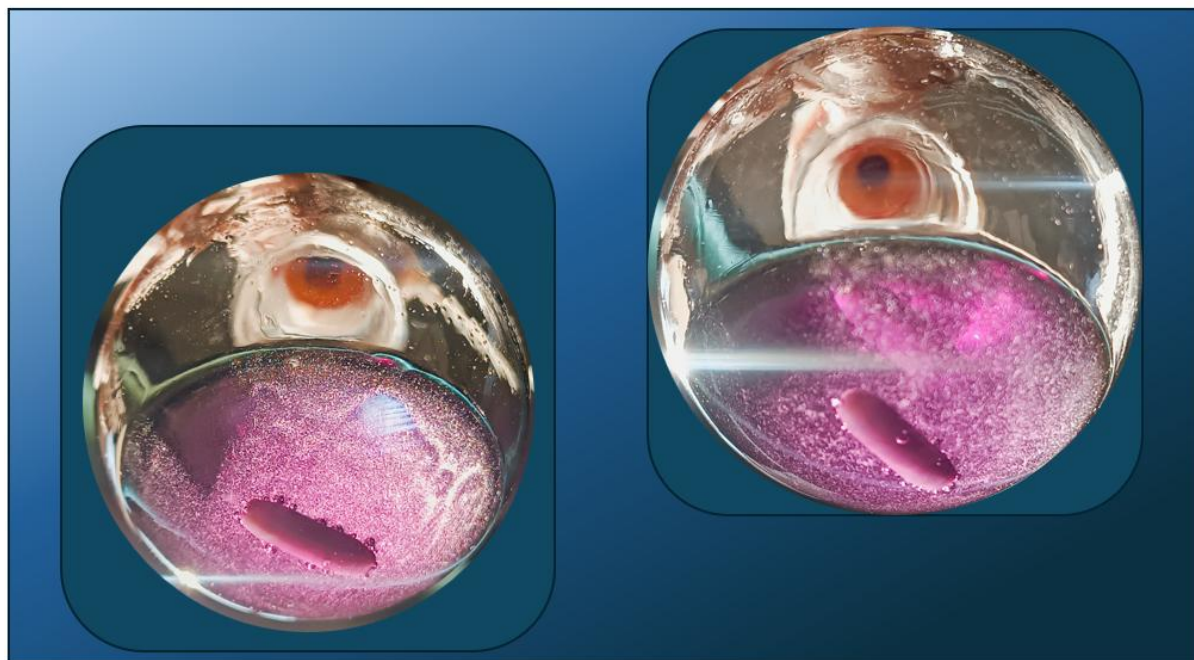
Παρά τη συνεχή λήψη φασμάτων ATR δεν παρατηρούνται περαιτέρω αλλαγές ή μετατόπιση κορυφών που μπορεί να συνδέονται με τροποποιήσεις στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην κάλυψη των κορυφών από εκείνες του PC με αποτέλεσμα την αδυναμία ανίχνευσης κορυφών μικρότερης ένταξης από μικρής συγκέντρωσης είδη. Ενδεχομένως η επιλογή άλλου διαλύτη, όπως το THF, να έδινε μία πιο ευκρινή εικόνα, ωστόσο

στόχος αποτελούσε η μελέτη στις πραγματικές συνθήκες που πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση. Με την υπόθεση ότι θα λαμβανόντουσαν καλύτερες πληροφορίες από τα φάσματα με τη χρήση 15 μmol Fe^{II} και έπειτα από αρκετές προσθήκες PP_3 , πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις δειγμάτων κατά την 3^η και 4^η προσθήκη του φωσφινικού υποκαταστάτη, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο [Σχήμα 8]. Παρά την μεγαλύτερη συγκέντρωση του καταλύτη δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα φάσματα με εκείνα του [Σχήματος 7B]. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹²¹ η κορυφή στα 450cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{Fe-P})$. Ενδεχομένως η ελάχιστη μετατόπιση της κορυφής αυτής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (blue shift) με την πορεία της αντίδρασης, να υποδηλώνει αλλαγή στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου, κάτι το οποίο επηρεάζει την καταλυτική απόδοση του συστήματος ([Σχήμα 8] 3^η PP_3 : 1^ο, 9^ο και 20^ο mL FA). Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι μελετώντας το σύστημα με φασματοσκοπία ATR παρά το πλεονέκτημα της εύκολης παρακολούθησης της πορείας της αντίδρασης σε πραγματικό χρόνο, δεν προέκυψαν σημαντικές και ακριβείς πληροφορίες για την πτώση της καταλυτικής δραστηριότητάς του και την ανάγκη προθήκης νέας προσθήκης PP_3 .



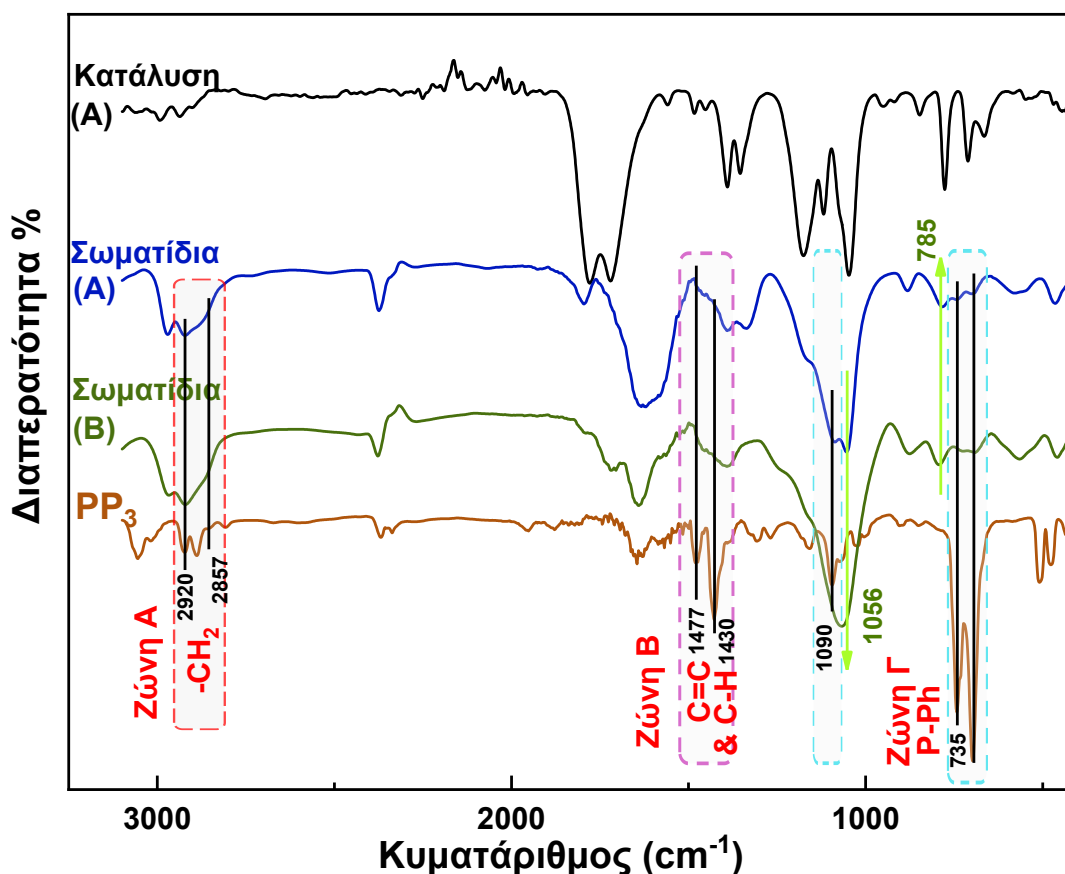
Σχήμα 8: Φάσματα ATR για το καταλυτικό σύστημα σε συνθήκες 15 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,4mg PP_3 σε 2 mL FA και 5 mL PC. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά την 3^η και 4^η προσθήκη PP_3 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Πραγματοποιήθηκαν συνεχόμενες μετρήσεις του κάθε δείγματος με σκοπό την εξάλειψη κορυφών του FA.

Τα καταλυτικά συστήματα που περιγράφηκαν παραπάνω, έχουν μελετηθεί για αρκετές ώρες και υπό την συνεχόμενη προσθήκη τόσο FA όσο και PP_3 . Σε πολλές περιπτώσεις και έπειτα από το πέρας της καταλυτικής δραστηριότητας, παρατηρήθηκαν στο διάλυμα της κατάλυσης αιωρούμενα σωματίδια [Εικόνα 49]-Σωματίδια (A), τα οποία απομονώθηκαν και έπειτα από ξήρανση λήφθηκαν φάσματα FT-IR.



Εικόνα 49: Απεικόνιση των σωματιδίων που παρατηρήθηκαν με το πέρας της αντίδρασης αφυδρογόνωσης του FA από το μοριακό σύστημα Fe^{II}/PP_3 - Κατάλυση (A)

Στην περίπτωση της Κατάλυσης (A), χρησιμοποιήθηκαν $7,5 \mu\text{mol } Fe^{II}$ και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις προσθήκες PP_3 ωστόσο χωρίς να έχει γίνει πλήρης μετατροπή του FA στα προϊόντα της αντίδρασης, σταμάτησε η λειτουργία του συστήματος και έγιναν ορατά τα σωματίδια (Σωματίδια A) που φαίνονται παραπάνω. Αντίστοιχα ευρήματα διαπιστώθηκαν κατ' επανάληψη σε όμοια καταλυτικά συστήματα (Σωματίδια B). Τα φάσματα FT-IR παρουσιάζονται στο [Σχήμα 9]. Η σύγκριση των φασμάτων των σωματιδίων οδηγεί στο συμπέρασμα πως πρόκειται για ταυτόσημα χημικά είδη. Παραθέτοντας το φάσμα αναφοράς για την PP_3 γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη τριών ζωνών (ζώνες A,B,Γ) που υποδηλώνουν την παρουσία του φωσφινικού υποκαταστάτη στα σωματίδια. Στις περιοχές αυτές είναι εμφανείς κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης δεσμών $\nu(C-H)$ λόγω ύπαρξης της ομάδας $-CH_2$ (2920cm^{-1} και 2857cm^{-1}), δονήσεις τάσης δεσμών $\nu(C=C)$ και $\nu(C-H)$ λόγω των φαινολικών δακτυλίων (1477cm^{-1} και 1430cm^{-1}), δονήσεις τάσης δεσμών $\nu(P-C)$ (1090cm^{-1}) και τέλος δονήσεις κάμψης δεσμών $\delta(C-H)$ (735cm^{-1}) λόγω της ύπαρξης του δεσμού P-Ph. Οι κορυφές στα 1056cm^{-1} και 785cm^{-1} πιθανόν να οφείλονται σε δονήσεις που αφορούν τα φορμικά ανιόντα ($HCOO^-$). Σε περίπτωση που πρόκειται για πρωτονιομένη μορφή της φωσφίνης τα ανιόντα του οξέος θα μπορούσαν να λειτουργούν ως αντισταθμιστικά φορτία.

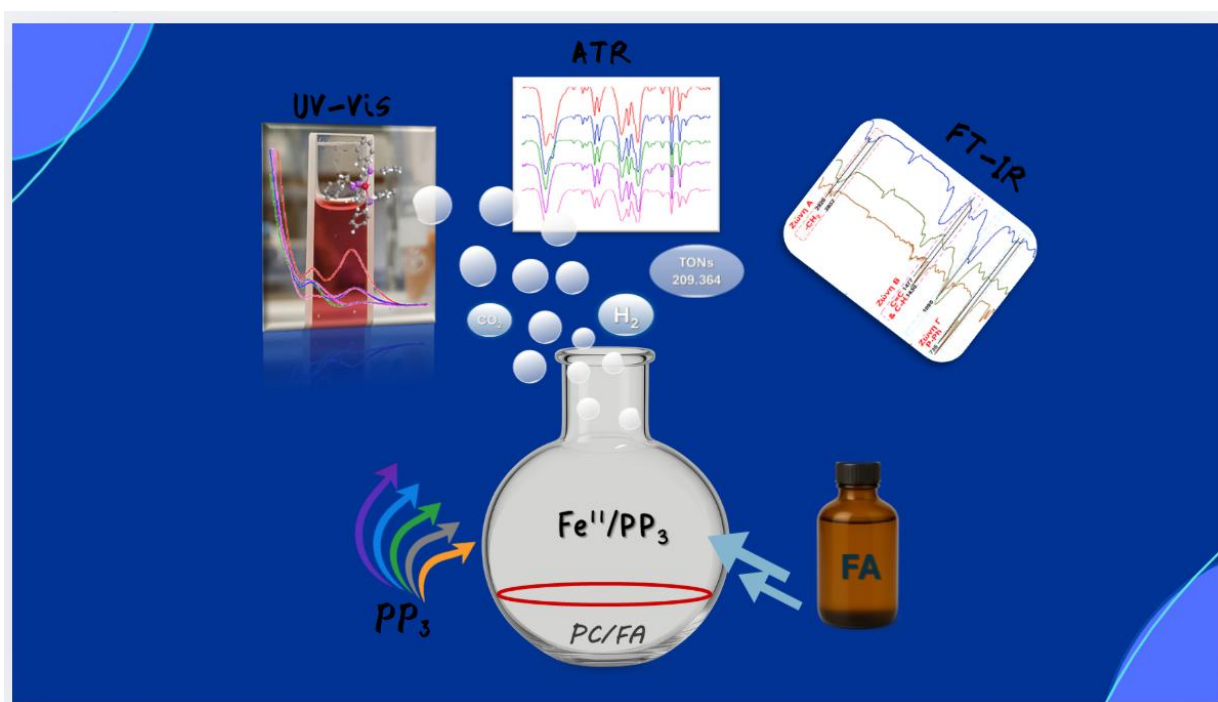


Σχήμα 9: Φάσματα ATR (Κατάλυση Α) και FT-IR [(Σωματίδια Α, Σωματίδια Β, PP₃).

2.2.6 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο 2.2 μελετήθηκε εκτενώς η καταλυτική αφυδρογόνωση του FA, από τον μοριακό καταλύτη Fe^{II}/PP₃ για την βαθύτερη κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης και την αιτία απώλειας της δραστηρότητας του. Αποδείχθηκε ότι παρά την συνεχή τροφοδοσία του συστήματος με FA, σταματάει η παραγωγή αερίων γεγονός που δηλώνει την ‘απενεργοποίηση’ του καταλύτη. Η προσθήκη νέας στοιχειομετρικής ποσότητας του φωσφινικού υποκαταστάτη ως προς το Fe^{II} λειτουργεί αναγεννητικά μιας και συνεχίζεται η πορεία της κατάλυσης. Κάτι τέτοιο φανερώνει την δημιουργία εκ νέου δραστικών καταλυτικών συμπλόκων που σηματοδοτούν την επιτυχή εξέλιξη της αντίδρασης. Σε αυτές τις συνθήκες κρίθηκε απαραίτητη και η βελτιστοποίηση του τρόπου τροφοδοσίας του συστήματος με FA οδηγώντας σε καλύτερες αποδόσεις και μεγαλύτερη παραγωγή αερίων. Στο πλαίσιο των ελεγχόμενων και συνεχόμενων προσθηκών PP₃ έγινε μελέτη του αρχικού ρυθμού παραγωγής και του εκκλύμενου όγκου αερίων για καθεμιά από αυτές, και διαπιστώθηκε πως παρά το πέρασμα του χρόνου και την πτώση της ταχύτητας της αντίδρασης, το σύστημα παράγει μεγαλύτερο όγκο αερίων παρατείνοντας το χρόνο ζωής του. Βασισμένοι στην υπόθεση ότι η απώλεια της λειτουργικότητας του συστήματος οφείλεται στην αδυναμία σχηματισμού των δραστικών

καταλυτικών ειδών προχωρήσαμε σε φασματοσκοπική αξιολόγηση του συστήματος. Πράγματι τα φάσματα UV-Vis αποκαλύπτουν αλλαγές στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη φανερώνοντας αλλαγή στη σφαίρα ένταξης του Fe^{II} . Παράλληλα η παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης μέσω συγκριτικής ανάλυσης φασμάτων UV-VIS και ATR αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμη και αποτελεσματική. Τέλος σημαντική αποδεικνύεται η παρατήρηση και απομόνωση των σωματιδίων μετά το τέλος της κατάλυσης. Το παρόν εύρημα δεν έχει παρουσιαστεί ξανά στην βιβλιογραφία και καταλήγουμε μάλλον σε ένα νέο μέχρι σήμερα συμπέρασμα, στο ότι ένας από τους πιθανούς λόγους απενεργοποίησης του καταλύτη είναι πως η PP_3 καταλήγει εκτός της φάσης του διαλύματος ενδεχομένως λόγω χημικής τροποποίησης της, πρωτονίωσής της.

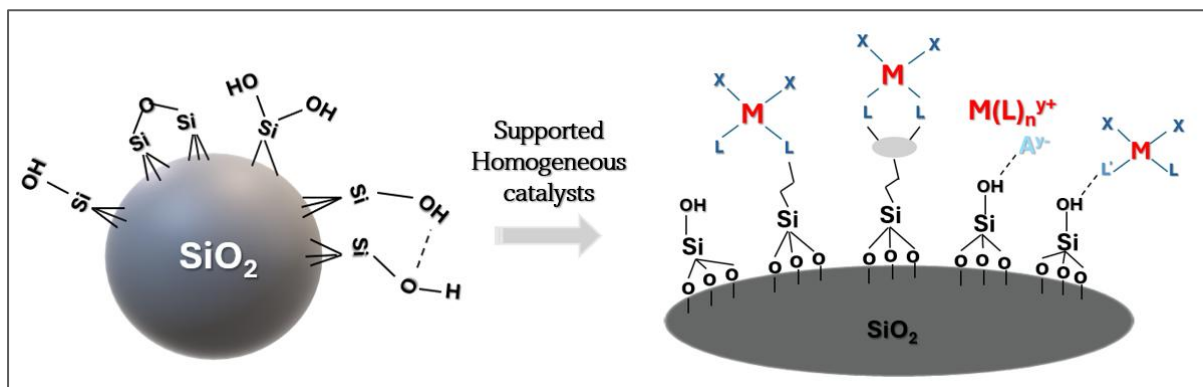


Εικόνα 50: Σχηματική απεικόνιση των συμπερασμάτων. Συνθήκες αντίδρασης: 15 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15 μmol PP_3 σε 5mL PC και 2mL FA, υπό συνεχή τροφοδοσία FA και διαδοχικών προσθηκών PP_3 , στους 85°C.

2.3 Υψηλής απόδοσης Double Ligand Καταλύτες Σιδήρου υποστηριγμένοι σε υβριδικά υλικά πυριτίας-τριαζίνης για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος.

Βιβλιογραφικά γίνεται εκτενής αναφορά στην εφαρμογή μεταλλικών συμπλοκών ενώσεων σε ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις, στηριζόμενη στην δραστικότητα και την υψηλή απόδοση των συστημάτων αυτών. Λαμβάνοντας υπόψη όμως, τους περιορισμούς των ομογενών καταλυτών πολυάριθμες μελέτες έχουν διεξαχθεί στον τομέα των υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλοκών που δρουν ως καταλύτες¹⁷⁷. Υπάρχουν διάφορα παραδείγματα υλικών που λειτουργούν ως μήτρες μερικά από αυτά περιλαμβάνουν τους ζεόλιθους, την πυριτία, τα υλικά άνθρακα (γραφένιο, οξειδίο του γραφενίου, νιτρίδιο του άνθρακα) τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) και τα ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (COFs) καθώς και υδροξείδια διπλών στιβάδων¹⁷⁸.

Στην [Εικόνα 51] απεικονίζονται οι πιθανές αλληλεπιδράσεις ενός μεταλλικού συμπλόκου με την επιφάνεια πυριτίας στο πλαίσιο των υποστηριζόμενων ομογενών καταλυτών¹⁷⁷. Η ακινητοποίηση ενός συμπλόκου μπορεί να γίνει μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης (grafting) των υποκαταστατών (ligands) στην επιφάνεια του υλικού, με την συμβολή διαφόρων λειτουργικών σιλανίων και άλλων ομάδων που λειτουργούν ως συνδέτες (linkers). Πέραν της δημιουργίας ομοιοπολικού δεσμού, υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις που στηρίζονται σε διαμοριακές δυνάμεις και ηλεκτροστατικές έλξεις.



Εικόνα 51: Πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταλλικού συμπλόκου με την επιφάνεια πυριτίας.

Η ανάπτυξη υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών έχει αναδειχθεί ως στρατηγική για τη σταθεροποίηση και βελτιστοποίηση καταλυτικών συστημάτων στον τομέα της παραγωγής υδρογόνου. Οι ερευνητικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιομημητικής Κατάλυσης και Υβριδικών Υλικών, καθιστούν εμφανή τη λειτουργικότητα του SiO₂ ως ένα υλικό υποστήριξης που μπορεί να ετερογενοποιήσει αποδοτικά ομογενή καταλυτικά συστήματα. Αποδείχθηκε ότι η χρήση ετερογενών καταλυτών υποστηριζόμενων σε SiO₂ μειώνει τον ενεργειακό φραγμό σχηματισμού δραστικών καταλυτικών συμπλοκών. Χάρη στην

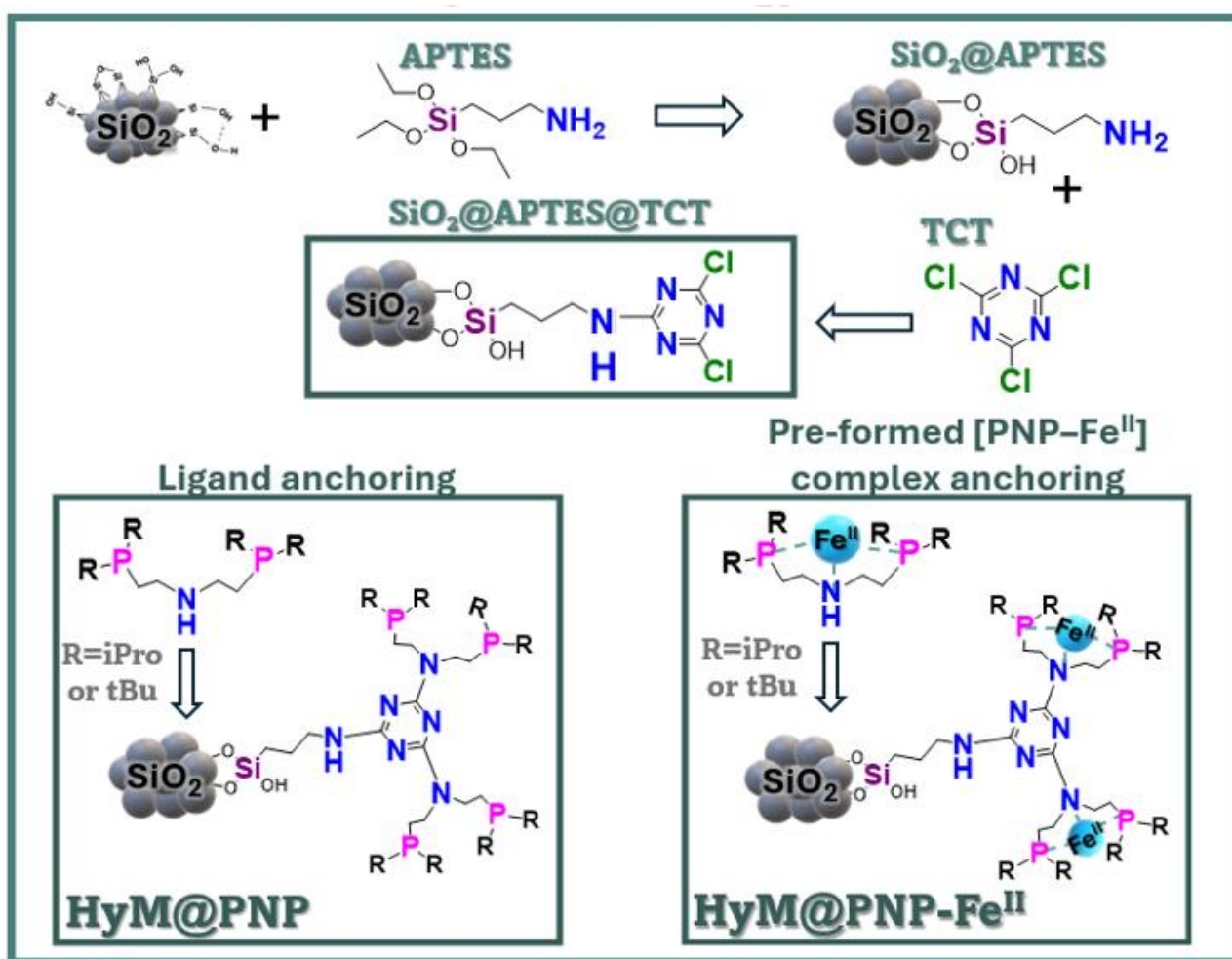
ικανότητα τροποποίησης της ανόργανης μήτρας είναι δυνατή η εισαγωγή υποκαταστατών με ωφέλιμες ιδιότητες για το σύστημα αφυδρογόνωσης του μυρμηκικού οξέος, που σε πολλές περιπτώσεις υπερβαίνουν την δράση αντίστοιχων ομογενών καταλυτών. Ενισχύεται με αυτό τον τρόπο όλο και περισσότερο η ιδέα των ‘double ligand’ καταλυτών εξασφαλίζοντας υψηλές αποδόσεις. Όλα δείχνουν πως οι υβριδικοί καταλύτες μπορούν να προσφέρουν μια αποτελεσματική αλλά και χαμηλού κόστους εναλλακτική λύση για την παραγωγή υδρογόνου.

Στο πλαίσιο σχηματισμού υβριδικών υλικών με βάση το SiO_2 , αξιοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, η λειτουργική 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (TCT) ή αλλιώς γνωστή ως Cyanuric chloride. Πρόκειται για ένα αντιδραστήριο με ιδιαίτερο συνθετικό ενδιαφέρον, καθώς διαθέτει τρεις ηλεκτρονιόφιλες θέσεις Cl, οι οποίες μπορούν να αντικατασταθούν σταδιακά από νουκλεόφιλα. Ο sp^2 υβριδισμός των δακτυλίων μπορεί να διαμορφώσει την επιφάνεια του υλικού και να αποδεχθεί ιδιαίτερα λειτουργικός στην περαιτέρω ακινητοποίηση ειδικότερα ογκωδών υποκαταστατών. Μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών είναι δυνατή η δημιουργία ιδιαίτερα σταθερών υβριδικών μορίων.

Με βάση τη μελέτη της ομάδας μας το 2024 για τα συστήματα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PNP}/\text{PP}_3$, η παρούσα εργασία παρουσιάζει νέα υβριδικά υλικά SiO_2 όπου οι PNP υποκαταστάτες ($^{\text{iPro}}\text{PNP}$ ή $^{\text{tBu}}\text{PNP}$) ακινητοποιούνται ομοιοπολικά μέσω της τριχλωρο-s-τριαζίνης (TCT), η οποία δρα ως πολυλειτουργικός σύνδεσμος. Για τον σκοπό αυτό, υιοθετήθηκαν δύο συμπληρωματικές συνθετικές προσεγγίσεις. Στην πρώτη, παρασκευάστηκαν τα υβρίδια $\text{SiO}_2@\text{TCT}@\text{PNP}$ (κωδικοποιημένα ως $\text{HyM}@\text{PNP}$) τα οποία φέρουν τους PNP σε τροποποιημένη με TCT μήτρα πυριτίας με στόχο να χρησιμοποιηθούν στην κατάλυση έπειτα από την *in-situ* προσθήκη Fe^{II} και του έτερου υποκαταστάτη PP_3 , η οποία οδήγησε στα συστήματα που περιγράφονται ως $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Κατά τη δεύτερη μέθοδο, το σύμπλοκο $[\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ προ-σχηματίστηκε και στη συνέχεια ακινητοποιήθηκε ομοιοπολικά στην τροποποιημένη μήτρα $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}$ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ετερογενών μοριακών καταλυτών $\text{SiO}_2@\text{TCT}@\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}$, η χρήση των οποίων στην κατάλυση απαιτεί μόνο την προσθήκη του υποκαταστάτη PP_3 , δημιουργώντας τα συστήματα $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Τα συστήματα που αναπτύχθηκαν αξιολογήθηκαν για την αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος υπό ήπιες συνθήκες σε ανθρακικό προπυλένιο. Η εφαρμογή συνεχούς τροφοδοσίας μυρμηκικού οξέος και η ελεγχόμενη προσθήκη PP_3 (ισομοριακή με εκείνη του Fe^{2+}) επέτρεψε την παρατεταμένη λειτουργία, ενίσχυσε την παραγωγή υδρογόνου και παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για την ανθεκτικότητα των καταλυτών.

2.3.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II}

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση ετερογενών double ligand καταλυτών σιδήρου με στόχο την αξιολόγησή τους στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Γι' αυτό ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές αλλά ταυτόχρονα συμπληρωματικές συνθετικές πορείες [Εικόνα 52]. Η πρώτη περιλαμβάνει την δημιουργία υβριδικών υλικών PNP, σε τροποποιημένη με τριαζίνη πυριτία (Functionalised Silica Materials) και η δεύτερη την ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων PNP-Fe^{II} στην ίδια τροποποιημένη μήτρα (Functionalised Silica-Supported Metal Complexes).



Εικόνα 52: Διαγραμματική απεικόνιση της συνθετικής πορείας των υλικών HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II}.

Η σύνθεση των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε πολλαπλά συνθετικά βήματα, τροποποιώντας διαδοχικά την ανόργανη μήτρα SiO₂. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ομοιοπολική σύνδεση στην επιφάνεια της πυριτίας (grafting), του οργανοσιλανίου APTES που φέρει τις λειτουργικές αμινομάδες -NH₂ προς σχηματισμό του SiO₂@APTES. Στην συνέχεια

αξιοποιώντας τις ηλεκτρονιόφιλες θέσεις του TCT, έλαβε χώρα, πυρηνόφιλη αρωματική μονο-υποκατάσταση ενός ατόμου χλωρίου του τριαζονικού δακτυλίου από την ακινητοποιημένη πυρηνόφιλη πρωτοταγή αμίνη με σχηματισμό του προϊόντος $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$. Η δημιουργία του υλικού αυτού αποτελεί την κοινή βάση και για τις δύο συνθετικές μεθόδους. Δεδομένου ότι παραμένουν διαθέσιμα δύο άτομα χλωρίου, προχωρήσαμε στην δι-υποκατάσταση της τριαζίνης Α) από μόρια PNP και Β) από προ-σχηματισμένα $\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ σύμπλοκα, χάρη στον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του ατόμου αζώτου. Με αυτό τον τρόπο στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται το τελικό υλικό $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT@PNP}$ ή αλλιώς HyM@PNP , που διαθέτει ελεύθερα δύο άτομα φωσφόρου, έτοιμα προς συμπλοκοποίηση ύστερα από προσθήκη του μεταλλικού κέντρου Fe^{II} . Στην δεύτερη περίπτωση το μέταλλο είναι ήδη ενταγμένο με τον χηλικό υποκαταστάτη στα σχηματιζόμενα $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT@PNP-Fe}^{\text{II}}$ ή αλλιώς $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$ υλικά. Για λόγους σύγκρισης επιλέχθηκαν δύο διαφορετικοί PNP υποκαταστάτες ο $^{\text{iPr}}\text{PNP}$ και ο $^{\text{tBu}}\text{PNP}$. Μετά από κάθε στάδιο η ταυτοποίηση του υλικού πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR, Raman και θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA, τα διαγράμματα των οποίων παρατίθενται για πρακτικούς λόγους μετά το πειραματικό πρωτόκολλο.

Πιο συγκεκριμένα η παρασκευή του $\text{SiO}_2\text{@APTES}$, περιελάμβανε την προσθήκη σε σφαιρική φιάλη, 50mL μεθανόλης, 5g ξηρής SILICA GEL 60 (0.063-0.200 MM) και 21,36 mmol (5mL) APTES. Το μείγμα αφέθηκε να αντιδράσει υπό ανάδευση στους 60 °C, με τεχνική αναρροής (reflux) για 24 ώρες. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με Μεθανόλη και ακετόνη και ξήρανση υπό κενό. Το υλικό χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία FT-IR, Raman και η ποσοτικοποίηση των αμινο-προπυλ ομάδων έγινε με την τεχνική της θερμοσταθμικής διαφορικής θερμικής ανάλυσης TG/DTA. Από το θερμοδιάγραμμα προέκυψε ότι περιέχονται 1,24mmol αμινο-προπυλ ομάδων ανά γραμμάριο υλικού.

Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό αυτό, πραγματοποιήθηκε το επόμενο στάδιο της σύνθεσης με την πυρηνόφιλη αρωματική μόνο υποκατάσταση του δακτυλίου της τριαζίνης. Σε αυτό το σημείο απαιτήθηκε η προσθήκη ποσότητας βάσης και ειδικότερα τριαιθυλαμίνης (Et_3N) με σκοπό την αποπρωτονίωση της αμινομάδας για την ενίσχυση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα της. Για το σκοπό αυτό 1g του $\text{SiO}_2\text{@APTES}$ αφέθηκε για ανάδευση σε υπερήχους (15 λεπτά) σε 10mL του άνυδρου διαλύτη THF. Στην συνέχεια έγινε προσθήκη στο υπό ανάδευση μείγμα, 1,48mmol Et_3N (207μL) και έπειτα στάγδην ποσότητα 1,48mmol TCT (273mg) διαλυμένα σε 5mL THF. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση στους 15 °C-20 °C για 18 ώρες. Το προϊόν $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$ εκπλύθηκε εις τριπλούν με THF και ακετόνη και ξηράνθηκε υπό κενό. Η ακινητοποίηση της υποκατεστημένης τριαζίνης διαπιστώθηκε με φασματοσκοπία FT-IR, Raman ενώ μέσω του θερμοδιαγράμματος TG/DTA υπολογίστηκε ότι περιέχονται 1,1mmol TCT ανά γραμμάριο υλικού.

Σύνθεση HyM@PNP

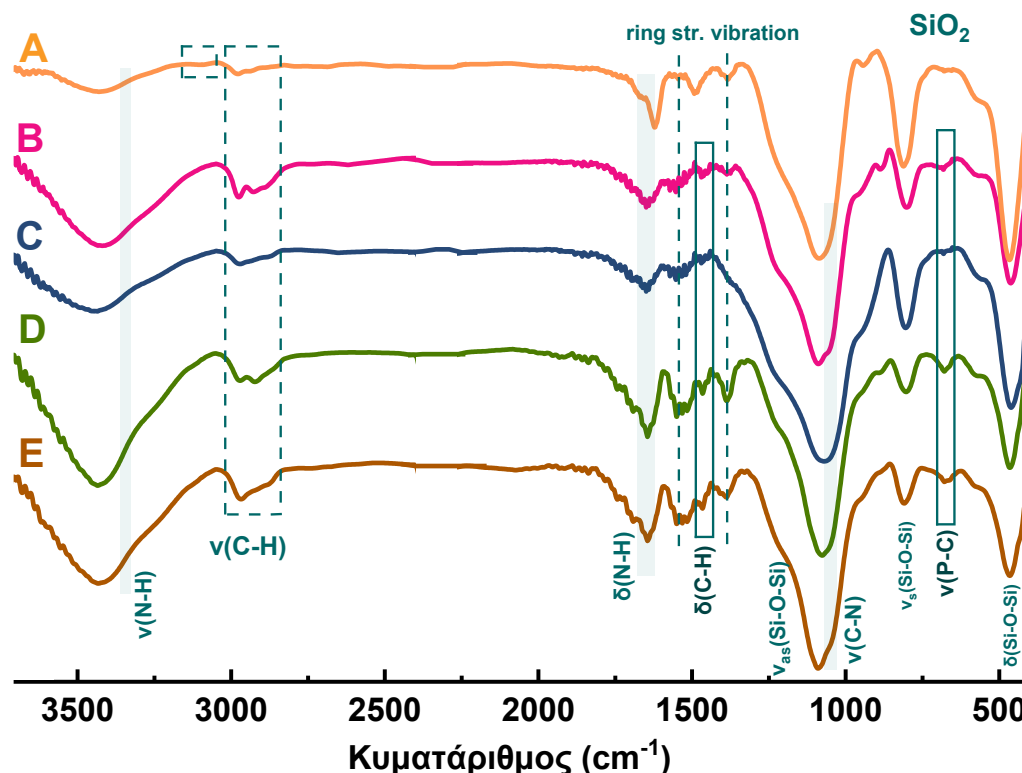
Για την σύνθεση των HyM@PNP πραγματοποιήθηκε υποκατάσταση των δύο ελεύθερων ατόμων του δακτυλίου της τριαζίνης. Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 250mg SiO₂@APTES@TCT (0,275mmol TCT) και αναδεύτηκαν με υπερήχους σε 10mL THF (μείγμα 1). Για τον λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω η κατάλληλη ποσότητα 0,55mmol PNP και 0,55mmol Et₃N αφέθηκαν υπό ανάδευση για τριάντα λεπτά σε 5mL διαλύτη THF και θερμοκρασία περιβάλλοντος (μείγμα 2). Έπειτα πραγματοποιήθηκε στάγδην προσθήκη του μείγματος 2 στο μείγμα 1 και το όλο αντέδρασε με τεχνική αναρροής (reflux) για 24 ώρες στους 70°C. Και σε αυτήν την περίπτωση τα υλικά HyM@^{iPro}PNP και HyM@^{tBu}PNP χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές FT-IR, Raman και TG/DTA.

Σύνθεση HyM@PNP-Fe^{II}

Για την σύνθεση των HyM@PNP-Fe^{II} αρχικά πραγματοποιήθηκε αντίδραση ισομοριακής ποσότητας Fe(BF₄)₂ · 6H₂O και PNP. Το μείγμα παρέμεινε σε ανάδευση με διαλύτη THF, σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά, προς σχηματισμό του συμπλόκου PNP-Fe^{II}. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη του μείγματος της αντίδρασης σε σφαιρική φιάλη που περιείχε το υλικό SiO₂@APTES@TCT με την υποδιπλάσια ποσότητα TCT ως προς τους PNP υποκαταστάτες. Το όλο αντέδρασε με τεχνική αναρροής (reflux) για 24 ώρες στους 70°C. Τα σχηματιζόμενα υλικά HyM@^{iPro}PNP-Fe^{II} και HyM@^{tBu}PNP-Fe^{II} χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές FT-IR, Raman και TG/DTA.

Φασματοσκοπία FT-IR

Στο [Σχήμα 10] παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR για κάθε ένα από τα υλικά που συντέθηκαν. Πρώτα από όλα, γίνεται φανερή η επιτυχής ακινητοποίηση του σιλανίου, με τον ώμο στα 3.200cm⁻¹ να αποδίδεται σε δόνηση τάσης των δεσμών ν(N-H), ενώ οι κορυφές από τα 2.855cm⁻¹ έως τα 2.975cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις τάσης των δεσμών ν(C-H) λόγω των αλειφατικών ομάδων (-CH₃) και (-CH₂). Οι κορυφές περίπου στα 1.640 cm⁻¹ και στα 1040 cm⁻¹ πιθανόν να οφείλονται σε δονήσεις δ(N-H) και ν(C-N) αντίστοιχα. Προχωρώντας στην αντίδραση με TCT, η παρουσία των μορίων στην επιφάνεια της ανόργανης μήτρας φανερώνεται από τις κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης δακτυλίου της τριαζίνης στα 1.540 cm⁻¹ και 1.390 cm⁻¹. Στην περίπτωση των υλικών HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II} η επιτυχής υποκατάσταση των διαθέσιμων ατόμων χλωρίου του δακτυλίου της τριαζίνης φανερώνεται από την ύπαρξη κορυφών περίπου στα 1.460 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης δ(C-H) λόγω της παρουσίας ομάδων P-CH₂ και στα 675cm⁻¹ εξαιτίας των δονήσεων τάσης ν(P-C). Τέλος οι κορυφές στα 2.890cm⁻¹ και 2.880cm⁻¹ που εμφανίζονται επιπλέον στα υλικά αυτά αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών ν(C-H) λόγω των μεθυλομάδων στα PNP μόρια¹⁷⁶.

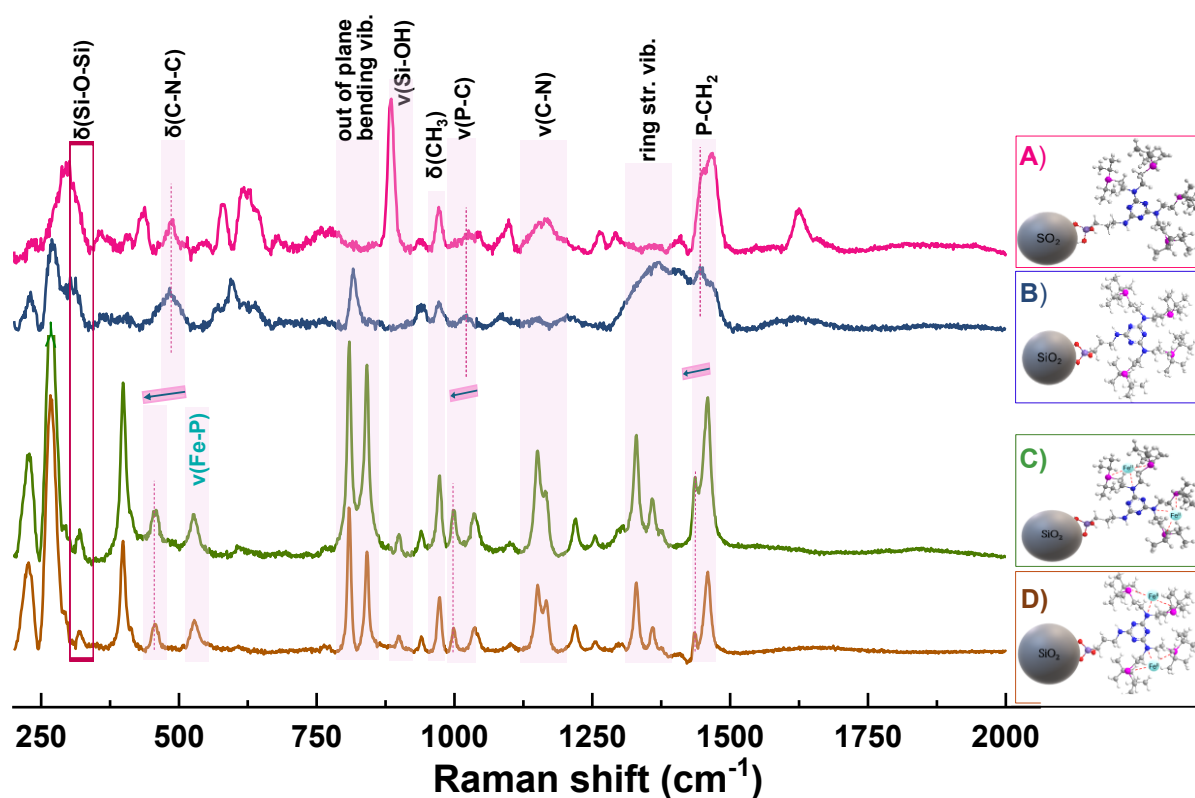


Σχήμα 10: Φάσματα FT-IR των υλικών A) $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$, B) $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$, C) $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}$, D) $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ και E) $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$

Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ως ένα ακόμη εργαλείο ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων των υβριδικών υλικών. Με μία πρώτη ματιά στα φάσματα του [Σχήμα 11] γίνονται φανερά οι δονήσεις που αφορούν το πυριτικό πλέγμα, καθώς και εκείνες που σχετίζονται με τον ετεροκυκλικό δακτύλιο της τριαζίνης. Πιο αναλυτικά, εντοπίζονται οι κορυφές στα 320 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta(\text{Si-O-Si})$. Η επιτυχής τροποποίηση της ανόργανης μήτρας με μόρια TCT γίνεται φανερά από τις κορυφές από τα 1310 cm^{-1} έως τα 1390 cm^{-1} λόγω δονήσεων τάσης του δακτυλίου της τριαζίνης και από εκείνες από τα 795 cm^{-1} έως τα 860 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δακτυλίου εκτός επιπέδου. Ακόμη οι κορυφές γύρω στα 1150 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δόνησης τάσης των δεσμών $\nu(\text{C-N})$. Η επιτυχής ακινητοποίηση των συμπλόκων $\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ αποδεικνύεται από την εμφάνιση κορυφής στα 527 cm^{-1} που υποδηλώνει την ύπαρξη δεσμού Fe-P . Οι διαφορές μεταξύ των υλικών HyM@PNP και $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$, εντοπίζονται κυρίως σε μετατοπίσεις ορισμένων κορυφών που σχετίζονται με την ένταξη του Fe. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές στα 485 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δόνηση κάμψης των δεσμών $\delta(\text{C-N-C})$ στα υλικά HyM@PNP ,

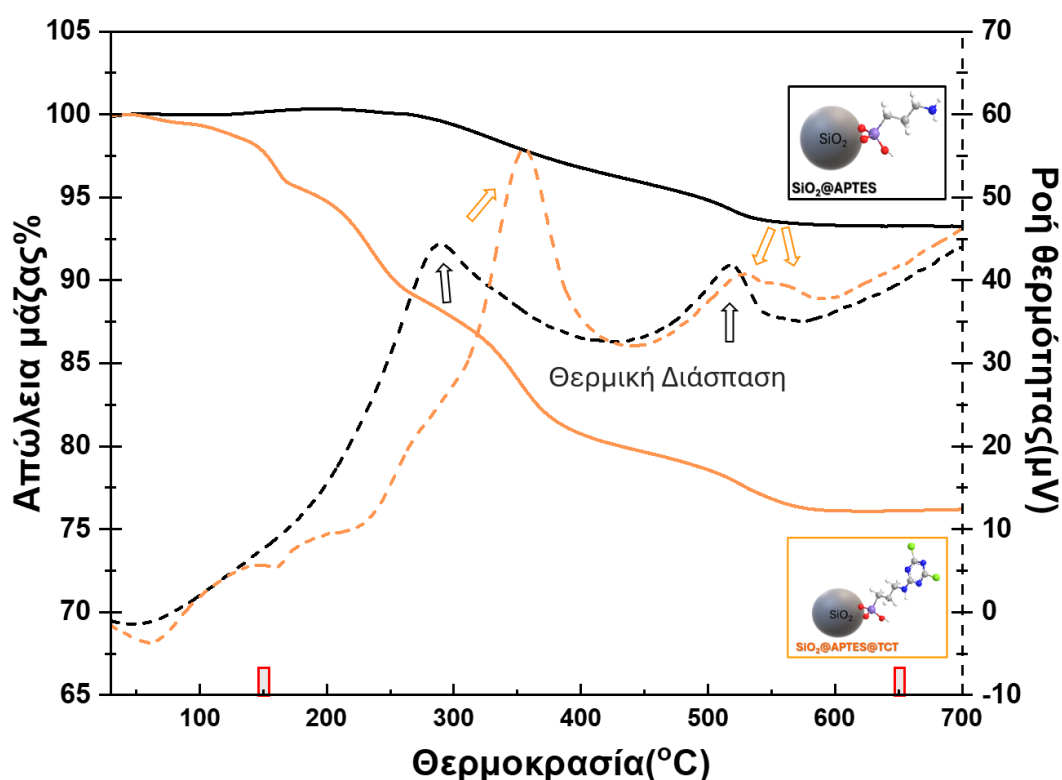
μετατοπίζονται στα 455 cm^{-1} συγκριτικά με εκείνα που περιέχουν Fe^{II} . Η ένταξη του μετάλλου με τον τρις-χηλικό υποκαταστάτη, φανερώνεται και από την μετατόπιση των κορυφών που αντιστοιχούν στην δόνηση τάσης των δεσμών $\nu(\text{P-C})$ από τα 1.020 cm^{-1} στα 995 cm^{-1} και από εκείνη των κορυφών, από τα 1.145 cm^{-1} στα 1.435 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών CH_2 των ομάδων P-CH_2 . Σε όλα τα υλικά είναι εμφανείς οι κορυφές εξαιτίας των δονήσεων κάμψης των ομάδων $\delta(\text{CH}_3)$ στα 970 cm^{-1} 176,179,180.



Σχήμα 11: Φάσματα Raman των υλικών A) $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}$, B) $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}$, C) $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ και D) $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$.

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA

Η θερμική ανάλυση των συντιθέμενων υλικών πραγματοποιήθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 25 °C - 700 °C, με ρυθμό 5 °C min⁻¹ σε οξειδωτικές συνθήκες. Στο [Σχήμα 12] απεικονίζονται τα θερμοδιαγράμματα των υβριδικών υλικών SiO₂@APTES και SiO₂@APTES@TCT. Αρχικά παρατηρείται μία ενδόθερμη καμπύλη γύρω στους 50 °C-60 °C που συνοδεύεται με μικρή απώλεια μάζας και αποδίδεται στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων διαλυτών. Όσον αφορά το υλικό SiO₂@APTES, διαπιστώνεται η καύση των οργανικών αμινο-προλυλ ομάδων από τις εξώθερμες καμπύλες με μέγιστα στους 290 °C και 515 °C. Η απώλεια μάζας από τους 150 °C-650 °C ήταν περίπου της τάξης του 7% που αντιστοιχεί σε 1,24mmol αμινο-προλυλ ομάδων ανά γραμμάριο υλικού. Στο επόμενο στάδιο εισαγωγής μορίων TCT παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 170 °C θερμική διάσπαση των οργανικών τμημάτων με την εμφάνιση διαδοχικών εξώθερμων καμπυλών και την σταδιακή ελάττωση της μάζας, λόγω της αποχώρησης οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη. Στην περίπτωση αυτή η απώλεια μάζας εξαιτίας των μορίων TCT άγγιξε περίπου το 24% κάτι το οποίο υποδηλώνει ποσοτικά 1,1mmol μονο-υποκατεστημένων μορίων TCT ανά γραμμάριο υλικού.

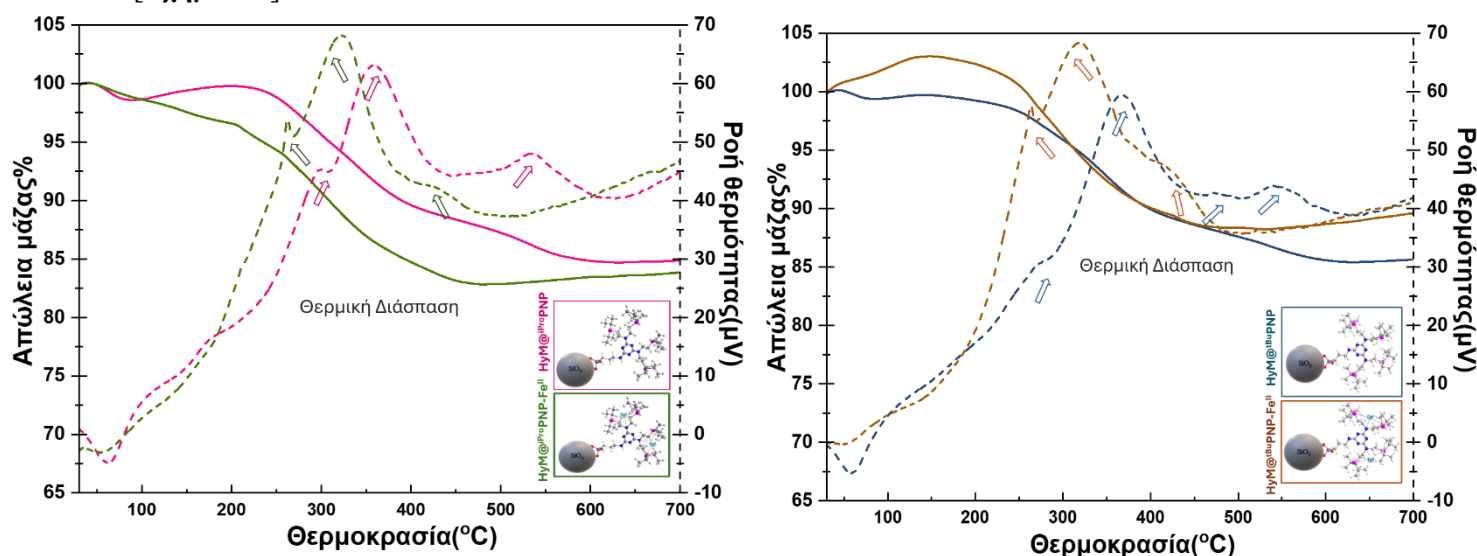


Σχήμα 12: Θερμοδιαγράμματα των υλικών SiO₂@APTES (μαύρη γραμμή), SiO₂@APTES@TCT (πορτοκαλί γραμμή) Ενιαία γραμμή : απώλεια μάζας (%), διακεκομμένη : ροή θερμότητας.

Μελετώντας τα υλικά HyM@ⁱProPNP και HyM@^tBuPNP, παρά την εισαγωγή επιπλέον οργανικού φορτίου, διαπιστώνεται ελάττωση της εκατοστιαίας ολικής απώλειας μάζας (14,7% και 14,2% αντίστοιχα). Κάτι τέτοιο υποδηλώνει τον σχηματισμό θερμικά σταθερού υπολείμματος κατά την οξείδωση που περιέχει ενώσεις φωσφόρου (πιθανά οξείδια) ή και δεσμούς με το πυριτικό πλέγμα. Αξίζει να σημειωθεί πως σε αυτήν την περίπτωση οι εξώθερμες καμπύλες αλλά και η απώλεια μάζας του υλικού σημειώνονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και πιο συγκεκριμένα άνω των 320°C. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους μηχανισμούς επιβράδυνσης καύσης εξαιτίας της παρουσίας ατόμων φωσφόρων σε ανάλογα υλικά¹⁸¹.

Στα θερμοδιαγράμματα η ακινητοποίηση των συμπλόκων PNP-Fe^{II} διακρίνεται από την καύση των οργανικών ομάδων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνες απουσία του μετάλλου στα αντίστοιχα υλικά. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μείωση του ποσοστού απώλειας μάζας των υλικών εξαιτίας του σχηματισμού σταθερών οξειδίων φωσφόρου που παρεμποδίζουν την πλήρη καύση των οργανικών τμημάτων¹⁸¹. Συγκρίνοντας τα HyM@ⁱProPNP και HyM@ⁱProPNP-Fe^{II} παρατηρείται πτώση των θερμοκρασιών διάσπασης με μέγιστα από τους 297 °C, 360 °C, 530 °C στους 260 °C, 322 °C και 425 °C αντίστοιχα. Στην περίπτωση των HyM@^tBuPNP και HyM@^tBuPNP-Fe^{II} παρατηρείται παρόμοια μεταβολή στη θερμοκρασία καύσης των οργανικών τμημάτων.

Τα θερμοδιαγράμματα των υλικών HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II} παρουσιάζονται στο [Σχήμα 13]



Σχήμα 13: Θερμοδιαγράμματα των υλικών: αριστερά HyM@ⁱProPNP (ροζ χρώμα), HyM@ⁱProPNP-Fe^{II} (πράσινο χρώμα) και δεξιά HyM@^tBuPNP (μπλε χρώμα), HyM@^tBuPNP-Fe^{II} (καφέ χρώμα). Ενιαία γραμμή : απώλεια μάζας (%), διακεκομμένη : ροή θερμότητας.

2.3.2 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των συστημάτων $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$

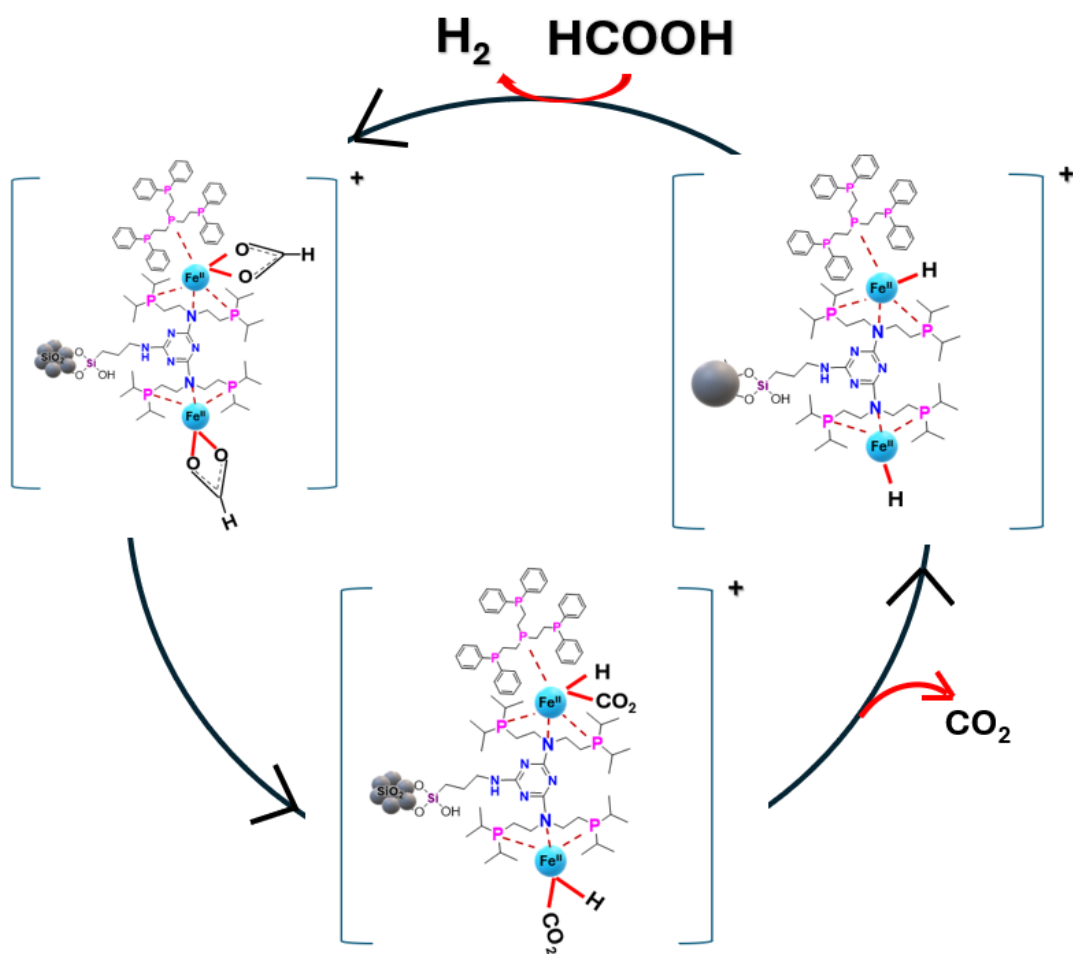
Στην παρούσα υποενότητα διερευνάται η απόδοση των υλικών $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$ και $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}$ στην αποδοτικότητα και τη σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος, υπό ελεγχόμενες, διαδοχικές προσθήκες PP_3 . Όσον αφορά τα συντιθέμενα υβριδικά υλικά, θεωρήθηκε πως κάθε υλικό περιέχει 2,2 mmol PNP μορίων ανά γραμμάριο υλικού (επιτυχής δι-υποκατάσταση) και η μοριακή αναλογία $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PNP}$ για τον σχηματισμό του καταλυτικού συμπλόκου καθορίστηκε $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PNP} : 1/1$. Μερικά από τα συμπεράσματα των διαγνωστικών πειραμάτων που αφορούσαν το υλικό $\text{HyM}^{\text{iPro}}\text{PNP}$, παρουσιάζονται στον [Σχήμα 6] Τονίζεται ότι το καταλυτικό σύστημα $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ σε μοριακή αναλογία 1/1/1 δεν είναι λειτουργικό.

Πίνακας 6: Πίνακας συνοπτικής απεικόνισης αποτελεσμάτων, διαγνωστικών πειραμάτων για την εύρεση των κατάλληλων μοριακών αναλογιών προς σχηματισμό δραστικών καταλυτικών συμπλόκων.

$\text{HyM}^{\text{iPro}}\text{PNP}$	Fe^{II}	PP_3	Παρατηρήσεις
2	1	1	Λειτουργικό σύστημα για μία προσθήκη PP_3 -Μέτρια απόδοση (4.4L σε 3h)
1	1	1	Λειτουργικό σύστημα-καλή απόδοση
2	2	2	Λειτουργικό σύστημα-καλή απόδοση
2	2	1	Μη αναγωγικές συνθήκες – Μη λειτουργικό σύστημα

Στόχο της μελέτης αποτελεί η διερεύνηση των ελεγχόμενων διαδοχικών προσθηκών του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 υπό συνεχή τροφοδοσία FA, όπως πραγματοποιήθηκε και στις περιπτώσεις των ομογενών καταλύσεων της υποενότητας 2.2.3, αλλά αυτή τη φορά σε ετερογενή συστήματα υβριδικών υλικών. Εξετάζεται συνεπώς η αποδοτικότητα και η λειτουργικότητα των συστημάτων, καθώς και οι μεταβολές στην σύσταση των υλικών μετά το πέρας των καταλύσεων.

Στην [Εικόνα 53] παριστάνεται γραφικά ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος αφυδρογόνωσης του FA, από το σύστημα $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Αντίστοιχος κύκλος προτείνεται και για το σύστημα $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$.

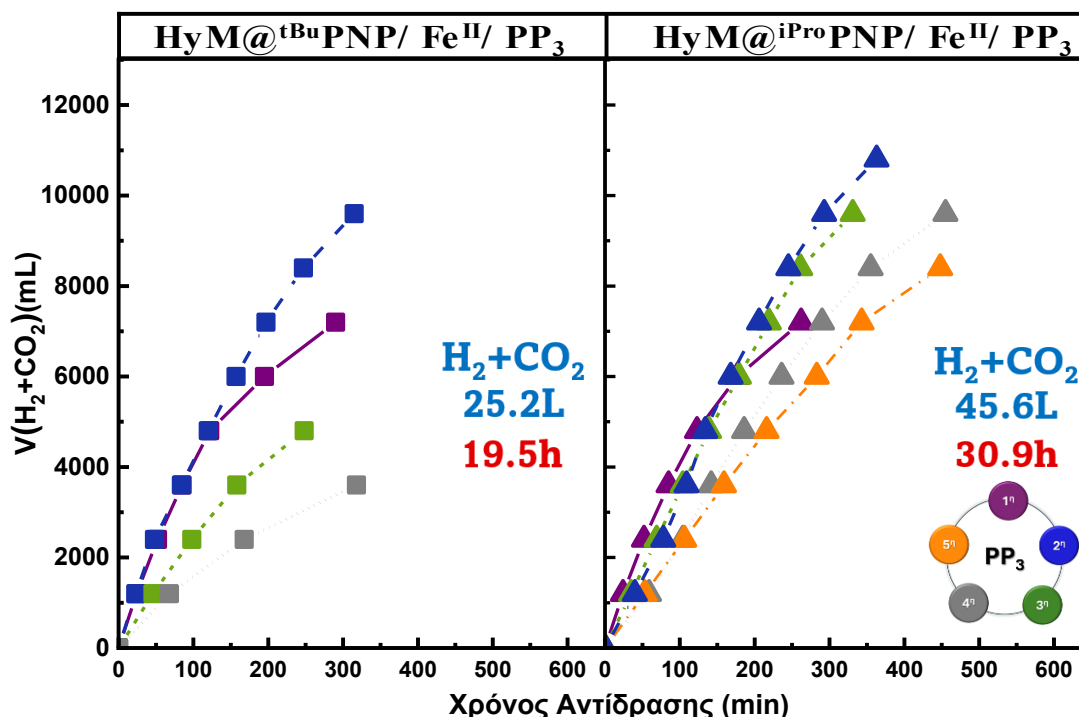


Εικόνα 53: Προτεινόμενος Καταλυτικός κύκλος του καταλυτικού συστήματος $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος σε διαλύτη PC. Το εικονιζόμενο δραστικό σύμπλοκο είναι υποθετικό και δεν στηρίζεται σε θεωρητικές μελέτες.

Πραγματοποιήθηκαν δύο καταλυτικές αντιδράσεις αφυδρογόνωσης του FA από τα συστήματα $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ σε μοριακή αναλογία 1/1/1. Το πειραματικό πρωτόκολλο περιλαμβάνει την διασπορά (7,5 μmol) 3,5mg HyM@PNP υλικών στο υπό ανάδευση μείγμα 7 mL PC/FA (5:2 v/v) στους 85°C. Στην συνέχεια πραγματοποιείται η προσθήκη 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με σκοπό την συμπλοκοποίηση του μετάλλου από τα άτομα δότες (P,N) των PNP υποκαταστατών. Η παραγωγή αερίων ξεκινά με την προσθήκη 7,5 μmol (5,2mg) του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 . Κατά την εξέλιξη της αντίδρασης και έπειτα από παρατήρηση μείωσης της αποδοτικότητας του συστήματος, πραγματοποιούνταν προσθήκες στοιχειομετρικής ποσότητας PP_3 , με στόχο την ανάκτηση της καταλυτικής δραστηριότητας. Με την έκλυση 1.200mL αερίων, τότε πραγματοποιούνταν προσθήκη 1mL FA.

Στο [Σχήμα 14] παριστάνονται οι καμπύλες παραγωγής των αερίων προϊόντων κατά την πορεία της αντίδρασης. Από αυτές γίνεται εμφανής η διαφορετική απόδοση και καταλυτική συμπεριφορά που εμφανίζουν τα δύο συστήματα. Με τη χρήση του υλικού $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}$ πραγματοποιήθηκαν μόλις τέσσερις προσθήκες PP_3 με συνολική παραγωγή 26,4L αερίων σε 19,6 ώρες, μέχρι το σύστημα να χάσει εντελώς την δραστηριότητα του. Αντίθετα με την εφαρμογή του $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$ παρήχθησαν 49,2L αερίων σε 35,3 ώρες με την προσθήκη συνολικά πέντε ισοδύναμων PP_3 . Η ενισχυμένη καταλυτική απόδοση με την ακινητοποίηση

του $i\text{ProPNP}$ υποκαταστάτη στο υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}$ αποτυπώνεται και από την τιμή TON, αφού στην προκειμένη περίπτωση αγγίζει τις 134.124, έναντι των 71.969 που επιτυγχάνονται με τον $t\text{BuPNP}$ υποκαταστάτη.



Σχήμα 14: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση του FA για τα συστήματα $\text{HyM}@i\text{ProPNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@t\text{BuPNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ υπό διαδοχικές προσθήκες PP_3 και συνεχή τροφοδοσία FA. Συνθήκες κατάλυσης : 7,5 μmol $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7,5 μmol $\text{HyM}@i\text{ProPNP}$ ή $\text{HyM}@t\text{BuPNP}$, 7,5 μmol PP_3 σε 5mL PC και αρχική προσθήκη 2mL FA, στους 85°C.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με εκείνα του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, διαπιστώνεται η ενισχυμένη απόδοση του $\text{HyM}@i\text{ProPNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ κατά τις δύο πρώτες προσθήκες PP_3 . Σε γενικές γραμμές ο αρχικός ρυθμός παραγωγής αερίων για κάθε προσθήκη PP_3 είναι μεγαλύτερος παρουσία του $\text{HyM}@i\text{ProPNP}$ έναντι του $\text{HyM}@t\text{BuPNP}$, με το τελευταίο να παράγει εμφανώς μικρότερη ποσότητα προϊόντων και να εμφανίζει μειωμένη αντοχή κατά την διαδοχική προσθήκη του φωσφινικού υποκαταστάτη και υπό συνεχή τροφοδοσία FA. Και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται υψηλό ποσοστό μετατροπής του μυρμηκικού οξέος της τάξης του 91,1% για το σύστημα $\text{HyM}@i\text{ProPNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και 88% για το $\text{HyM}@t\text{BuPNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Στον [Πίνακας 7] παρουσιάζεται αναλυτικά η συμπεριφορά των δύο διαφορετικών ετερογενών συστημάτων.

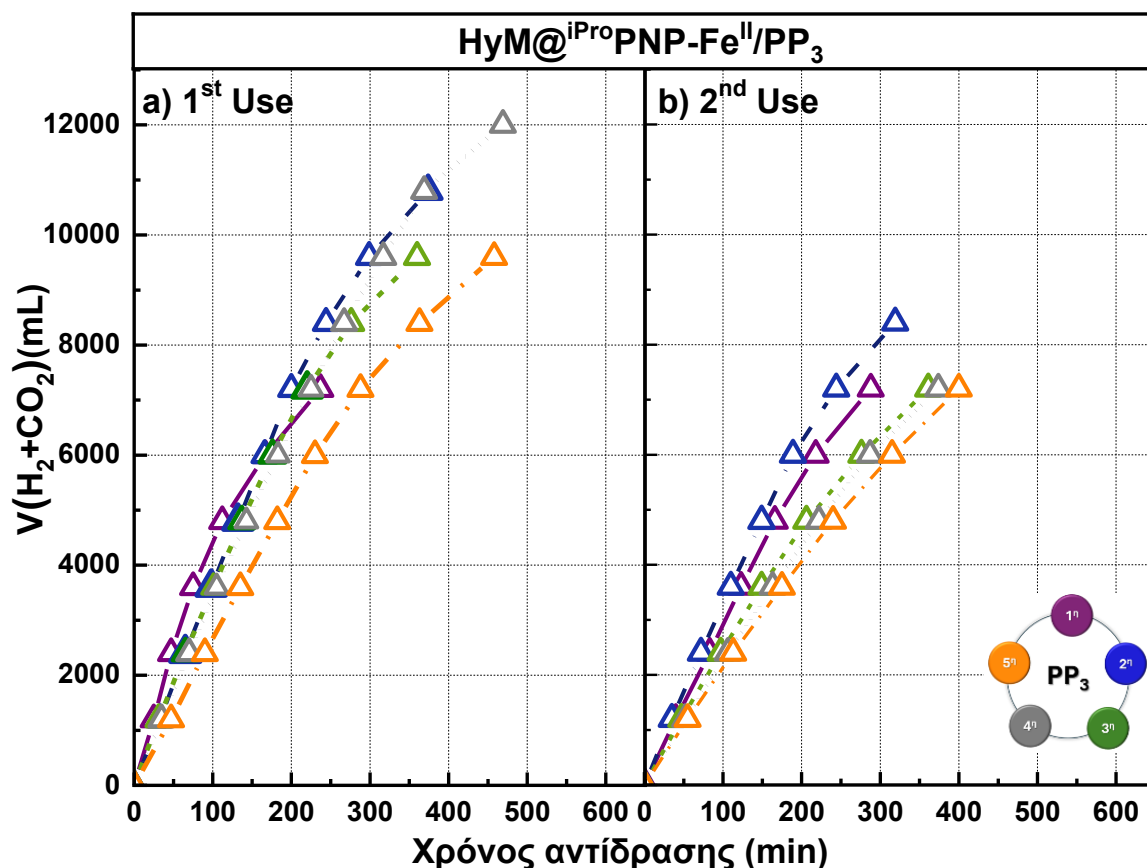
Πίνακας 7: Απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το σύστημα $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ *Τιμές που αφορούν τον συνολικό τμήμα των καμπύλων αντίδρασης .

$\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP}$ $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$	Αρχικός ρυθμός Παραγωγής Αερίων (ml/min)	Όγκος Παραγόμενων Αερίων (ml)	TONs*	Όγκος FA (mL)
1^η Προσθήκη PP_3	35,5 38,8	7.200 7.200	19.628 19.628	7 7
2^η Προσθήκη PP_3	42,4 36,0	9.600 10.800	26.171 29.442	10 11
3^η Προσθήκη PP_3	22,7 32,0	4.800 9.600	13.085 26.171	5 9
4^η Προσθήκη PP_3	14,1 26,2	3.600 9.600	9.814 26.171	3 9
5^η Προσθήκη PP_3	- 21,2	- 8.400	- 22.899	- 8
Συνολικά	-	25.200mL 45.600mL	68.698 124.309	25 44

2.3.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των συστημάτων $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$

Πραγματοποιήθηκαν καταλυτικές αντιδράσεις αφυδρογόνωσης του FA από τα συστήματα $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ σε μοριακή αναλογία 1/1/1. Το πειραματικό πρωτόκολλο περιλαμβάνει την διασπορά 7,5 μmol (6,1 mg) $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ (6.83 % κ.β. Fe) υλικών στο υπό ανάδευση μείγμα 7 mL PC/FA (5:2 v/v) στους 85°C. Η αντίδραση ξεκινά με την προσθήκη 7,5 μmol του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 . Η καταλυτική πορεία και στα δύο συστήματα συνεχίστηκε με τις ίδιες παρεμβάσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Τα δύο καταλυτικά συστήματα $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, αποδείχθηκαν λειτουργικά κάτι που επιβεβαιώνει την επιτυχή ακινητοποίηση του μοριακού συμπλόκου στην επιφάνεια των υβριδικών υλικών $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}$, δεδομένου ότι δεν απαιτήθηκε εκ νέου προσθήκη μετάλλου. Και τα δύο υλικά παρουσίασαν δυνατότητα ανακύκλωσης με το $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ να έχει πολύ καλή απόδοση και κατά την δεύτερη χρήση όπως φαίνεται και στο [Σχήμα 15].



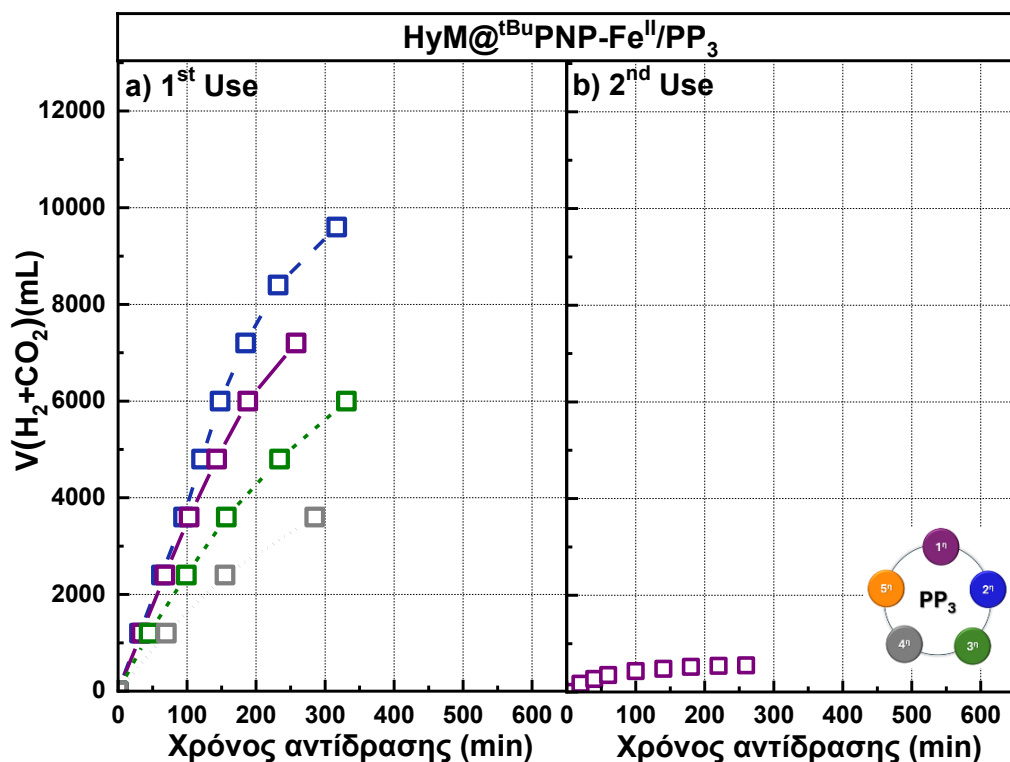
Σχήμα 15: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση του FA για το σύστημα $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ υπό διαδοχικές προσθήκες PP_3 και συνεχή τροφοδοσία FA. α): πρώτη χρήση, β): δεύτερη χρήση. Συνθήκες κατάλυσης : 7,5 μmol $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ ή $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$, 7,5 μmol PP_3 σε 5mL PC και αρχική προσθήκη 2mL FA, στους 85°C.

Κατά την πρώτη χρήση του $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ παρατηρείται συνολική παραγωγή 49,2L αερίων προϊόντων σε χρονικό διάστημα 31,7 ωρών και $\text{TON} = 134.124$ για πέντε διαδοχικές προσθήκες του φωσφινικού υποκαταστάτη υπό την συνεχή τροφοδοσία FA. Αξιοσημείωτη είναι η ανθεκτικότητα που επέδειξε το σύστημα αυτό, μιας και κατά την επαναχρησιμοποίηση του η καταλυτική αντίδραση διήρκησε 29,3 ώρες παράγοντας συνολικά 37,2L αερίων με $\text{TON} = 101.411$. Στον [Πίνακας 8], αναγράφονται αναλυτικά οι τιμές για τον αρχικό ρυθμό παραγωγής αερίων, την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων και την τιμή TON που αντιστοιχεί για κάθε προσθήκη PP_3 κατά τις δύο χρήσεις του καταλυτικού υλικού $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$.

Πίνακας 8: Απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το σύστημα $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. *Τιμές που αφορούν το συνολικό εύρος των καμπύλων αντίδρασης.

2 ^η χρήση 1 ^η χρήση	Αρχικός ρυθμός Παραγωγής Αερίων (ml/min)	Όγκος Παραγόμενων Αερίων (ml)	TONs*	Όγκος FA (mL)
1 ^η Προσθήκη PP_3	27,8 43,3	7.200 7.200	19.628 19.628	7 7
2 ^η Προσθήκη PP_3	31,7 36,0	8.400 10.800	22.899 29.442	9 11
3 ^η Προσθήκη PP_3	21,9 33,3	7.200 9.600	19.628 26.171	7 10
4 ^η Προσθήκη PP_3	21,0 31,5	7.200 12.000	19.628 32.713	7 11
5 ^η Προσθήκη PP_3	19,1 25,4	7.200 9.600	19.628 26.170	7 9
Συνολικά	-	37.2L 49. 2L	101.411 134.124	37 48

Χαμηλότερη εμφανίζεται να είναι η απόδοση του συστήματος $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, με συνολική παραγωγή αερίων στα 26,4L σε χρονικό διάστημα 19,8 ωρών και $\text{TON} = 71.969$. Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν μόνο τέσσερις προσθήκες PP_3 , που χαρακτηρίζονται συγκριτικά από χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής αερίων και μικρότερο συνολικό όγκο. Σε αυτή την περίπτωση η επαναχρησιμοποίηση του υλικού δεν ήταν ιδιαίτερα αποδοτική μιας και παρήχθησαν μόλις 550mL αερίων σε διάστημα 4,3 ωρών. Στο [Σχήμα 16] παριστάνονται οι καμπύλες αερίων για τις δύο χρήσεις του υλικού $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$.



Σχήμα 16: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση του FA από το σύστημα $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ υπό διαδοχικές προσθήκες PP_3 και συνεχή τροφοδοσία FA. α): πρώτη χρήση, β): δεύτερη χρήση. Συνθήκες κατάλυσης : $7,5\mu\text{mol HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ ή $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$, $7,5\mu\text{mol PP}_3$ σε 5mL PC και αρχική προσθήκη 2mL FA , στους 85°C .

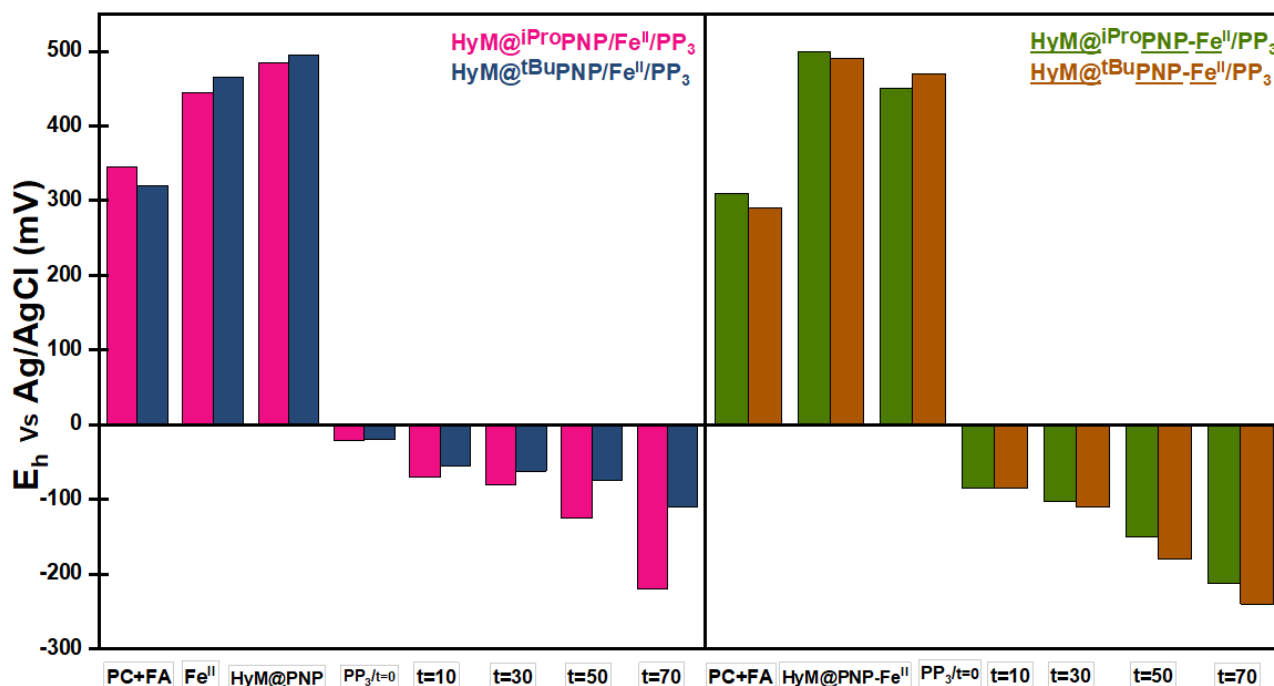
Το ποσοστό μετατροπής του μυρμηκικού οξέος είναι $88,0\%$ για το υλικό $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$, έναντι του $89,2\%$ για το υλικό $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Στον [Πίνακας 9] παρουσιάζονται τα στοιχεία που περιγράφουν την δραστηριότητα του $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ κατά την πρώτη χρήση του υλικού.

Πίνακας 9: Απόδοση της καταλυτικής αφυδρογόνωσης φορμικού οξέος από το σύστημα $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. *Τιμές που αφορούν το συνολικό εύρος των καμπύλων αντίδρασης

$\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ 1 ^η χρήση	Αρχικός ρυθμός Παραγωγής Αερίων (ml/min)	Όγκος Παραγόμενων Αερίων (ml)	TONs *	Όγκος FA (mL)
1 ^η Προσθήκη PP_3	32,1	7.200	19.628	7
2 ^η Προσθήκη PP_3	39,6	9.600	26.171	10
3 ^η Προσθήκη PP_3	20,5	6.000	16.357	6
4 ^η Προσθήκη PP_3	15,4	3.600	9.814	3
Σύνολο	-	26.4L	71.969	26

2.3.4 Μελέτη του δυναμικού διαλύματος (Eh) στα καταλυτικά συστήματα HyM@PNP/Fe^{II}/PP₃ και HyM@PNP-Fe^{II}/PP₃

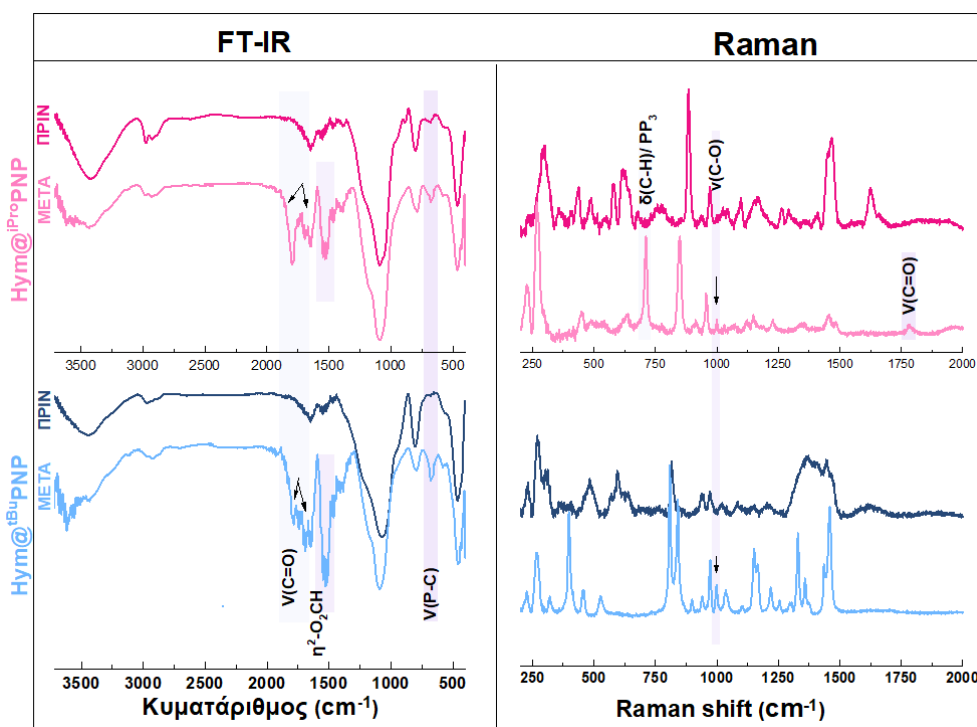
Στα συστήματα HyM@PNP/Fe^{II}/PP₃ και HyM@PNP-Fe^{II}/PP₃ πραγματοποιήθηκε μελέτη μέτρησης του δυναμικού διαλύματος Eh Vs Ag/AgCl κατά την πρώτη προσθήκη PP₃ και την κατανάλωση 2mL FA. Στο [Σχήμα 17] φαίνονται οι τιμές του δυναμικού για τα πρώτα 50 λεπτά της κατάλυσης. Σε όλες τις περιπτώσεις το υπόστρωμα και ο διαλύτης της αντίδρασης (FA+PC) προσδίδουν στα συστήματα θετικές τιμές δυναμικού, οι οποίες αυξάνονται περισσότερο με την προσθήκη του μετάλλου είτε αυτή γίνεται *in situ*, είτε είναι ενταγμένο στο συντιθέμενο υλικό. Φαίνεται πως τα υβριδικά υλικά τριαζίνης παρά την ύπαρξη πλήθους ατόμων αζώτου στο δακτύλιο των μορίων, δεν συνεισφέρουν στην μείωση του δυναμικού της αντίδρασης, κάτι που αποτελεί ζητούμενο για την παρούσα κατάλυση. Το σύστημα γίνεται αναγωγικό με την προσθήκη του φωσφινικού υποκαταστάτη PP₃, κάτι το οποίο υποδηλώνει τον σχηματισμό ενεργών καταλυτικών συμπλόκων και την έναρξη της κατάλυσης. Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις κατά την μέτρηση του παραγόμενου όγκου αερίων. Προηγούμενες εργασίες μας ανέδειξαν ότι στα υπό μελέτη συστήματα οι αρνητικές τιμές δυναμικού είναι ενδεικτικές της επιτυχούς καταλυτικής πορείας¹⁸².



Σχήμα 17: Μελέτη του δυναμικού διαλύματος Eh Vs Ag/AgCl για τα συστήματα HyM@iPrPNP/Fe^{II}/PP₃ και HyM@tBuPNP/Fe^{II}/PP₃ στις καθορισμένες καταλυτικές συνθήκες.

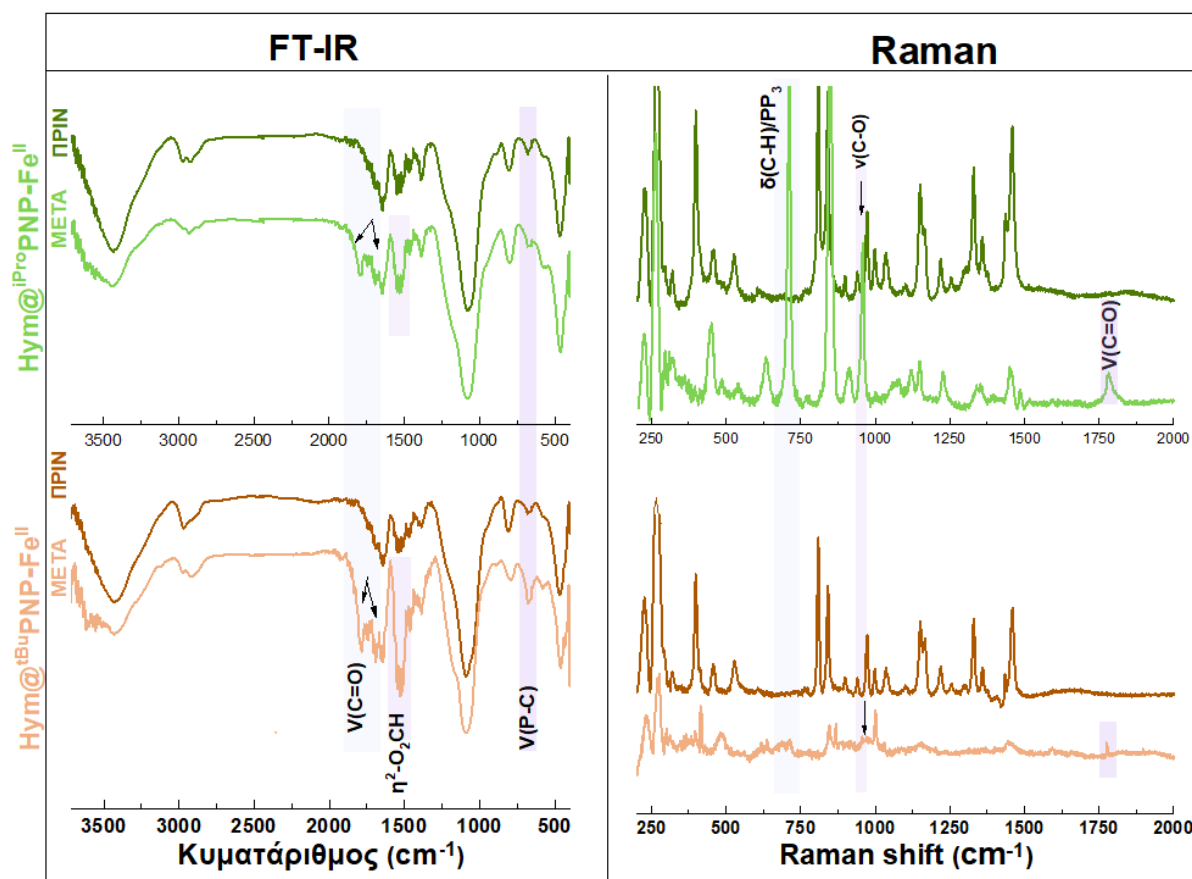
2.3.5 Φασματοσκοπική μελέτη των ανακτημένων υβριδικών υλικών HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II} μετά την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων

Μετά την ολοκλήρωση των καταλύσεων το μείγμα της αντίδρασης φυγοκεντρήθηκε, με σκοπό την απομόνωση του στερεού υλικού. Για λόγους σύγκρισης αλλά και διερεύνησης του ρόλου του δακτυλίου της τριαζίνης στο σύστημα της κατάλυσης, έγινε φασματοσκοπική μελέτη των υλικών HyM@ⁱProPNP, HyM@^tBuPNP και HyM@ⁱProPNP-Fe^{II}, HyM@^tBuPNP-Fe^{II} μετά το τέλος των αντιδράσεων. Στο [Σχήμα 18] και [Σχήμα 19] παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR και Raman των υβριδικών υλικών. Σε όλα τα φάσματα FT-IR παρατηρείται η εμφάνιση νέων κορυφών περίπου στα 1790 cm⁻¹ και 1695 cm⁻¹ οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις τάσης δεσμών ν(C=O) λόγω ένταξης του μυρμηκικού οξέος με το μεταλλικό κέντρο που είναι ακινητοποιημένο πάνω στο υβριδικό υλικό, έτσι είναι χαρακτηριστική και στα τέσσερα υλικά η κορυφή που αποδίδεται στην χηλική ένταξη του ανιόντος (η²-O₂CH) στο άτομο του Fe^{II}. Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποδεικνύουν πως τόσο κατά την χρήση των υλικών HyM@PNP όσο και των HyM@PNP-Fe^{II}, η κατάλυση παραμένει ετερογενής έπειτα και από αρκετές διαδοχικές προσθήκες PP₃. Σε αντίθετη περίπτωση (απουσία μεταλλικού κέντρου από την επιφάνεια του υλικού) δεν θα μπορούσαν να είναι ορατές οι παραπάνω κορυφές. Μεγαλύτερης ένταξης φαίνεται να είναι και η κορυφή που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των δεσμών ν(P-C), κάτι που υποδηλώνει την παρουσία του φωσφινικού υποκαταστάτη PP₃, λόγω ένταξης του τελευταίου σε μεταλλικά κέντρα Fe^{II} πιστοποιώντας ότι τα ενεργά καταλυτικά είδη είναι τα συστήματα double ligand HyM@PNP-Fe^{II}/PP₃.



Σχήμα 18: Φάσματα FT-IR και Raman των υλικών HyM@ⁱProPNP και HyM@^tBuPNP πριν και μετά την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA.

Μελετώντας τα φάσματα Raman, σε όλες τις περιπτώσεις υλικών, η κορυφή λίγο χαμηλότερα από τα 1.000 cm^{-1} υποδεικνύει την αλληλεπίδραση του οξέος με την επιφάνεια τους και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$. Στα υλικά $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$ εμφανής είναι και η κορυφή στα 1780 cm^{-1} λόγω της δόνησης τάσης του δεσμού $\nu(\text{C=O})$. Μετά την κατάλυση, και μέσω της φασματοσκοπίας Raman, υποδεικνύεται η παρουσία του υποκαταστάτη PP_3 , εξαιτίας της κορυφής γύρω στα 710 cm^{-1} που αποδίδεται στην ομάδα P-Ph και συγκεκριμένα σε δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου των δεσμών C-H των φαινολικών δακτυλίων^{119,121,123,176}.

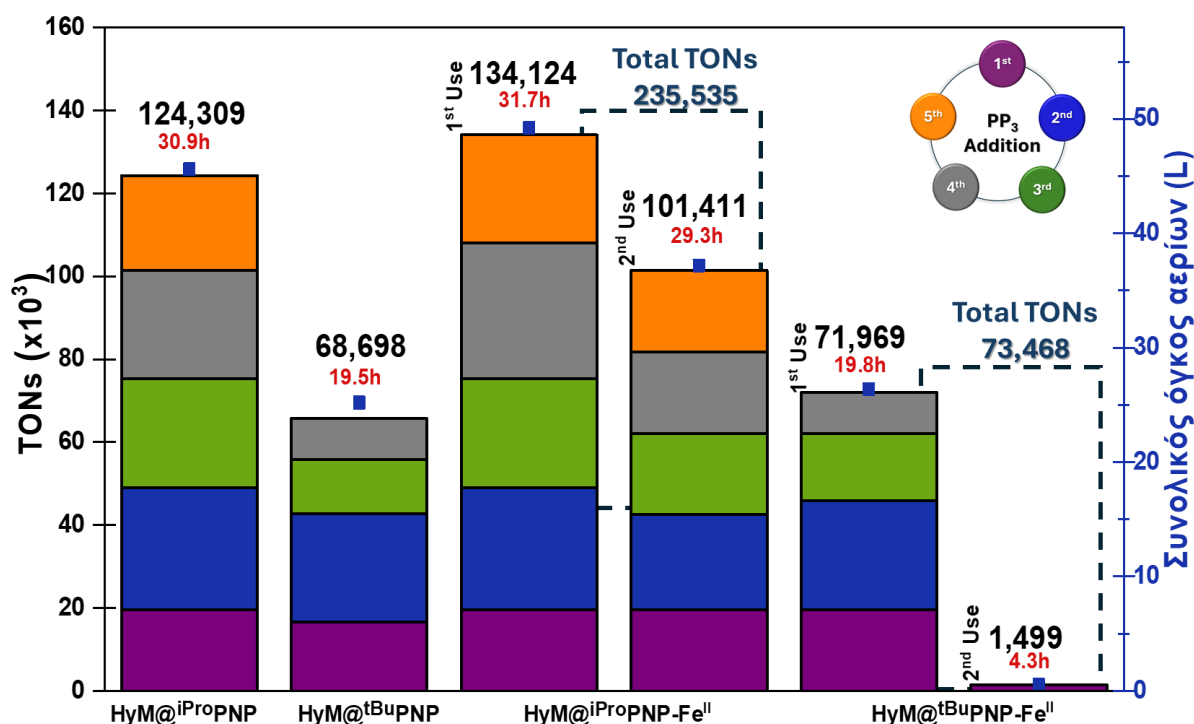


Σχήμα 19: Φάσματα FT-IR και Raman των υλικών $\text{HyM@iPrPNP-Fe}^{\text{II}}$ και $\text{HyM@tBuPNP-Fe}^{\text{II}}$ πριν και μετά την καταλυτική αφυδρογόνωση του FA.

Είναι προφανές, πως μετά και από περίπου 35 περίπου ώρες λειτουργίας, όπως στην περίπτωση του $\text{HyM@iPrPNP/Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και υπό συνεχή τροφοδοσία FA, η ανόργανη μήτρα των υλικών παραμένει αμετάβλητη με παρούσες τις χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στο πυριτικό πλέγμα, ενώ τα PNP μόρια είναι ικανά να συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα Fe^{II} συμβάλλοντας στον σχηματισμό δραστικών καταλυτικών συμπλόκων, προάγοντας με αυτόν τον τρόπο την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος.

2.3.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

Στην παρούσα υποενότητα της διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η σύνθεση νέων υβριδικών υλικών πυριτίας, χρησιμοποιώντας το πολυλειτουργικό μόριο της συμμετρικής τριγλωρο-τριαζίνης. Δεδομένου ότι ο στόχος ήταν η δημιουργία ετερογενών καταλυτών για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, ακολουθήθηκαν δύο συμπληρωματικές συνθετικές στρατηγικές με σκοπό την τελική εφαρμογή double ligand καταλυτών σιδήρου. Έτσι σε μία πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των υλικών HyM@PNP, ακινητοποιώντας τους PNP υποκαταστάτες στην τροποποιημένη με τριαζίνη πυριτία μέσω της τεχνικής grafting. Δεδομένης της επιτυχούς υποκατάστασης, και ύστερα από βιβλιογραφική έρευνα προχωρήσαμε στην ομοιοπολική πρόσδεση των μοριακών συμπλόκων $\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ στο υλικό $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$ που οδήγησε στον σχηματισμό των $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$ υλικών. Τα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα διατηρούν τον ετερογενή τους χαρακτήρα, παρά τις διαδοχικές προσθήκες PP_3 . Το μεταλλικό κέντρο σιδήρου παραμένει αγκυρωμένο στην επιφάνεια της τροποποιημένης μήτρας, κάτι που επιβεβαιώνεται από τα φάσματα FT-IR και Raman των υλικών μετά το πέρας των αντιδράσεων καθώς και από τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των υλικών $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ και $\text{HyM@}^{\text{tBu}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$.



Σχήμα 20: Διαγραμματική παρουσίαση της απόδοσης των συστημάτων HyM@PNP και HyM@PNP-Fe^{II} με βάση τις τιμές TONs για κάθε προσθήκη PP_3 .

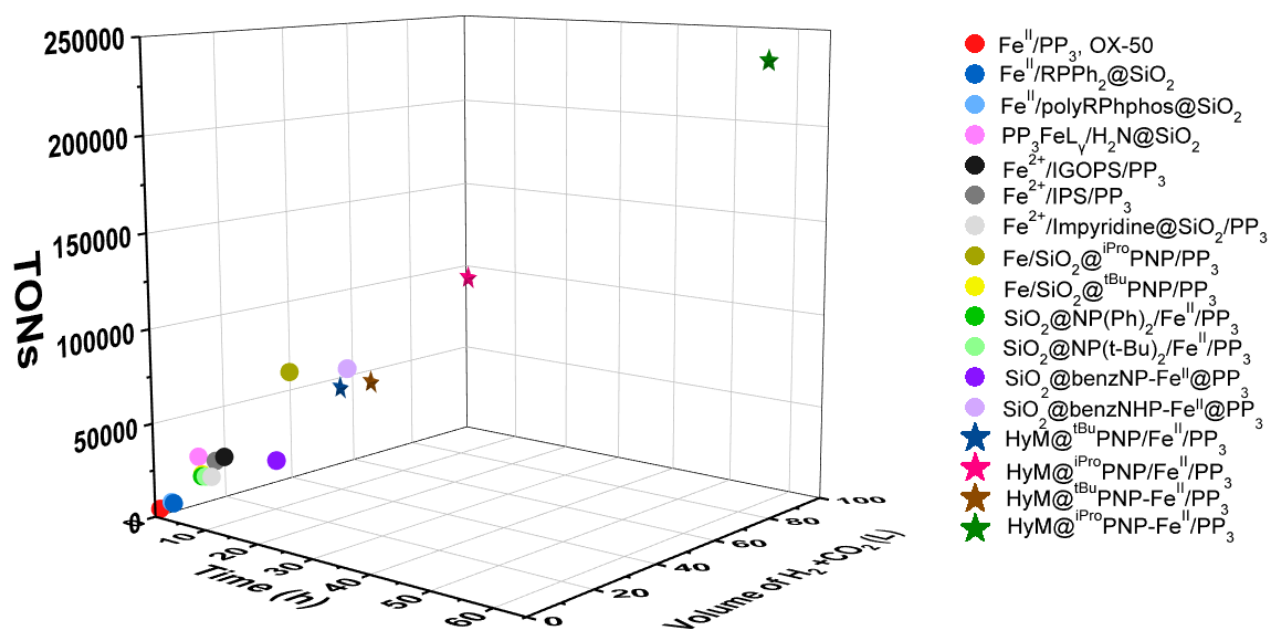
Στην περίπτωση των υλικών $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}$ και $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}$ δεν πραγματοποιείται ανακύκλωση των υλικών. Για λόγους διερεύνησης έγινε απομόνωση του υπερκείμενου διαλύματος του μείγματος της αντίδρασης και έλεγχος της ενδεχόμενης δραστηριότητάς του. Αποδείχθηκε πως δεν είναι δυνατή η αφυδρογόνωση του οξέος κάτι που σημαίνει πως το ποσοστό ελεύθερων ιόντων Fe^{II} στο διάλυμα είναι μικρό και για την λειτουργικότητα του συστήματος δεν ευθύνεται ένα πιθανό ομογενές μοριακό σύμπλοκο $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$. Τα συστήματα $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ διακρίνονται για την ανθεκτικότητά τους και αν και χωρίς δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη, λόγω της μικρής ποσότητας που χρησιμοποιούμε, δίνουν μεγάλους αριθμούς TONs, υπό συνεχή λειτουργία. Όπως είναι αναμενόμενο μετά από μετατροπή μεγάλης ποσότητας οξέος απενεργοποιείται η καταλυτική δραστηριότητα τους και τα υλικά δεν είναι πλέον λειτουργικά.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα διακρίνεται η υπεροχή του καταλυτικού συστήματος $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}$, καθώς με μόλις δύο χρήσεις και συνολική λειτουργία 61 ωρών ο αριθμός TON έφτασε τις 235.535 με συνολικό όγκο αερίων 86,4L. Μία εξαιρετικά υψηλή απόδοση ετερογενούς καταλύτη με εφαρμογή ενός μη ευγενούς μετάλλου. Στην δραστηριότητα ακολουθεί το σύστημα $\text{HyM}@^{\text{tBu}}\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}$ με συνολικά $\text{TON}= 73.468$ [Σχήμα 20]. Αποδεικνύεται λοιπόν πως η στρατηγική ακινητοποίησης των μεταλλικών συμπλόκων $\text{PNP}-\text{Fe}^{\text{II}}$ στην επιφάνεια των υβριδικών υλικών, είναι άκρως αποτελεσματική για την δημιουργία αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έρχονται σε συμφωνία με την διαπίστωση της αυξημένης δραστηριότητας του $^{\text{iPro}}\text{PNP}$ υποκαταστάτη στο παρόν καταλυτικό σύστημα έναντι του $^{\text{tBu}}\text{PNP}$, όπως αυτή σημειώθηκε και από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας το 2024 (Theodorakopoulos et al.¹²¹). Οι υπό μελέτη καταλύτες ανεξάρτητα από τον τρόπο σύνθεσης τους παρουσίασαν βελτιωμένη απόδοση έναντι τόσων των ομογενών συστημάτων $\text{Fe}/^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{PP}_3$ ($\text{TON}=22.135$) και $\text{Fe}/^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{PP}_3$ ($\text{TON}=23.907$) όσο και των ετερογενών $\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{\text{iPro}}\text{PNP}/\text{PP}_3$ ($\text{TON}= 74.451$) και $\text{Fe}/\text{SiO}_2@^{\text{tBu}}\text{PNP}/\text{PP}_3$ ($\text{TON}= 21.427$). Η ενίσχυση στη δραστηριότητα τους οφείλεται σε δύο βασικές συνιστώσες. Η μία αποτελεί η δημιουργία σταθερών-ανθεκτικών υβριδικών υλικών με τη χρήση μορίων τριαζίνης ως συνδέτες της ανόργανης μήτρας και των PNP υποκαταστατών και η δεύτερη η επιτυχημένη εφαρμογή της ελεγχόμενης προσθήκης του φωσφινικού υποκαταστάτη PP_3 , που όπως αποδείχθηκε και από την μελέτη του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ (ενότητα 2.1), η τροφοδοσία του συστήματος με αυτή είναι καθοριστική για τη μακροχρόνια λειτουργικότητα του.

Για την αξιολόγηση της απόδοσης των συστημάτων σιδήρου της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε σύγκριση με αναφερόμενους στην βιβλιογραφία ετερογενείς καταλύτες σιδήρου^{117–123}. Η ανάλυση του τρισδιάστατου διαγράμματος [Σχήμα 21] αναδεικνύει τη στενή συσχέτιση μεταξύ της δομής των υλικών και της λειτουργικής τους σταθερότητας. Σε σχέση με τα ήδη γνωστά συστήματα οι καταλύτες που αναπτύχθηκαν (εμφανίζονται ως αστέρια) παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές TONs και μεγαλύτερη συνολική παραγωγή αερίων. Η ανώτερη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στη σταθερή μήτρα πυριτίας-τριαζίνης, η οποία σταθεροποιεί τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, καθώς και στις ελεγχόμενες προσθήκες PP_3 που διατηρούν την παρουσία των ενεργών ειδών. Συνολικά, τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι

ο συνδυασμός στοχευμένης συνθετικής στρατηγικής και βελτιστοποιημένων συνθηκών λειτουργίας αποτελούν καθοριστικό παράγοντα ενίσχυσης της αποδοτικότητας ετερογενών καταλυτικών συστημάτων.



Σχήμα 21: Τρισδιάστατη σύγκριση βιβλιογραφικά αναφερόμενων ετερογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων σιδήρου υποστηριγμένων σε πυριτία για την αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος. Το διάγραμμα παρουσιάζει συστήματα της βιβλιογραφίας μαζί με τους συντιθέμενους στην διπλωματική εργασία καταλύτες $\text{HyM}@\text{PNP}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και $\text{HyM}@\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$, επιτρέποντας την άμεση αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηριότητας (TONs), του παραγόμενου όγκου αερίων και της λειτουργικής ανθεκτικότητας.

2.4 Νανοσωματίδια Pd^0 υποστηριζόμενα σε υβριδικά υλικά πυριτίας τροποποιημένα με 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη για την αφυδρογόνωση μείγματος SF/FA σε υδατικά συστήματα

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της πιθανής αξιοποίησης του φορμικού οξέος ως φορέα υδρογόνου σε κυψελίδες καυσίμων, πραγματοποιήθηκαν σπουδαίες μελέτες τόσο στο πεδίο των ομογενών όσο και των ετερογενών καταλυτών¹⁸³. Αν και οι ομογενείς καταλύτες είναι αποδοτικότεροι, στερούνται της ικανότητας επαναχρησιμοποίησης. Για τον λόγο αυτό οι έρευνες έχουν στραφεί στην σύνθεση ετερογενών καταλυτικών συστημάτων που μπορούν να προάγουν την αποδοτική παραγωγή υδρογόνου μέσω της αφυδρογόνωσης του FA¹⁸⁴. Τα υποστηριζόμενα νανοσωματίδια (supported NPs) αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία ετερογενών υλικών με εκτεταμένες εφαρμογές στο πεδίο αυτό. Η χρήση τους ως καταλυτών έχει γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των ρυθμιζόμενων καταλυτικών τους ιδιοτήτων, της χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης και της δυνατότητας ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδίδονται στο μικρό μέγεθος, την ομοιόμορφη κατανομή τους στον φορέα και τον υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο. Επιπλέον, η δραστηριότητα, η εκλεκτικότητα και η σταθερότητά τους μπορούν να ελεγχθούν μέσω της προσαρμογής της φύσης, του μεγέθους και της επιφανειακής σύστασης του υλικού υποστήριξης¹⁸⁵.

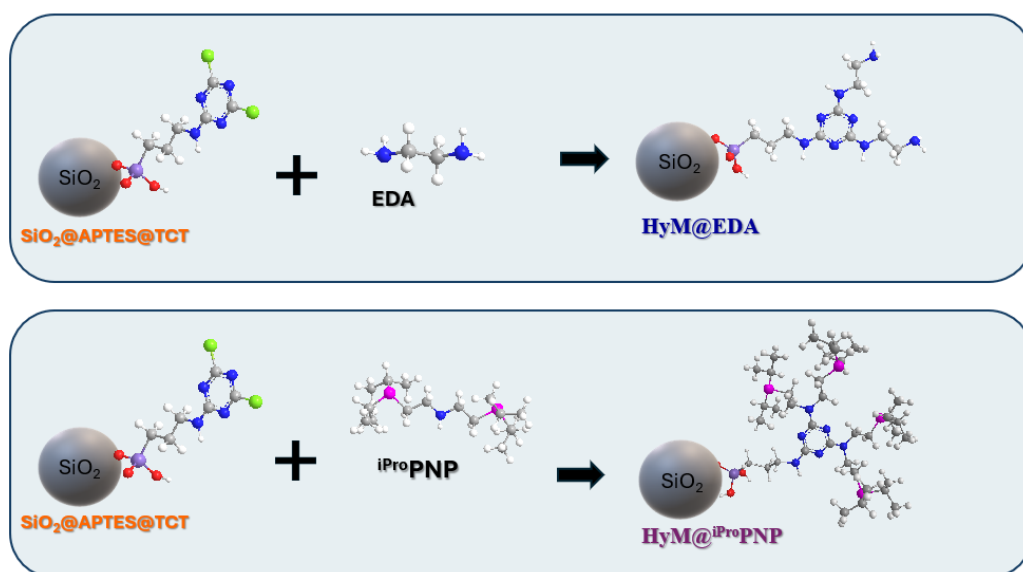
Οι καταλύτες που βασίζονται σε μεταλλικά νανοσωματίδια παλλαδίου (Pd^0 NPs) μεταξύ άλλων, ισχυρίζεται ότι είναι η καλύτερη εναλλακτική λύση, όχι μόνο γιατί παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αλλά και γιατί εμφανίζουν υψηλά ποσοστά μετατροπής και εκλεκτικότητας στην παραγωγή υδρογόνου σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας¹⁰³. Η βέλτιστη στρατηγική για τον σχεδιασμό ετερογενών καταλυτικών συστημάτων Pd^0 , ικανών να επιδεικνύουν υψηλή αποτελεσματικότητα στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος, θεμελιώνεται στην εις βάθος κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης, την κατάλληλη τροποποίηση της μορφολογίας του καταλύτη και των συνθηκών λειτουργίας της κατάλυσης. Σε αυτό το πλαίσιο πρέπει να δοθεί έμφαση τόσο στην ενεργή φάση του καταλύτη όσο και στο υλικό υποστήριξής του. Όσον αφορά την πρώτη παράμετρο, χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος, η σύσταση και η δομή των νανοσωματιδίων παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δραστηριότητα των συστημάτων^{101,103}. Έχει αποδειχθεί ότι το μικρό μέγεθος των τελευταίων επιδρά θετικά στην καταλυτική διεργασία¹²⁸ ενώ παράλληλα υποστηρίζεται πως η χρήση διμεταλικών ή πολυμεταλλικών νανοσωματιδίων Pd, αυξάνουν την δραστηριότητα και ανθεκτικότητα των συστημάτων, κάτι που αποδίδεται στη τροποποίηση της ηλεκτρονιακής και γεωμετρικής δομής των μεταλλικών κέντρων Pd^{101,186}. Από την στιγμή που γίνεται λόγος για ετερογενή κατάλυση, δεν γίνεται να μην αναφερθεί η ουσιαστική αλλά και καθοριστική επίδραση των υλικών υποστήριξης στην δραστηριότητα των καταλυτών. Υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως ομοιοπολικά πλέγματα δακτυλίων τριαζίνης (CTFs), η πυριτία (SiO_2), η αλουμίνα (Al_2O_3), οι

ζεόλιθοι, τα μεταλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) καθώς και υλικά με βάση τον άνθρακα, αποτελούν μέσα υποστήριξης των νανοσωματιδίων^{101,126}. Τόσο τα εγγενή χαρακτηριστικά των υλικών αυτών όσο και η τροποποίησή τους με διάφορες λειτουργικές ομάδες έχει μελετηθεί εκτενώς¹⁰³. Η σημασία τους διαφαίνεται από την ικανότητά τους να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της δομικής σταθερότητας των μεταλλικών νανοσωματιδίων στις συνθήκες της αντίδρασης¹⁸⁷. Αξίζει να τονιστεί πως τόσο η επιλογή του υλικού υποστήριξης όσο και των μορίων που θα επιλεγθούν για την τροποποίησή του, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του pH του μέσου της αντίδρασης και προφανώς στην εξέλιξη της¹⁰⁴. Έχει διαπιστωθεί ότι οι ουδέτερες τιμές pH είναι πρωταρχικής σημασίας για την επίτευξη υψηλής καταλυτικής απόδοσης¹²⁸. Αναμφισβήτητο η διαμόρφωση αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων - υλικού υποστήριξης έχει μεγάλη σημασία για την επίτευξη ανθεκτικών καταλυτών^{103,126,188}. Αυτές μπορεί να επιτευχθούν μέσω στοχευμένης τροποποίησης της επιφάνειας του υλικού ή ακόμα και της σύστασής του. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να συντεθούν κατάλληλα πολυλειτουργικά υλικά υποστήριξης, τα οποία χρησιμεύουν όχι μόνο ως μέσα διασποράς των νανοσωματιδίων αλλά και ως τροποποιητές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μετάλλων καθώς και του pH του μείγματος της αντίδρασης¹⁰⁴.

Μεταξύ των υλικών που αναφέρθηκαν, εκείνα με βάση τον άνθρακα λόγω των εγγενών χαρακτηριστικών τους και της αποτελεσματικότητάς τους ως φορείς υποστήριξης των νανοσωματιδίων Pd, έχουν μελετηθεί εκτενώς¹⁰³. Ωστόσο η πυριτία αποτελεί ένα ενδιαφέρον υλικό υποστήριξης για το οποίο δεν υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές. Με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα αλλά και τους τρόπους βελτιστοποίησης των υλικών υποστήριξης, προχωρήσαμε στην σύνθεση υβριδικών υλικών πυριτίας τροποποιημένα με 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη για την αφυδρογόνωση μείγματος SF/FA σε υδατικά συστήματα. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η σύνθεση των $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{EDA}$ (ή αλλιώς $\text{HyM}@\text{EDA}$) και $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{iProPNP}$ (ή αλλιώς $\text{HyM}@\text{iProPNP}$), καθώς και ο χαρακτηρισμός και η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυτών. Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί ότι η ακινητοποίηση αμινομάδων στην επιφάνεια των υλικών, καθώς και μορίων που περιέχουν άτομα αζώτου, προωθεί την καταλυτική αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος, ενώ παράλληλα εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων με τα μεταλλικά κέντρα Pd, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός σταθερών καταλυτών με επιθυμητό μέγεθος νανοσωματιδίων^{103,128,189}. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η καταλυτική αφυδρογόνωση διαλυμάτων που περιέχουν μόνο FA ή μόνο SF εμφανίζουν μικρότερους ρυθμούς παραγωγής αερίων σε αντίθεση με τα υδατικά συστήματα που περιέχουν μείγμα και των δύο. Αυτό οφείλεται στα ιόντα HCOO^- που παρέχονται από το άλας SF¹²⁶. Λαμβάνοντας υπόψη άλλες εργασίες^{186,190}, οι καταλυτικές διεργασίες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε μοριακή αναλογία FA/SF=1/4.

2.4.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών HyM@EDA και HyM@ⁱProPNP

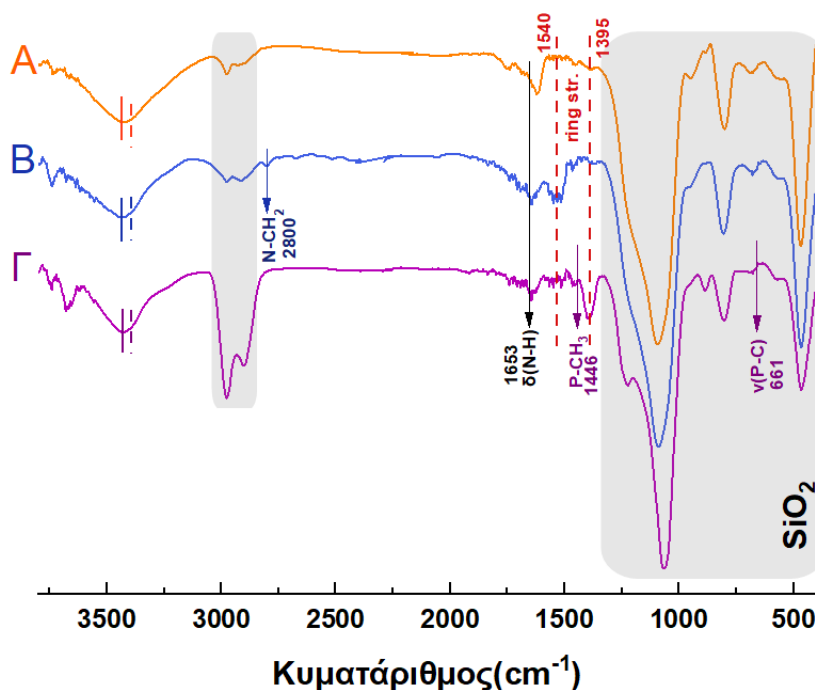
Η σύνθεση των υβριδικών υλικών HyM@EDA και HyM@ⁱProPNP [Εικόνα 54], ακολούθησε παραπλήσιο πειραματικό πρωτόκολλο με τα υλικά που περιγράφηκαν στην υποενότητα **2.3.1**, διαφοροποιώντας τα ωστόσο στο ποσοστό φόρτωσης των μορίων TCT. Πιο συγκεκριμένα και σε αυτήν την περίπτωση εδώ χρησιμοποιήθηκε το συντιθέμενο υλικό SiO₂@APTES με 1,24mmol αμινο-προπυ-ομάδων ανά γραμμάριο υλικού. Στο επόμενο στάδιο, 1g του SiO₂@APTES αφέθηκε για ανάδευση σε υπερήχους (15 λεπτά) σε 10mL του άνυδρου διαλύτη THF και εν συνεχεία έγινε στάγδην προσθήκη 1,48mmol TCT (273mg) διαλυμένα σε 5mL THF. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση στους 15 °C-20 °C για 6 ώρες. Το προϊόν SiO₂@APTES@TCT εκπλύθηκε εις τριπλούν με THF και ακετόνη ξηράνθηκε υπό κενό. Η απουσία ποσότητας Et₃N που αποσκοπεί στην αποπρωτονίωση των αμινομάδων και ο μειωμένος χρόνος αντίδρασης, είχε άμεση συνέπεια στο ποσοστό μορίων TCT που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια του υλικού. Ύστερα από διαφορική θερμική ανάλυση διαπιστώθηκε ότι περιέχοντα 0,34mmol TCT, ανά γραμμάριο υλικού. Η επιτυχία της σύνθεσης επιβεβαιώθηκε και με φασματοσκοπία FT-IR. Το υλικό αυτό στη συνέχεια τροποποιήθηκε ξεχωριστά με μόρια αιθυλενοδιαμίνης (EDA) και μόρια ⁱProPNP προς σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Για το σκοπό αυτό σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 250mg SiO₂@APTES@TCT (0,085mmol TCT) και αναδεύτηκαν με υπερήχους σε 10mL THF (μείγμα 1). Σε ένα δεύτερο μείγμα 0,187mmol EDA ή 0,187mmol PNP και 0,187mmol Et₃N αφέθηκαν υπό ανάδευση για τριάντα λεπτά σε 5mL διαλύτη THF και θερμοκρασία περιβάλλοντος (μείγμα 2). Έπειτα πραγματοποιήθηκε στάγδην προσθήκη του μείγματος 2 στο μείγμα 1 και το όλο αντέδρασε με τεχνική αναρροής (reflux) για 24 ώρες στους 70°C. Και σε αυτήν την περίπτωση τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές FT-IR και TG/DTA.



Εικόνα 54: Σχηματική απεικόνιση της συνθετικής πορείας των προϊόντων HyM@EDA και HyM@ⁱProPNP.

Φασματοσκοπία FT-IR

Με τη φασματοσκοπία FT-IR προσδιορίστηκαν οι λειτουργικές ομάδες που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια του SiO_2 [Σχήμα 22]. Η κορυφή στα 3.395 cm^{-1} είναι παρούσα και στα τρία υλικά και αποδίδεται σε δόνηση τάσης των δεσμών $\delta(\text{N-H})$ λόγω της παρουσίας αμινομάδων. Η περιοχή από τα 2.882 cm^{-1} έως τα 2.975 cm^{-1} σχετίζεται με δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu(\text{C-H})$ λόγω των αλειφατικών ομάδων ($-\text{CH}_3$) και ($-\text{CH}_2$). Η παρουσία του δακτυλίου της τριαζίνης γίνεται φανερή από τις δονήσεις τάσης δακτυλίου στα 1.395 cm^{-1} και 1.540 cm^{-1} . Όσον αφορά το υλικό HyM@EDA η κορυφή στα 2.800 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu(\text{C-H})$ που οφείλονται στην ύπαρξη ομάδων N-CH_2 και έτσι επιβεβαιώνεται η επιτυχής υποκατάσταση των ατόμων Cl του δακτυλίου της τριαζίνης από τα μόρια της αιθυλενοδιαμίνης. Στην περίπτωση του $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$ χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές στα 1.446 cm^{-1} και στα 675 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης $\delta(\text{C-H})$ λόγω της παρουσίας ομάδων P-CH_2 και σε δονήσεις τάσης $\nu(\text{P-C})$ αντίστοιχα ¹⁷⁶.

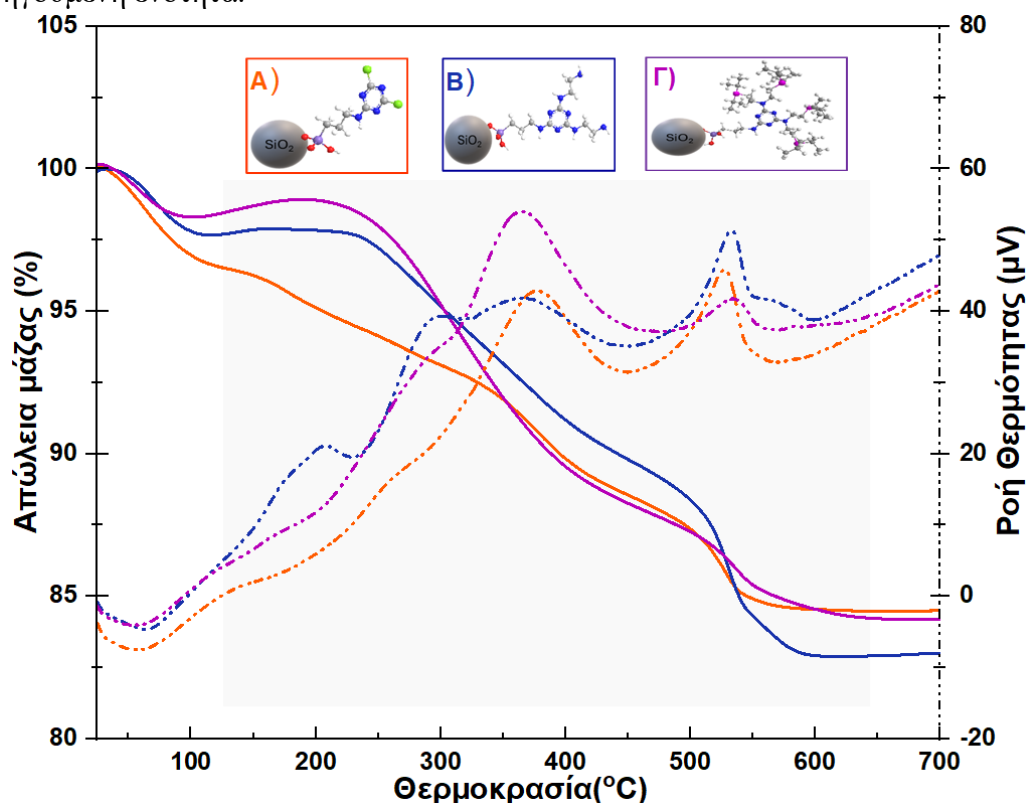


Σχήμα 22: Φάσματα FT-IR των υλικών Α) $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$, Β) HyM@EDA , Γ) $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP}$.

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA

Στο [Σχήμα 23] απεικονίζονται τα θερμοδιαγράμματα των συντιθέμενων υλικών. Η θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην περιοχής θερμοκρασιών $25\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$, με ρυθμό $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ σε οξειδωτικές συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται μία ενδόθερμη καμπύλη γύρω στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $60\text{ }^\circ\text{C}$ που συνοδεύεται με μικρή απώλεια μάζας και αποδίδεται στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων διαλυτών. Από τους $150\text{ }^\circ\text{C}$ έως τους $650\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρείται η καύση των οργανικών ομάδων και για τα τρία υλικά. Με βάση το ποσοστό απώλειας μάζας (5%) για την περίπτωση του $\text{SiO}_2\text{@APTES@TCT}$, υπολογίζεται ότι

περιέχονται 0,34mmol TCT ανά γραμμάριο υλικού. Στην περίπτωση του HyM@EDA, ιδιαίτερα έντονες εμφανίζονται οι εξώθερμες καμπύλες στους 200°C και 290°C που πιθανόν να σχετίζονται με την καύση των αμινομάδων των μορίων της αιθυλενοδιαμίνης. Με επιπλέον απώλεια μάζας στα 2,56%, η ποσότητα του EDA συνδεδεμένη στο υλικό βρέθηκε ίση με 0,46mmol ανά γραμμάριο υλικού. Τέλος και σε αυτή την περίπτωση με την εισαγωγή των *i*ProPNP υποκαταστατών παρατηρείται μικρό ποσοστό αύξησης της απώλειας μάζας (2%), που πιθανόν να σχετίζεται και με την δημιουργία οξειδίων του φωσφόρου όπως περιγράφηκε και σε προηγούμενη ενότητα.



Σχήμα 23: Θερμοδιαγράμματα των υλικών: A) SiO₂@APTES@TCT, B) HyM@EDA και Γ) HyM@*i*ProPNP. Ενιαία γραμμή : απώλεια μάζας (%), διακεκομμένη : ροή θερμότητας.

2.4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των καταλυτών HyM@EDA@Pd⁰ και HyM@*i*ProPNP@Pd⁰

Ο σχηματισμός των ετερογενών καταλυτών ολοκληρώνεται με τον σχηματισμό των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd στην επιφάνεια του υλικού. Για το σκοπό αυτό στην αρχή πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση της ένωσης που παρέχει τα ιόντα Pd²⁺ και στην συνέχεια αναγωγή αυτών σε Pd⁰. Η αλληλεπίδραση των Pd²⁺ με το τροποποιημένο υλικό υποστήριξης εξασφαλίστηκε λόγω της παρουσίας πληθώρας ατόμων αζώτου και φωσφόρου στην επιφάνειά του εξαιτίας της ακινητοποίησης των μορίων APTES, TCT, EDA και *i*ProPNP. Για λόγους σύγκρισης, η προστιθέμενη ποσότητα Pd(NO₃)₂·xH₂O ακολούθησε την μοριακή αναλογία Pd^{II} : TCT (1:1).

Για την σύνθεση του καταλύτη $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{EDA}@\text{Pd}^0$, χρησιμοποιήθηκαν 180mg $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{EDA}$, τα οποία περιέχουν 0,061mmol TCT. Συνοπτικά σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10ml EtOH, το υλικό $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{EDA}$ και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε υπερήχους για 20min. Ακολούθησε η προσθήκη 15,2mg (0,061mmol) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και το όλο παρέμεινε υπό μαγνητική ανάδευση για 2h στους 30 °C. Το χρώμα του διαλύματος παραμένει κίτρινο καθόλη τη διάρκεια.

Η αναγωγή των μεταλλικών κέντρων Pd^{II} πραγματοποιήθηκε με NaBH_4 ως πηγή υδρογόνου, σε αναλογία 1:20 αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα NaBH_4 0,2M (45,15mg σε 6 ml HPLC H_2O) το οποίο προστέθηκε στάγδην σε διάστημα 60min και το όλο αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 3h. Με την προσθήκη του αναγωγικού μέσου παρατηρήθηκε σταδιακή μεταβολή του χρώματος από κίτρινο σε μαύρο [Εικόνα 55], κάτι που υποδηλώνει τον σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd^0 . Το υλικό εκπλύθηκε εις τριπλούν με EtOH και νερό HPLC.



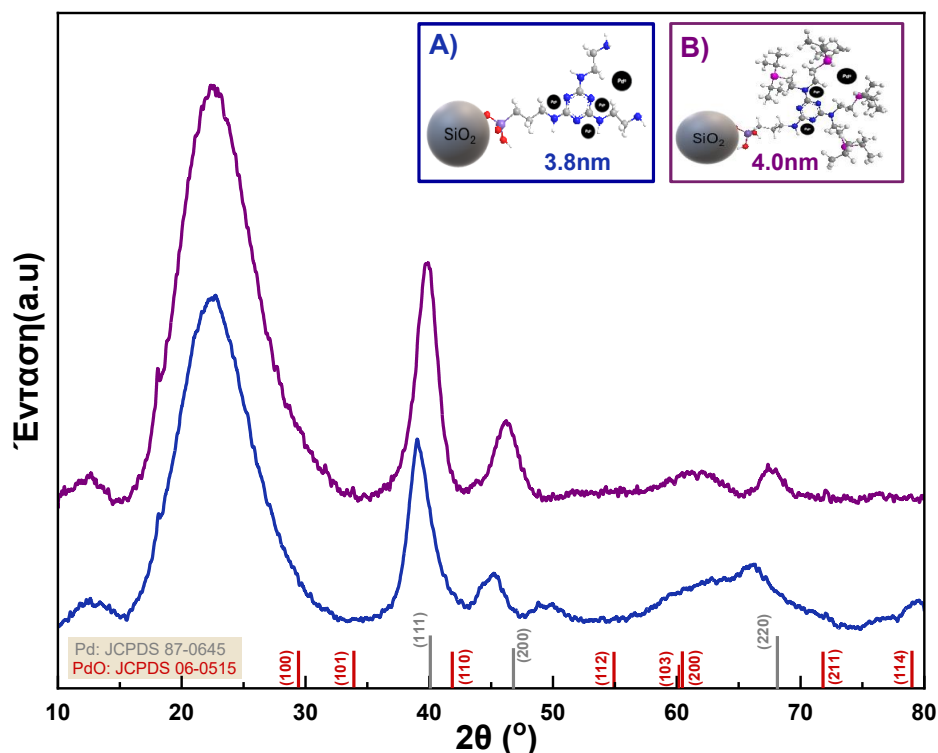
Εικόνα 55: Απεικόνιση της αναγωγής των ιόντων Pd^{+2} σε Pd^0 στην επιφάνεια του υλικού $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{EDA}$ με την προσθήκη NaBH_4

Για την σύνθεση του καταλύτη $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{iProPNP}@\text{Pd}^0$, χρησιμοποιήθηκαν 120mg του $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{iProPNP}$ τα οποία περιέχουν 0,041mmol TCT. Συνοπτικά σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 15ml EtOH, το υλικό $\text{SiO}_2@\text{APTES}@\text{TCT}@\text{iProPNP}$ και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε υπερήχους για 20min. Ακολούθησε η προσθήκη 10,2mg (0,041mmol) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και το όλο παρέμεινε υπό μαγνητική ανάδευση για 6h στους 30 °C. Σε αυτήν την περίπτωση το πειραματικό πρωτόκολλο διαφοροποιήθηκε στην αναγωγή των μεταλλικών κέντρων, μιας και το αναγωγικό μέσο αποτέλεσε ο ίδιος ο διαλύτης της αντίδρασης η EtOH. Σε πολλές εργασίες σχηματισμού νανοσωματιδίων Pd, η EtOH δεν παίζει μόνο το ρόλο του διαλύτη αλλά και του αναγωγικού παράγοντα, με τη συγκέντρωση της να επηρεάζει το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων¹⁹¹. Η επιλογή αυτή έγινε με σκοπό την απουσία ιόντων Na^+ στο σύστημα της σύνθεσης τα οποία θα μπορούσαν να αλληλεπιδράσουν με το πυριτικό πλέγμα επηρεάζοντας την μορφή των πόρων του υλικού, την επιφάνεια τους και πιθανόν την καταλυτική δραστηριότητα του τελικού προϊόντος.

Τα δύο υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (XRD) θερμοσταθμικής διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA) και φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR).

Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η διερεύνηση της σύστασης των υλικών και της ταυτοποίησης των φάσεων τους, πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) [Σχήμα 24]. Η ευρεία κορυφή στις $2\theta=23^\circ$ αντιστοιχεί στην άμορφη φάση του υλικού υποστήριξης που είναι το SiO_2 . Η κρυσταλλική δομή του Pd^0 προσδιορίζεται από τις κορυφές περίθλασης στις $2\theta = 39,03^\circ$, $49,7^\circ$ και $66,09^\circ$ για το HyM@EDA@Pd^0 και από εκείνες στις $2\theta = 39,87^\circ$, $46,22^\circ$ και $67,59^\circ$ για το $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP@Pd}^0$. Οι κορυφές αυτές υποδεικνύουν την F-κυβική γεωμετρία (fcc structure) που δεικτοδοτείται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200) και (220) αντίστοιχα (Pd: JCPDS 87-0645). Επιπλέον στο ακτινοδιάγραμμα εμφανίζονται και κορυφές περίθλασης στις $2\theta = 31,85^\circ$, $45,21^\circ$, $60,27^\circ$, $71,29^\circ$ (HyM@EDA@Pd^0) και $2\theta = 33,87^\circ$, $43,85^\circ$, $61,37^\circ$, $72,28^\circ$ ($\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP@Pd}^0$) που αντιστοιχούν στην τετραγωνική γεωμετρία του PdO και προσδιορίζονται από τους δείκτες Miller (101), (110), (103) και (211) αντίστοιχα (PdO : JCPDS 06-0515) ¹⁹².

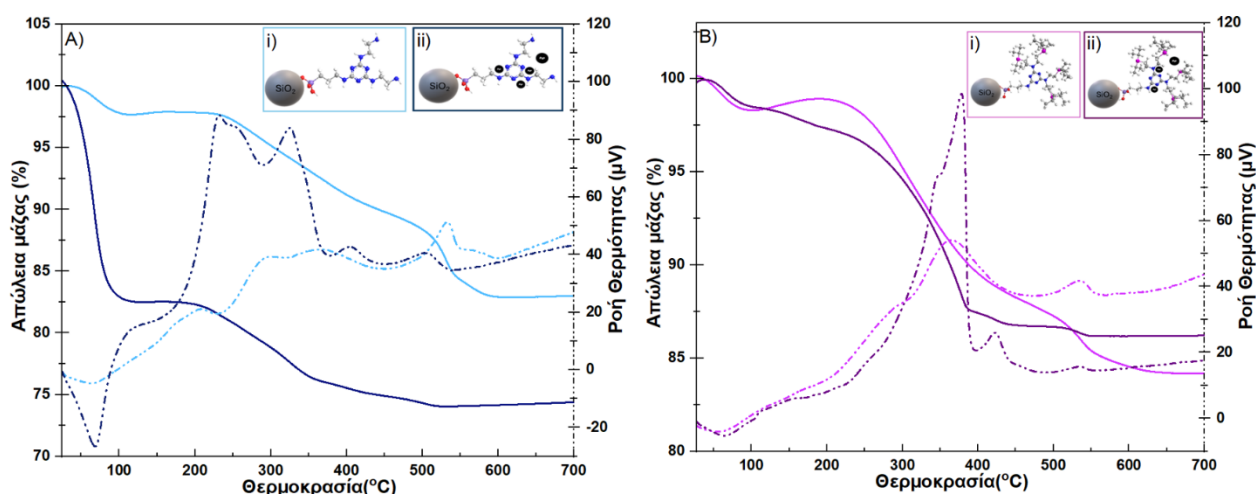


Σχήμα 24: Ακτινοδιαγράμματα των υλικών A) HyM@EDA@Pd^0 και B) $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP@Pd}^0$

Θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA

Στο [Σχήμα 25] παριστάνονται συγκριτικά τα θερμοδιαγράμματα των υλικών πριν και μετά τον σχηματισμό των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd. Έτσι εκτός από την φασματοσκοπική μελέτη ακτίνων X, η θερμική ανάλυση αποτελεί απόδειξη της επιτυχούς σύνθεσης των HyM@EDA@Pd^0 και $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP@Pd}^0$. Η διατύπωση αυτή στηρίζεται εμφανώς στο διαφορετικό θερμικό προφίλ καύσεων των οργανικών τμημάτων των υλικών. Η μετατόπιση των εξώθερμων καμπύλων καύσης είναι χαρακτηριστική της παρουσίας νανοσωματιδίων Pd^0 στην επιφάνεια τους. Παρουσία Pd^0 , η οξειδωτική καύση των οργανικών ενώσεων

πραγματοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Η ενδόθερμη κορυφή περίπου στους 70 °C αφορά την απόσπαση προσροφημένων μορίων διαλυτών (EtOH/H₂O). Σε θερμοκρασίες άνω των 170 °C ξεκινούν οι καύσεις των οργανικών (αλειφατικών συνήθως) μορίων του υλικού, οι οποίες χαρακτηρίζονται από έντονες εξώθερμες κορυφές, κυρίως στην περιοχή από 170-400°C για το HyM@EDA@Pd⁰ και στην περιοχή 300-450°C για το HyM@ⁱProPNP@Pd⁰. Λόγω της παρουσίας φωσφόρου, η καύση του τελευταίου υλικού πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς το στοιχείο αυτό είναι γνωστό για τις ιδιότητές του που επιβραδύνουν τη διαδικασία καύσης ¹⁸¹. Σε δεύτερη φάση οι εξώθερμες κορυφές άνω περίπου των 380 °C αποδίδονται πιθανόν στην οξείδωση των μεταλλικών κέντρων Pd και το σχηματισμό PdO, καθώς και στην καύση των αρωματικών δακτυλίων. Συγκρίνοντας τα θερμοδιαγράμματα των καταλυτών με εκείνα των πρόδρομων υλικών, διαπιστώνεται ελάττωση του ποσοστού απώλειας μάζας και στις δύο περιπτώσεις. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης των μεταλλικών κέντρων από Pd⁰ σε Pd²⁺ και του σχηματισμού οξειδίων του παλλαδίου (II), PdO (MB: 122,42 g/mol) που προσμετράται στο στερεό υπόλειμμα. Με βάση τα ποσοστά απώλειας μάζας από τους 150 °C έως τους 550 °C υπολογίστηκε ότι το HyM@EDA@Pd⁰ περιέχει 0,52mmol Pd⁰ ανά γραμμάριο υλικού (5,53% κβ Pd⁰) ενώ εμφανώς μειωμένη είναι η περιεκτικότητα Pd⁰ στο HyM@ⁱProPNP@Pd⁰ σε ποσοστό που αγγίζει περίπου το 3% κβ (0,28mmol Pd⁰ ανά γραμμάριο υλικού). Τα παραπάνω αποτελέσματα προήλθαν από την διαφορά των ποσοστών απώλειας μάζας των υλικών με και χωρίς νανοδομημένα Pd.

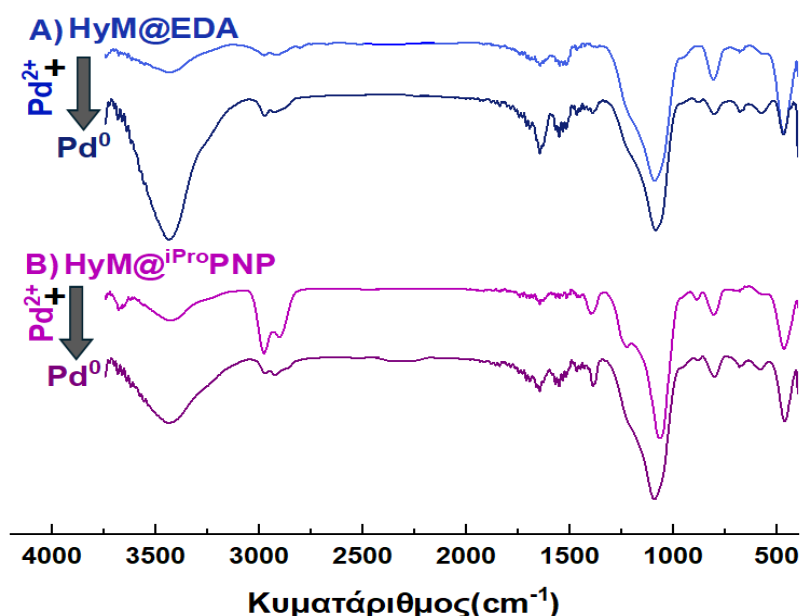


Σχήμα 25: Συγκριτική παρουσίαση θερμοδιαγραμμάτων A) i: HyM@EDA ii: HyM@EDA@Pd⁰ και B) i: HyM@ⁱProPNP ii: HyM@ⁱProPNP@Pd⁰. Ενιαία γραμμή : απώλεια μάζας (%), διακεκομμένη : ροή θερμότητας.

Φασματοσκοπία FT-IR

Στο [Σχήμα 26] φαίνονται τα φάσματα FT-IR των HyM@EDA@Pd⁰ και HyM@ⁱProPNP@Pd⁰ συγκριτικά με εκείνα των πρόδρομων υλικών HyM@EDA και HyM@ⁱProPNP. Οι κορυφές που απεικονίζονται αναλύθηκαν λεπτομερώς στην υποενότητα **2.4.1**. Οι διαφορές που

παρατηρούνται έγκειται κυρίως στην ένταση των υπαρχόντων κορυφών, ειδικότερα στην περιοχή δονήσεων τάσης και κάμψης των ομάδων (Si-O-Si) αλλά και στην μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, εκείνων που σχετίζονται με δονήσεις κάμψης των ετεροκυκλικών δακτυλίων της τριαζίνης. Με την φασματοσκοπία FT-IR ολοκληρώνεται ο χαρακτηρισμός των καταλυτών.



Σχήμα 26: Φάσματα FT-IR των υλικών A) HyM@EDA και HyM@EDA@Pd⁰, B) HyM@iProPNP και HyM@iProPNP@Pd⁰

2.4.3 Συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των υλικών HyM@EDA@Pd⁰ και HyM@iProPNP@Pd⁰ σε μείγμα SF/FA και διαλύτη H₂O

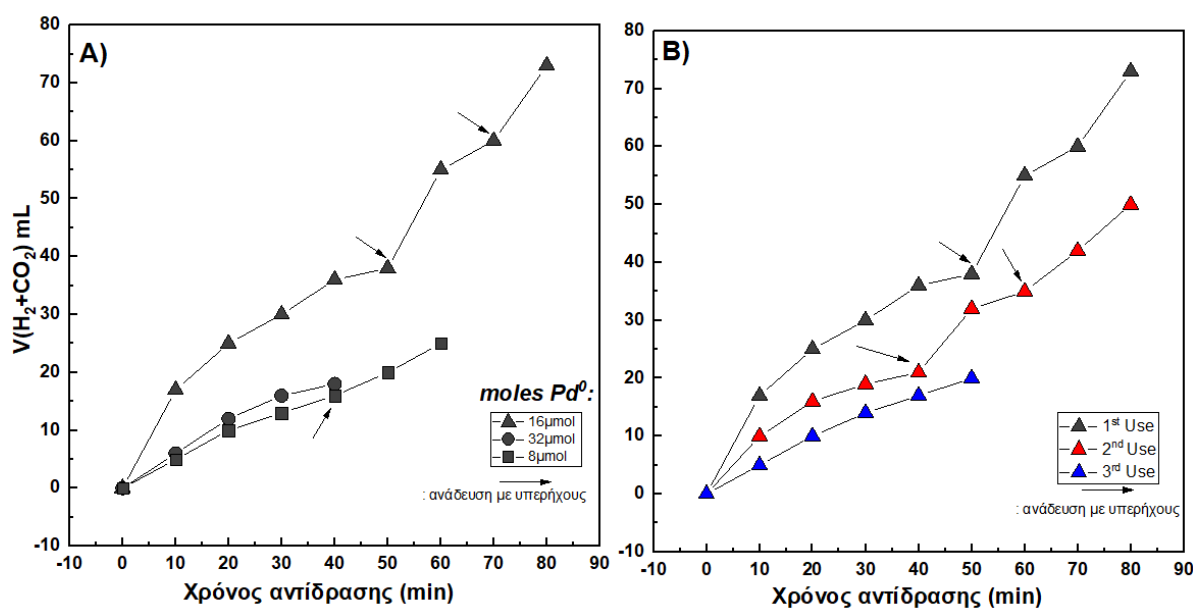
Η αφυδρογόνωση του φορμικού οξέος από καταλύτες Pd⁰, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, έχει μελετηθεί σε υδατικά συστήματα μείγματος φορμικού οξέος και άλατος αυτού (HCOOH/HCOO⁻) σε ήπιες συνθήκες (θερμοκρασιακό εύρος 30-80°C). Άλατα του φορμικού οξέος προστίθενται στο καταλυτικό σύστημα μιας και φαίνεται να επιδρούν στο μηχανισμό¹⁹³ αυξάνοντας την παραγωγή αερίων. Αξίζει να αναφερθεί ότι πολλές πηγές κάνουν λόγο για την θετική επίδραση του PdO στην καταλυτική διαδικασία μιας και παρατηρείται μερική αύξηση στην ποσότητα παραγωγής αερίων H₂ και CO₂ αλλά και του αρχικού ρυθμού παραγωγής¹⁹⁴. Εκτός της θερμοκρασίας και του αριθμού moles του Pd⁰, η αναλογία moles των SF/FA, καθώς και η γραμμομοριακότητα κατ' όγκο του διαλύματος αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την παραγόμενη ποσότητα αερίων. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν οι εξής συνθήκες κατάλυσης : C_{total}(SF+FA) = 6M σε 5ml H₂O, με αναλογία moles FA:SF (1:4) στους 70 °C. Χρησιμοποιήθηκαν δηλαδή 227μL (6,02 mmol) FA και 1,63g (24mmol) SF. Αξίζει να τονιστεί πως και τα δύο υλικά εμφάνισαν εξαιρετική διασπορά στο

μέσο της αντίδρασης κάτι που υποδεικνύεται από το μαύρο χρώμα του μείγματος της αντίδρασης.

HyM@EDA@Pd⁰ /FA/SF/H₂O

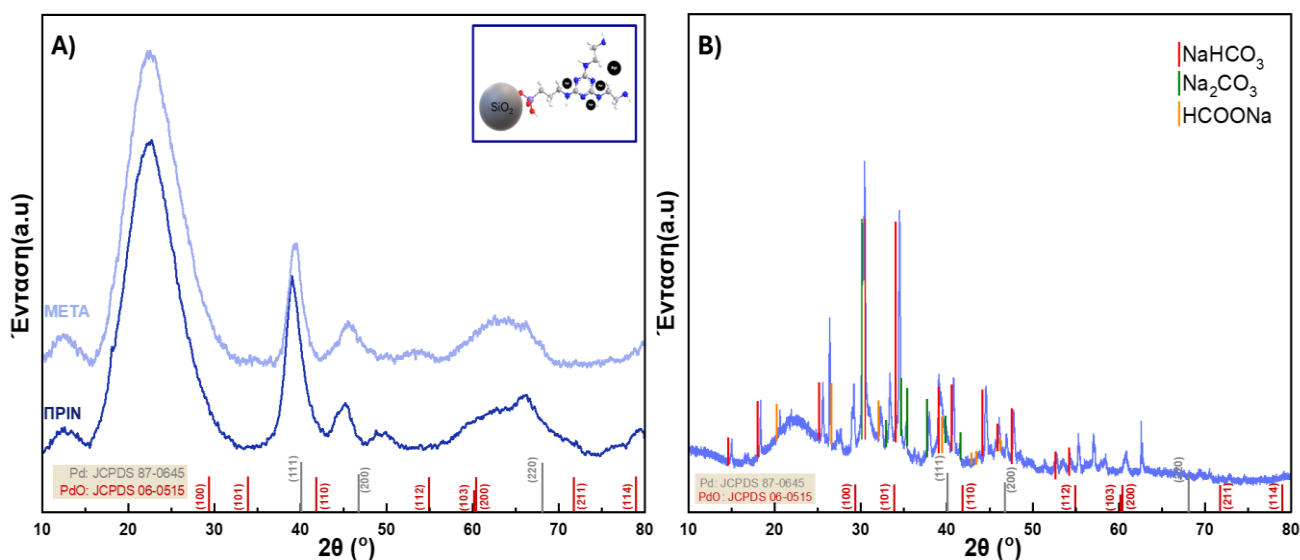
Με βάση βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε, η ποσότητα του ετερογενούς καταλύτη επιλέχθηκε ίση με 16 μmol. Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκαν άλλες δύο σειρές πειραμάτων με 8 μmol και 32 μmol HyM@EDA@Pd⁰. Όπως φαίνεται από το [Σχήμα 27Α] επιβεβαιώνεται πως κατά την χρήση 16 μmol HyM@EDA@Pd⁰ επιτυγχάνεται συγκριτικά η μεγαλύτερη παραγωγή αερίων στα 73 mL σε διάστημα 80 λεπτών. Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στα 32 μmol αποδίδει μόλις 18 mL αερίων σε 40 λεπτά, ενώ υποδιπλασιασμός του στα 8 μmol οδηγεί στην παραγωγή 25 mL H₂ και CO₂ σε 60 λεπτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της καταλυτικής πορείας παρατηρείται αδρανοποίηση του καταλύτη, με την καταλυτική του δραστηριότητα να επανέρχεται ύστερα από ανάδευση με υπερήχους. Σίγουρα το φαινόμενο αυτό δεν είναι ευνοϊκό για την λειτουργία ετερογενών συστημάτων και πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό ανθρακικών αλάτων που προσροφούνται στις ενεργές καταλυτικές θέσεις και διασπώνται με τη βοήθεια υπερήχων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω αποτελέσματα, προχωρήσαμε στην ανακύκλωση του καταλύτη της περίπτωσης των 16 μmol [Σχήμα 27Β]. Η διαδικασία επαναχρησιμοποίησης περιλαμβάνει εκπλύσεις με υπερκάθαρο νερό και ξήρανση υπό κενό. Κατά την δεύτερη χρήση του HyM@EDA@Pd⁰ παρατηρήθηκε πτώση της απόδοσης του συστήματος με παραγωγή 50 mL αερίων σε 80 λεπτά, ενώ με την τρίτη και τελευταία χρήση, παρήχθησαν 20 mL αερίων σε διάστημα 50 λεπτών.



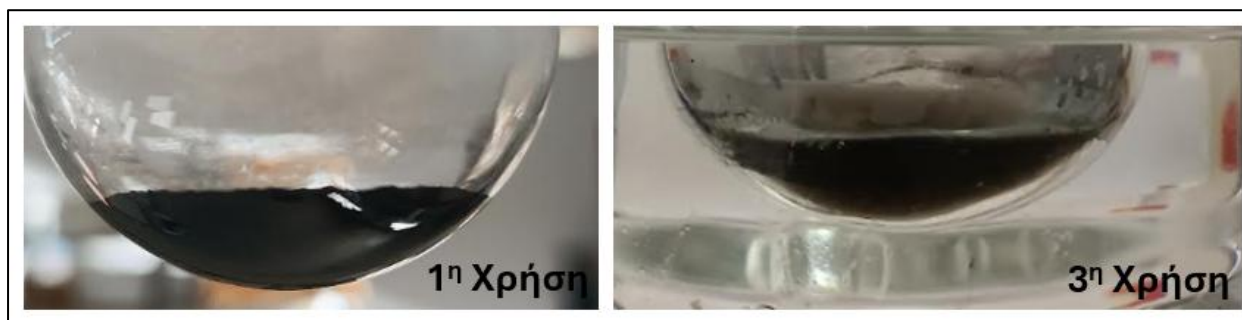
Σχήμα 27: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση μείγματος n(FA/SF)= 30 mmol (1:4) από τον ετερογενή καταλύτη HyM@EDA@Pd⁰ Α) υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη Β) με διαδοχικές χρήσεις του συστήματος 16 μmol, σε διαλύτη H₂O στους 70°C.

Μετά το τέλος της τρίτης χρήσης του HyM@EDA@Pd⁰, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του με φασματοσκοπία ακτίνων X και πιο συγκεκριμένα λήφθηκαν φάσματα πριν και μετά την έκπλυση του. Στο [Σχήμα 28 Α)] παρατηρείται μερική μετατόπιση των κορυφών που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή των Pd⁰, αλλά και μεταβολή στη μορφολογία τους καθώς γίνονται πιο πεπλατυσμένες και μικρότερης έντασης κάτι που μπορεί να υποδηλώνει την απώλεια Pd⁰ κατά τη διάρκεια της κατάλυσης ή και την οξείδωσή τους σε PdO, μιας και φαίνεται ενίσχυση της κορυφής στις 2θ = 55°. Μελετώντας ωστόσο το ακτινοδιάγραμμα πριν από την έκπλυση του υλικού πέραν από την αναμενόμενη παρουσία HCOONa, διαπιστώνεται η ύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων NaHCO₃ και Na₂CO₃ οι οποίες πιθανότατα να σχετίζονται με την προσρόφηση CO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη.



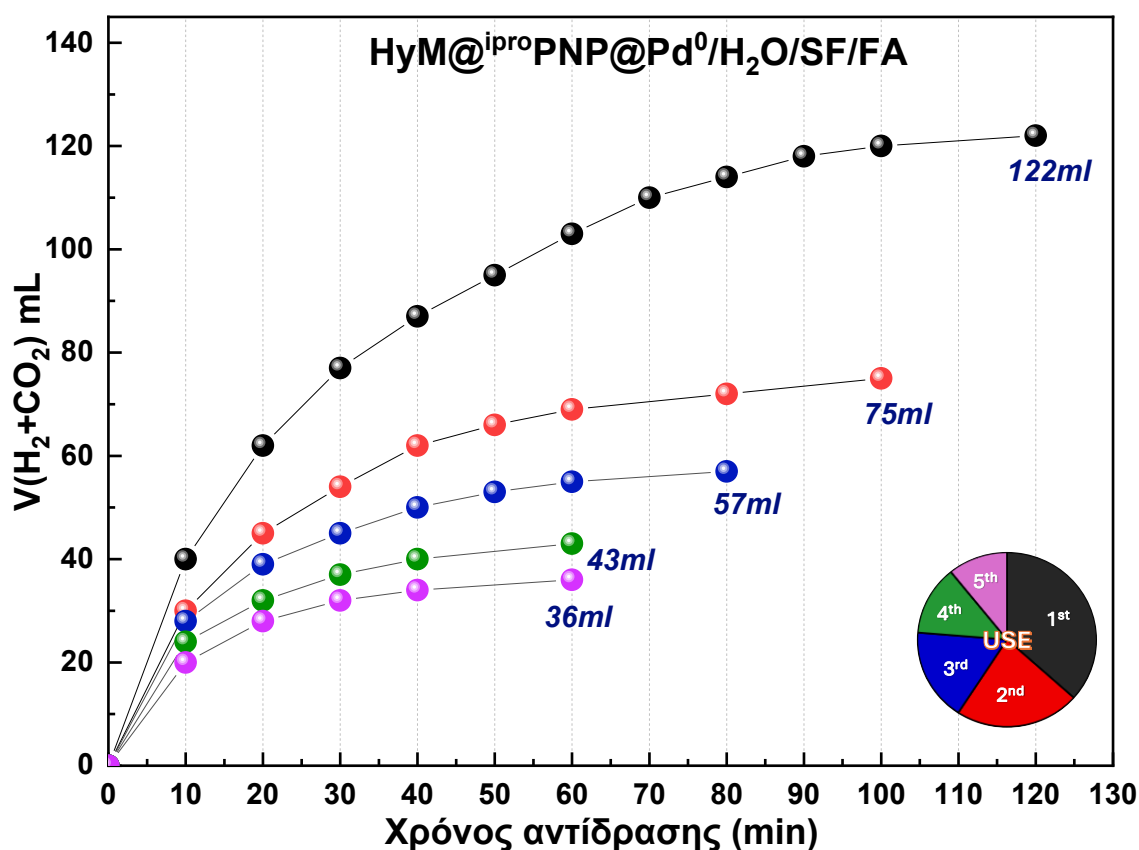
Σχήμα 28: Ακτινοδιαγράμματα του HyM@EDA@Pd⁰ Α) πριν την 1^η χρήση και μετά την τρίτη χρήση, έπειτα από έκπλυση του υλικού, Β) μετά την τρίτη χρήση πριν την έκπλυση του υλικού.

Ακόμη και έπειτα από την έκπλυση του καταλύτη, είναι πιθανόν να συγκρατούνται τα σχηματιζόμενα άλατα στην επιφάνεια ή τους πόρους του υλικού. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως να δικαιολογεί ότι με τις επαναλαμβανόμενες χρήσεις ακόμη και αν ο καταλύτης εμφανίζει πολύ καλή διασπορά στο μέσο της αντίδρασης, όπως φαίνεται στην [Εικόνα 56], το μείγμα της κατάλυσης είναι πιο ανοιχτόχρωμο.



Εικόνα 56: Απεικόνιση του μείγματος της αντίδρασης κατά την 1^η και 3^η χρήση του υλικού HyM@EDA@Pd⁰

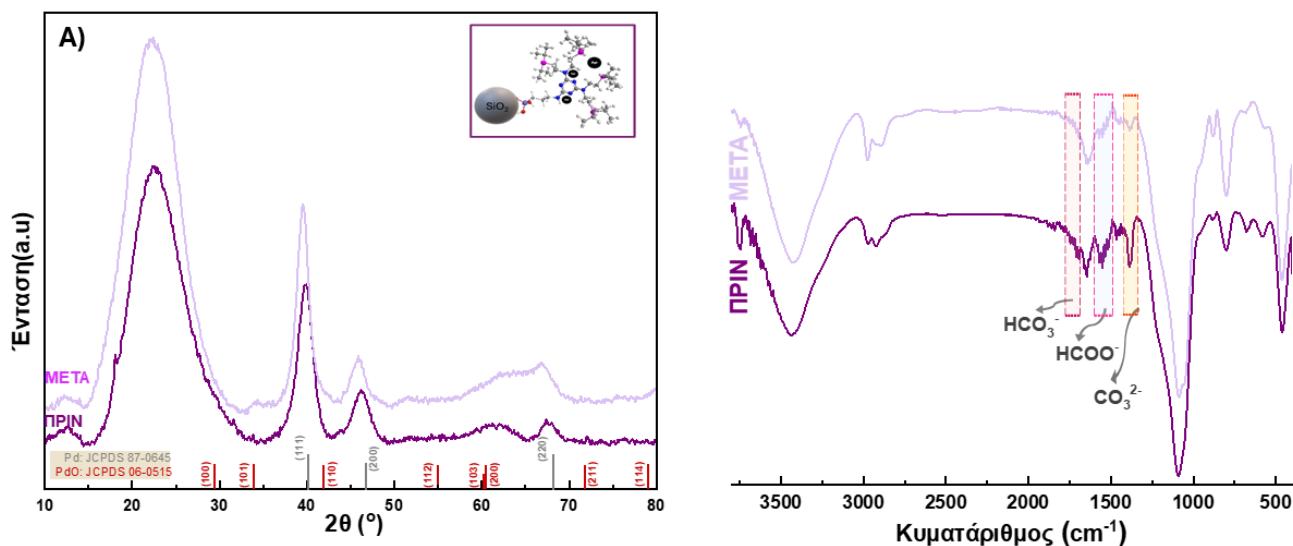
Στην περίπτωση του HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰ και με βάση τα αποτελέσματα του προηγούμενου υλικού, πραγματοποιήθηκε αντίδραση με χρήση 16 μmol καταλύτη με τις υπόλοιπες συνθήκες της αντίδρασης να παραμένουν ίδιες για λόγους σύγκρισης. Τα αποτελέσματα φανερώνουν την εντυπωσιακή επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη έως και πέντε φορές, οδηγώντας σε συνολική παραγωγή 333 mL αερίων προϊόντων [Σχήμα 29]. Αξιοσημείωτο είναι πως σε αυτήν την περίπτωση δεν απαιτήθηκε ανάδευση του συστήματος με υπερήχους για την λειτουργικότητα του. Πιο αναλυτικά κατά την πρώτη χρήση σημειώθηκε παραγωγή 122 mL αερίων σε χρονικό διάστημα 2 ωρών με τα πρώτα 115 mL να εκλύονται σε 80 λεπτά. Κατά την δεύτερη και τρίτη χρήση ο ρυθμός παραγωγής μειώνεται αισθητά ωστόσο επιτυγχάνεται παραγωγή 75 mL και 57 mL αερίων αντίστοιχα σε διάστημα περίπου μίας ώρας. Στην τέταρτη και πέμπτη χρήση μπορεί η έκλυση των αερίων να είναι μειωμένη, ωστόσο αντιστοιχεί περίπου στο ένα τέταρτο του αρχικού παραγόμενου όγκου, ποσοστό ικανοποιητικό για δεδομένα και τη φύση της αντίδρασης.



Σχήμα 29: Καμπύλες παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση μείγματος $n(\text{FA/SF}) = 30 \text{ mmol (1:4)}$ από τον ετερογενή καταλύτη HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰ (16 μmol) σε διαλύτη H₂O στους 70°C.

Και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός του HyM@^{iPro}PNP@Pd⁰, μετά το τέλος και της πέμπτης χρήσης. Όπως φαίνεται από το ακτινοδιάγραμμα του [Σχήμα 30] παρατηρείται ελάχιστη αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων από 4 nm σε 5 nm. Συνεπώς η μείωση της δραστηριότητας του δεν είναι αποτέλεσμα συσσωμάτωσης των

νανοσωματιδίων αλλά πιθανής προσρόφησης τόσο των ίδιων των αντιδραστηρίων αλλά και προϊόντων της αντίδρασης. Αυτό διαπιστώνεται καλύτερα και με τη φασματοσκοπία FT-IR. Από το φάσμα που πάρθηκε έπειτα και από την έκπλυση του υλικού γίνεται εμφανής ο σχηματισμός νέων κορυφών καθώς και η ενίσχυση της έντασης υπάρχοντων. Πιο συγκεκριμένα από τις κορυφές στα 1.701 cm^{-1} , 1.550 cm^{-1} , και 1.385 cm^{-1} διακρίνεται η παρουσία ιόντων HCO_3^- , HCOO^- και CO_3^{2-} αντίστοιχα¹⁷⁶.

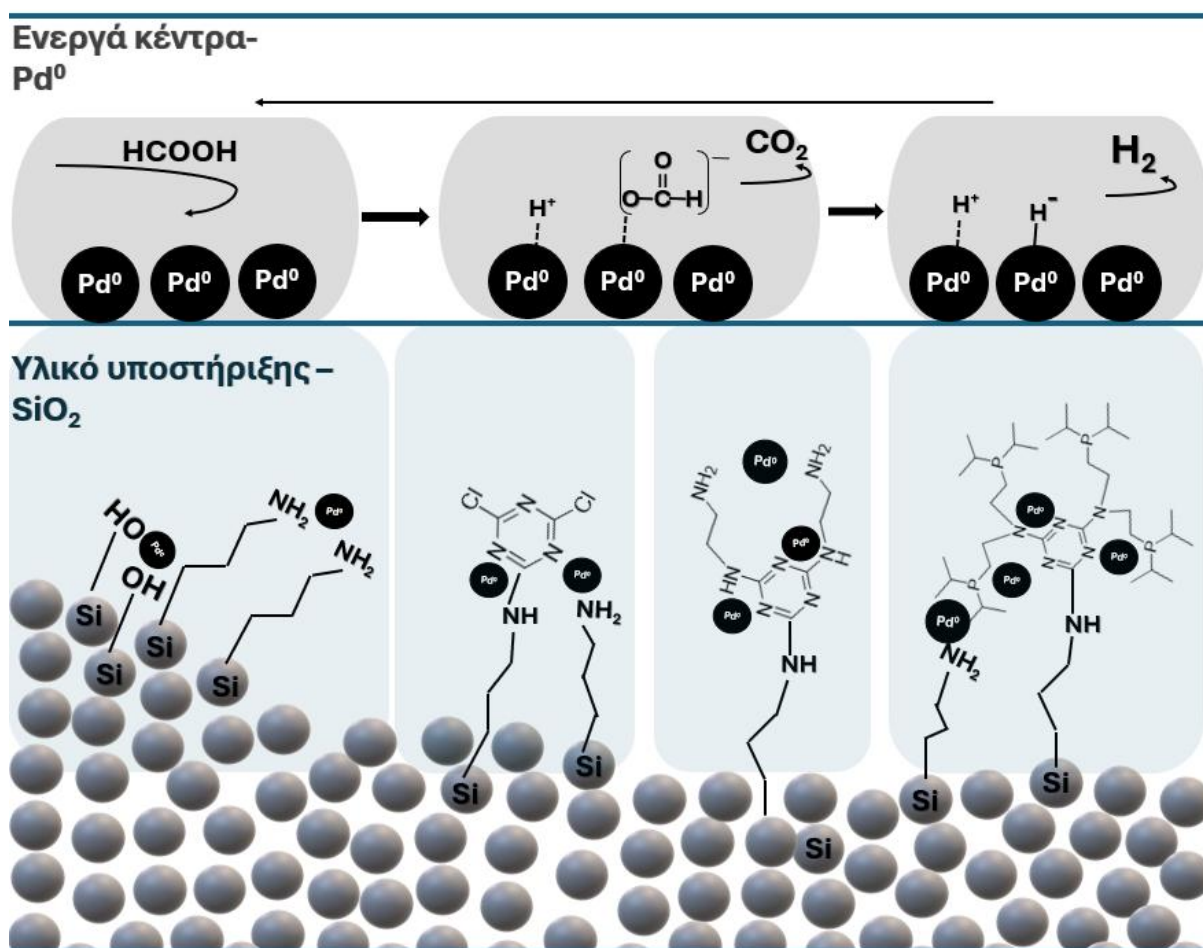


Σχήμα 30: Χαρακτηρισμός του HyM@iProPNP@Pd^0 A) με φασματοσκοπία ακτίνων X πριν την 1^η χρήση και μετά την 5^η χρήση, ύστερα από έκπλυση του υλικού, B) με φασματοσκοπία FT-IR πριν την 1^η χρήση και μετά την 5^η χρήση έπειτα από έκπλυση του υλικού.

2.4.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

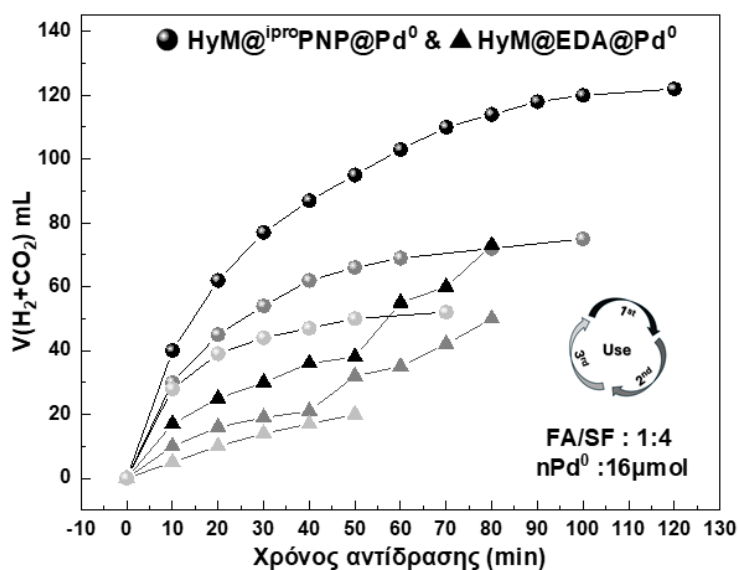
Στην παρούσα υποενότητα μελετήθηκε η δραστηριότητα δύο ετερογενών καταλυτικών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα διερευνήθηκε η δράση των HyM@EDA@Pd^0 και HyM@iProPNP@Pd^0 σε υδατικό σύστημα για αφυδρογόνωση του μείγματος FA/SF σε μοριακή αναλογία (1:4). Συγκρίνοντας τα δύο καταλυτικά συστήματα, διαπιστώνεται ότι το $\text{HyM@iProPNP@Pd}^0/\text{FA/SF/H}_2\text{O}$ εμφανίζει σαφώς ανώτερη απόδοση σε σχέση με το $\text{HyM@EDA@Pd}^0/\text{FA/SF/H}_2\text{O}$, όχι μόνο ως προς την παραγωγή αερίων προϊόντων αλλά κυρίως ως προς τη σταθερότητα και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Κατά τη χρήση του HyM@iProPNP@Pd^0 διατηρείται σημαντικό ποσοστό της αρχικής δραστηριότητας του συστήματος ακόμη και μετά από πέντε χρήσεις, γεγονός που υποδηλώνει την ανθεκτικότητα και τη δομική σταθερότητα του υλικού. Αντίθετα, το HyM@EDA@Pd^0 παρουσιάζει ταχύτερη απώλεια δραστηριότητας με μόλις μόνο τρεις καταλυτικές χρήσεις. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στη αποτελεσματικότητα και αντοχή των συστημάτων μπορεί να αποδοθεί στο συνδυασμό της χημικής σύστασης των υλικών αλλά και της συνθετικής πορείας που ακολουθήθηκε. Με την χρήση μορίων iProPNP ως υποκαταστάτες στον δακτύλιο της τριαζίνης ενισχύεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των Pd^0 , καθώς τα άτομα φωσφόρου είναι ισχυρότεροι

δότες ηλεκτρονίων έναντι των ατόμων αζώτου της αιθυλενοδιαμίνης. Παράλληλα οι ογκώδεις ισοπροπυλ-ομάδες με τις οποίες είναι συνδεδεμένες τα άτομα φωσφόρου, αποτελούν αποτελεσματικό μέσο στερεοχημικής προστασίας που επιτρέπει την καλή διασπορά των νανοσωματιδίων Pd^0 και την αποφυγή συσσωμάτωσής τους. Λαμβάνοντας υπόψη ωστόσο και την συνθετική πορεία των καταλυτών η χρήση του αναγωγικού μέσου θεωρείται πως παίζει σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα του συστήματος. Στην περίπτωση του HyM@EDA@Pd^0 , χρησιμοποιήθηκε NaBH_4 σε μεγάλη περίσσεια (20 φορές μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική ποσότητα). Πιθανόν όμως τα ιόντα Na^+ να δεσμεύονται από του πόρους ή την επιφάνεια του SiO_2 , και να εμποδίζουν την αποτελεσματική επαφή των αντιδρώντων με τις ενεργές καταλυτικές θέσεις. Από την άλλη μεριά στο HyM@iProPNP@Pd^0 , ως μέσο αναγωγής χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος ο διαλύτης της σύνθεσης, η αιθανόλη. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε όπως ήταν αναμενόμενο μικρότερο ποσοστό φόρτωσης Pd^0 . Στην [Εικόνα 57] φαίνονται οι πιθανές θέσεις ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων Pd^0 στην τροποποιημένη επιφάνεια της πυριτίας.



Εικόνα 57: Γραφική απεικόνιση των ακινητοποιημένων ομάδων στην επιφάνεια του SiO_2 των υλικών HyM@EDA@Pd^0 και HyM@iProPNP@Pd^0 καθώς και του προτεινόμενου μηχανισμού αφυδρογόνωσης του FA.

Στο [Σχήμα 31] παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες παραγωγής αερίων κατά τις πρώτες τρεις χρήσεις των καταλυτών $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}@Pd^0$ και $\text{HyM}@EDA@Pd^0$. Πέρα από την διαφορετική ανθεκτικότητα των συστημάτων, όπως αναλύθηκε προηγουμένως, παρατηρείται διαφορά και στον αρχικό ρυθμό παραγωγής αερίων. Είναι ξεκάθαρη λοιπόν στο σύνολο της συμπεριφοράς των συστημάτων η υπεροχή του $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}@Pd^0/\text{FA}/\text{SF}/\text{H}_2\text{O}$ όσον αφορά την απόδοση, την σταθερότητα και την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη ως αποτέλεσμα ευνοϊκής χημικής σύστασης και συνθετικής στρατηγικής.



Χρήση	$\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}@Pd^0$	$\text{HyM}@EDA@Pd^0$
1 ^η	4 mL/min	1,7 mL/min
2 ^η	3 mL/min	1,0 mL/min
3 ^η	2,8 mL/min	0,5 mL/min

Σχήμα 31: Συγκριτική παρουσίαση καμπυλών παραγωγής αερίων κατά την αφυδρογόνωση μείγματος $n(\text{FA}/\text{SF}) = 30 \text{ mmol}$ (1:4) από τους ετερογενείς καταλύτες $\text{HyM}@^{\text{iPro}}\text{PNP}@Pd^0$ και $\text{HyM}@PNP@Pd^0$ (16 μmol) σε διαλύτη H_2O στους 70°C κατά τις πρώτες τρεις χρήσεις τους.

2.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε σε βάθος η καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με στόχο την παραγωγή υδρογόνου σε ήπιες συνθήκες και με συστήματα υψηλής απόδοσης. Μέσα από αυτή αναδεικνύονται τρόποι ενίσχυσης της δραστηριότητας του ομογενούς καταλυτικού συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ και πιθανή ερμηνεία απώλειας της δραστηριότητας του. Όσον αφορά τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα, περιγράφεται η σύνθεση και η απόδοση δύο διαφορετικών ειδών καταλυτών: αυτών που αντιστοιχούν σε μοριακά σύμπλοκα ακινητοποιημένα στην επιφάνεια υβριδικών υλικών και εκείνων που αποτελούν νανοσωματίδια υποστηριγμένα σε τροποποιημένους φορείς.

Πιο αναλυτικά στην ενότητα **2.2**, η ομογενής καταλυτική αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος με χρήση του μοριακού καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ ανέδειξε τη σημασία της συγκέντρωσης του μετάλλου και της στρατηγικής ελεγχόμενης προσθήκης PP_3 στην λειτουργικότητα και ανθεκτικότητα των συστημάτων. Υιοθετώντας τον συγκεκριμένο τρόπο επέμβασης στην λειτουργία του καταλυτικού συστήματος επιτεύχθηκε αύξηση παραγωγής αερίων της τάξεως του 967% με παράταση του χρόνου ζωής σε ποσοστό που αγγίζει το 778%. Η απόδοση του συστήματος χαρακτηρίζεται και από την υψηλή τιμή $\text{TONs} = 209.364$ σε 54,1 ώρες. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα UV-Vis, ATR και FT-IR αποκάλυψαν ότι η μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας και εν τέλει ο τερματισμός της αντίδρασης, οφείλεται κυρίως σε αλλαγές στη σφαίρα ένταξης του Fe^{II} και στη μερική απώλεια της PP_3 εκτός φάσης του διαλύματος της αντίδρασης, πιθανότατα λόγω πρωτονίωσής της.

Στην ενότητα **2.3** παρουσιάστηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων υβριδικών υλικών SiO_2 τροποποιημένων με μόρια τριαζίνης προς σχηματισμών ιδιαίτερα ανθεκτικών και καταλυτικά αποτελεσματικών υλικών HyM@PNP και $\text{HyM@PNP-Fe}^{\text{II}}$. Αξίζει να τονιστεί η εξαιρετικά υψηλή απόδοση του συστήματος $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ που με δύο χρήσεις του υλικού $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP-Fe}^{\text{II}}$ επιτεύχθηκε τιμή $\text{TON} = 235.535$, που ξεπερνάει εκείνη του ομογενούς συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ ($\text{TON} = 209.364$) υπό πέντε διαδοχικές προσθήκες PP_3 . Η βάση των υβριδικών υλικών τριαζίνης, θα μπορούσε να έχει εφαρμογή και για άλλους υποστηριγμένους μοριακούς καταλύτες, ενισχύοντας την αλληλεπίδραση των τελευταίων με το εκάστοτε φορέα υποστήριξης.

Στην ενότητα **2.4**, η χρήση νανοσωματιδίων Pd^0 υποστηριζόμενων σε υβριδικά πυριτικά υλικά απέδειξε ότι η συνθετική στρατηγική και η χημική σύσταση καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων. Η χρήση του $\text{HyM@}^{\text{iPro}}\text{PNP@Pd}^0$ διατήρησε σημαντικό ποσοστό της αρχικής καταλυτικής δραστηριότητας ακόμη και μετά από πέντε χρήσεις, ενώ το υλικό HyM@EDA@Pd^0 παρουσίασε ταχύτερη απώλεια αυτής μετά από μόλις τρεις χρήσεις. Η συγκριτική ανάλυση των καμπυλών παραγωγής αερίων επιβεβαίωσε την υπεροχή του πρώτου συστήματος.

Συνολικά, μη την παρούσα διπλωματική εργασία υποστηρίζεται ότι, η αποδοτικότητα και η διάρκεια ζωής των καταλυτικών συστημάτων εξαρτώνται από παρεμβάσεις που στηρίζονται στην βαθιά κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης. Παρουσιάστηκε ένα πλήρες πλαίσιο σχεδιασμού και μελέτης ομογενών, και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων,

συνεισφέροντας με τον τρόπο αυτό στη βελτιστοποίηση διεργασιών παραγωγής υδρογόνου, που αποτελεί το κεντρικό στοιχείο της ενεργειακής μετάβασης της παγκόσμιας κοινότητας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1. Σύνθεση Υβριδικών υλικών με τροποποίηση πυριτικών υφασμάτων

1.1 Θεωρητικό μέρος - Λειτουργική τροποποίηση υφασμάτων για την επίτευξη στοχευμένων ιδιοτήτων

1.1.1 Εισαγωγή

Εδώ και αιώνες τα υφάσματα είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την ανθρώπινη ιστορία, μιας και πέρα από την θεμελιώδη ανάγκη για ένδυση καλύπτουν και εκείνες του οικιακού εξοπλισμού και της βιομηχανίας. Ωστόσο η εξέλιξη των κοινωνιών καθιστά πολλές φορές τα ήδη υπάρχοντα υφάσματα ανεπαρκή για την κάλυψη των όλο και περισσότερων αναδυόμενων απαιτήσεων. Για το λόγο αυτό η βιομηχανία, ενσωματώνοντας την αρχή της βιωσιμότητας, προσανατολίζεται στην δημιουργία υφασμάτων με ενισχυμένες ιδιότητες, ως ανταπόκριση στην ανάγκη για προϊόντα με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, βελτιωμένη λειτουργικότητα και μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Προφανή στόχο λοιπόν, αποτελεί η παραγωγή υφασμάτων με συγκεκριμένες ιδιότητες και λειτουργίες, μέσα από διάφορες τεχνικές τροποποίησης με στόχο να ενισχυθούν οι δυνατότητες τους πέρα από τα εν γένει χαρακτηριστικά τους. Στην σημερινή εποχή δεν γίνεται απλά λόγος για την άνεση και την αισθητική των υφασμάτων αλλά για την δημιουργία νέων υλικών με εφαρμογή σε πεδία όπως η υγειονομική περίθαλψη, η προστασίας του περιβάλλοντος και η προσωπική ασφάλεια^{195,196}. Στον ταχέως εξελισσόμενο κόσμο της τεχνολογίας και στα τέλη του 20^{ου} αιώνα μια από τις πιο συναρπαστικές εξελίξεις είναι η ενσωμάτωση ψηφιακών στοιχείων σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, δημιουργώντας τα «έξυπνα υφάσματα» ή αλλιώς την «φορητή τεχνολογία». Για παράδειγμα αισθητήρες ενσωματωμένοι στα υφάσματα μπορούν να ανιχνεύσουν διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές μεταβολές και καταστάσεις. Αγώγιμες ίνες και νήματα, κατασκευασμένα από υλικά όπως μεταλλικές κλωστές, αγώγιμα πολυμερή ή υλικά με βάση τον άνθρακα δημιουργούν διόδους για ηλεκτρικά σήματα μέσα στα υφάσματα. Καθοριστική θέση λαμβάνουν τα έξυπνα υλικά συμπεριλαμβανομένων των υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με την ικανότητα ρύθμισης θερμοκρασίας και των υδρογελών για εφαρμογές όπως η ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων¹⁹⁷. Εκτός των παραπάνω τα υφάσματα θα μπορούσαν να αποτελέσουν και ένα κατάλληλο, οικονομικό και ευρέως διαθέσιμο υλικό υποστήριξης για ανόργανους καταλύτες, ως εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές ανόργανες μήτρες υποστήριξης (silica gel, ζεόλιθοι κ.α)¹⁹⁸. Είναι φανερό πως πρόκειται για ένα διεπιστημονικό πεδίο που συνδυάζει αρχές χημείας, επιστήμης υλικών, μηχανικής υφασμάτων, βιοϊατρικής, νανοτεχνολογία και φυσικής¹⁹⁵.

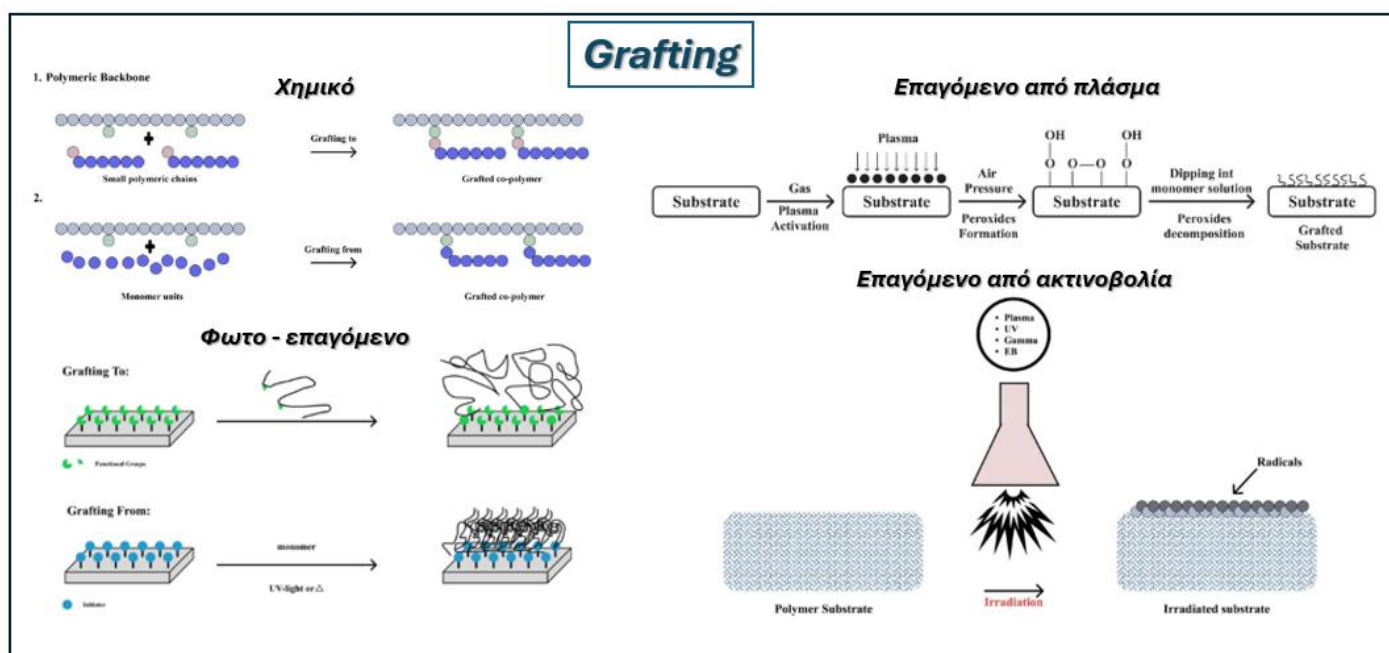
1.1.2 Τεχνικές επεξεργασίας υφασμάτων

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες τεχνικές για την επιφανειακή τροποποίηση των υφασμάτων, μερικές από τις πιο συνηθισμένες παρουσιάζονται παρακάτω. Μία από αυτές είναι η υγρή χημική τροποποίηση της επιφάνειας τους και περιλαμβάνει την επεξεργασία με υγρά αντιδραστήρια για την δημιουργία δραστικών ομάδων¹⁹⁹. Πολλές φορές χρησιμοποιούνται όξινα ή αλκαλικά διαλύματα, για την απομάκρυνση ακαθαρσιών από την επιφάνεια τους όπως ανόργανες ενώσεις ή άλλα πρόσθετα που εμποδίζουν την περαιτέρω τροποποίησή τους, ενώ ακόμη δύναται να προκαλέσουν υδρόλυση ορισμένων ομάδων²⁰⁰.

Άλλες τεχνικές αφορούν την χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και την φυσική εναπόθεση ατμών (PVD). Χάρη σε αυτές είναι δυνατή η δημιουργία επίστρωσης (coating) στην επιφάνεια των υφασμάτων. Στη CVD τεχνική πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση στην επιφάνεια ενός θερμαινόμενου υλικού με τα αντιδρώντα να βρίσκονται σε αέρια φάση. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα σχηματισμού μια ομοιόμορφης επίστρωσης που θα προσδίδει στο ύφασμα επιπλέον ιδιότητες, όπως βελτιωμένη μηχανική ή χημική αντοχή, ηλεκτρική αγωγιμότητα και βιοχημική δραστηριότητα. Ίσως μία από τις πιο ελκυστικές εφαρμογές της CVD είναι η εναπόθεση νανοσωματιδίων για προηγμένες ιδιότητες των υφασμάτων (π.χ νανοσωματίδια αργύρου για ιατρικές εφαρμογές)²⁰¹. Από την άλλη μεριά η PVD είναι μία πολλά υποσχόμενη φυσική μέθοδος τροποποίησης των υφασμάτων. Η διαδικασία περιλαμβάνει την μετάβαση υλικών από την στερεή φάση στην αέρια και την τελική εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του υφάσματος, δημιουργώντας μία επίστρωση χωρίς την πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατή η επίστρωση μετάλλων, οξειδίων των μετάλλων και πολυμερών²⁰².

Ένας από τους τρόπους που χρησιμοποιούν οι ερευνητές για την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων τους, είναι η επιφανειακή ομοιοπολική τροποποίηση (ή αλλιώς **Grafting**) ινών και υφασμάτων με λειτουργικά μόρια ή πολυμερικές ενώσεις. Μέσω αυτής, χαρακτηριστικές ομάδες μορίων, συμπεριλαμβανομένων των υδρόφοβων, των επιβραδυντών φλόγας, εκείνων με αντιμικροβιακές και αυτοκαθαριστικές ιδιότητες, μπορούν να ενσωματωθούν στο υφασμάτινο υλικό. Βασικό πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, σε αντίθεση με τις παραδοσιακές τεχνικές φινιρίσματος που βασίζονται σε ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις και μεθόδους φυσικής προσρόφησης, είναι πως δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί μεταξύ των μορίων και του υποστηρίγματος με αποτέλεσμα την μακροπρόθεσμη εφαρμογή των ιδιοτήτων του υλικού. Ωστόσο μερικές από τις σημαντικότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η μαζική παραγωγή λειτουργικών υφασμάτων με την τεχνική τύπου Grafting είναι το υψηλό κόστος και η πολυπλοκότητα εφαρμογής των διεργασιών σε βιομηχανική κλίμακα, διατηρώντας την ομοιογένεια και την επαναληψιμότητα στα συντιθέμενα υλικά¹⁹⁵. Γενικά επικρατούν τέσσερις τεχνικές για την επίτευξη της επιφανειακής τροποποίησης των υφασμάτων: το χημικό grafting, το επαγόμενο από πλάσμα grafting, το φωτο-επαγόμενο grafting και τέλος το επαγόμενο από ακτινοβολία grafting. Το **χημικό grafting** (chemical grafting), περιλαμβάνει δύο στρατηγικές: τη μέθοδο grafted-to και τη μέθοδο grafted-from. Στην πρώτη περίπτωση προπαρασκευασμένες πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται απευθείας με την επιφάνεια του υφάσματος. Στη μέθοδο grafted-from το πολυμερές αναπτύσσεται in situ στην επιφάνεια του

υλικού λόγω της ύπαρξης ομάδων εκκινητών σε αυτό επιτρέποντας την υψηλότερη πυκνότητα των πολυμερικών αλυσίδων^{195,203}. Πέρα από πολυμερή μέσω χημικού grafting μπορούν να συνδεθούν στην επιφάνεια των υλικών και μονομερή λειτουργικών μορίων. Το **επαγόμενο από πλάσμα grafting**, βασίζεται στην δημιουργία δραστικών ειδών (ιόντα, ελεύθερες ρίζες κ.α) στην επιφάνεια των υφασμάτων μέσω της ηλεκτρικής εκκένωσης αερίου χαμηλής πίεσης διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την επικείμενη τροποποίηση τους με μονομερή ή πολυμερή^{195,204}. Η τεχνική του **φωτο-επαγόμενου grafting** βασίζεται στην σύνδεση λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών, μέσω μιας αντίδρασης που ενεργοποιείται από φως. Η διαδικασία αυτή ευνοεί την επιλεκτική τροποποίηση της επιφάνειας του υποστηρίγματος, διατηρώντας παράλληλα τις ιδιότητες του όγκου του. Συνήθως χρησιμοποιούνται μονομερή όπως το ακρυλικό οξύ, το ακρυλαμίδιο και άλλα μονομερή βινυλίου που πολυμερίζονται κατά την έκθεση στο φως, με έλεγχο του χρόνου έκθεσης και της θερμοκρασίας να λειτουργούν ως καθοριστικοί παράγοντες για την εξέλιξη της αντίδρασης. Το **επαγόμενο από ακτινοβολία grafting** περιλαμβάνει τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών ή ιόντων - με χρήση ισχυρής ακτινοβολίας, ικανής να διασπάσει χημικούς δεσμούς - που αντιδρούν με λειτουργικά μόρια. Μονομερή όπως το ακρυλαμίδιο, το ακρυλονιτρίλιο και το στυρένιο χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των υλικών με την τεχνική αυτή, ενώ η διαδικασία επηρεάζεται από παράγοντες όπως ο τύπος ακτινοβολίας, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και το είδος των μονομερών/ πολυμερών¹⁹⁵.



Εικόνα 58: Απεικόνιση των διαφορετικών τεχνικών Grafting για την επιφανειακή τροποποίηση των υφασμάτων¹⁹⁵.

Τα τελευταία χρόνια στο πεδίο της τροποποίησης των υφασμάτων μπήκε δυναμικά η χρήση της νανοτεχνολογίας, με μεθόδους όπως η εναπόθεση υγρής φάσης, τα λεπτά υμένα Langmuir-Blodgett, η τεχνική sol-gel, η CVD, η PVD και η τροποποίηση επιφάνειας με πλάσμα. Μία προσφάτως ανεπτυγμένη τεχνική είναι αυτή της επίστρωσης στρώμα προς στρώμα ή αλλιώς LBL (layer-by-layer). Πρόκειται για μία εξαιρετικά εύκολη, χαμηλού

κόστους και ευέλικτη διαδικασία που επιτρέπει την πολυστρωματική επίστρωση για ένα εύρος υλικών εναπόθεσης και υποστηριγμάτων. Μία γενική περιγραφή της τεχνικής περιλαμβάνει την διαδοχική εναπόθεση υλικών με αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο πάνω σε μια επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Μερικές από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η εφαρμογή της στην τροποποίηση των υφασμάτων είναι η χημική ετερογένεια των τελευταίων και το ακανόνιστο πολλές φορές σχήμα τους. Παρ' όλα αυτά βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι έχει πραγματοποιηθεί η εναπόθεση ποικίλων υλικών όπως εναπόθεση πολυμερών, φορτισμένων νανοσωματιδίων και χρωστικών²⁰⁵.

Ιδιαίτερης αναφοράς κρίνονται οι ιδιότητες που μπορούν να αποκτήσουν τα υφάσματα έπειτα από την τροποποίηση της επιφάνειάς τους με νανοσωματίδια μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια αργύρου προσδίδουν αντιμικροβιακή προστασία, ενώ τα νανοσωματίδια χρυσού είναι κατάλληλα για την ανίχνευση βιολογικών μορίων. Επιπλέον τα νανοσωματίδια πλατίνας και παλλαδίου επιδεικνύουν καταλυτική δράση, συμβάλλοντας στην διάσπαση επιβλαβών και τοξικών χημικών ενώσεων. Σε αυτό το πλαίσιο δεν θα μπορούσαν να μην αναφερθούν και τα οφέλη στις οπτικές ιδιότητες των υλικών μεταβάλλοντας το σχήμα ή το μέγεθος των μετάλλων λόγω της ύπαρξης επιφανειακών πλασμονίων. Τέλος νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων όπως TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO και MgO έχουν την δυνατότητα να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και να διαθέτουν αντιμικροβιακή αλλά και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα²⁰⁶.

Αφού γίνει η τροποποίηση των υφασμάτων μερικές από τις πιο κοινές τεχνικές χαρακτηρισμού είναι, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με χρήση της στοιχειακής ανάλυσης EDX, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR και άλλες²⁰⁷.

1.1.3 Υφάσματα με επίστρωση SiO_2

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα υφάσματα τροποποιούνται, πολλές φορές με επίστρωση υλικών (coating) προκειμένου να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες. Το SiO_2 είναι ένα υλικό που λόγω της ύπαρξης των χαρακτηριστικών ομάδων σιλανόλης (Si-OH) στην επιφάνειά του, καθίσταται εύκολο στην τροποποίηση. Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται πρόσφατες ερευνητικές μελέτες φυσικών και τεχνικών υφασμάτων στα οποία έγινε επίστρωση με SiO_2 , με σκοπό την παραγωγή υφασμάτων με θερμορρυθμιστικές ικανότητες, εκείνων που θα λειτουργούν ως επιβραδυντές φλόγας, ενώ παράλληλα γίνεται λόγος για την εφαρμογή υφασμάτων ως υλικά υποστήριξης καταλυτών δίνοντας το πλεονέκτημα της εύκολης απομάκρυνσης και ανακύκλωσης αυτών.

1. Θερμορρυθμιστικά υφάσματα πολυαμιδίου με επίστρωση SiO_2 ²⁰⁸.

Μία γενικευμένη χρήση των υφασμάτων αποτελεί η διατήρηση μιας θερμικής ισορροπίας μεταξύ του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, με σκοπό την άνεση του πρώτου. Το ανθρώπινο

σώμα εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) σε περιοχή μηκών κύματος 5μm έως 15μm με μέγιστο μήκος κύματος στα 9,8μm. Τα περισσότερα συμβατικά υφάσματα αντανακλούν μόνο το 12% της IR ακτινοβολίας. Οι ερευνητές εφαρμόζοντας την τεχνική επίστρωσης με εμβάπτιση (dip coating) κατάφεραν να τροποποιήσουν την επιφάνεια υφάσματος πολυαμιδίου PA6-6 με σωματίδια silica. Με την επίστρωση των σωματιδίων, το ποσοστό ανάκλασης διπλασιάζεται στο 24%, ενώ ρυθμίζοντας το μέγεθος των σωματιδίων και την ποσότητα τους επιτυγχάνεται 36% ανάκλαση της ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα σωματίδια silica εμφανίζουν μέγιστη κορυφή ανάκλασης στα 9μm. Για την διαδικασία της επίστρωσης χρησιμοποιήθηκε πολυ(N-ισοπροπυλ-ακρυλαμίδιο) συμπολυμερισμένο με ακρυλικό οξύ [P(NIPAM-co-AA)] το οποίο λειτούργησε ως συνδέτης μεταξύ του υφάσματος και των σωματιδίων silica.

2. Καθυστέρηση ανάφλεξης φυσικών υφασμάτων με εναπόθεση μικροσφαιρών Si-NH₂-MS²⁰⁹.

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση επιβραδυντικών υλικών φλόγας (Flame Retarding Materials – FRMs) έχει αυξηθεί σημαντικά, κυρίως λόγω της εκτεταμένης χρήσης πολυμερών σε τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η άμυνα, οι μεταφορές κ.α. Συνήθως τέτοια υλικά έχουν ποικίλη χημική σύσταση και μπορεί να περιλαμβάνουν, αλογόνα, φωσφόρο, άζωτο, αλουμίνιο, μαγνήσιο, καθώς και νανοπληρωτικά υλικά. Φυσικά υφάσματα που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία, όπως το βαμβάκι και το λινό, παρουσιάζουν υψηλή ευφλεκτότητα οδηγώντας σε ταχεία εξάπλωση της φλόγας. Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η επιβράδυνση φλόγας σε καθαρά φυσικά υφάσματα όπως γιούκα, βαμβάκι και λινό χάρη στην πολυστρωματική επίστρωση πυρήνα-κελύφους (core-shell) μικροσφαιριδίων Si-NH₂-MS, μέσω της εφαρμογής τεχνικών dip coating και LBL. Ενώ στα μη τροποποιημένα υφάσματα γιούτα, βαμβάκι και λινό παρατηρήθηκε πλήρης καύση στα 14, 12 και 10 δευτερόλεπτα αντίστοιχα, η επίστρωση 2% κ.β. μικροσφαιριδίων Si-NH₂-MS οδήγησε σε καθυστερημένους χρόνους καύσης 21, 18 και 15 δευτερόλεπτα, αντίστοιχα. Όταν η συγκέντρωση της επίστρωσης αυξήθηκε σε 5% κ.β., οι χρόνοι καύσης αυξήθηκαν ακόμη περισσότερο στα 48 δευτερόλεπτα για τη γιούτα, 41 για το βαμβάκι και 23 για το λινό.

3. Επίστρωση silica σε βαμβακερά υφάσματα ως υλικό υποστήριξης νανοσωματιδίων Pd⁰ για καταλυτική χρήση²¹⁰.

Το βαμβάκι αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα φυσικά πολυμερή που αποτελείται 99% από κυτταρίνη. Η παρουσία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του καθιστά εύκολη την τροποποίηση του, ευνοεί τον σχηματισμό υβριδικών υλικών με αποτέλεσμα να λειτουργεί ως ένα υποσχόμενο – φιλικό προς το περιβάλλον - υλικό υποστήριξης καταλυτών. Ωστόσο ένα σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η αποδέσμευση των μεταλλικών νανοσωματιδίων από την επιφάνεια του (leaching) κατά την πορεία της αντίδρασης γεγονός που μειώνει την αποδοτικότητα και την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη. Γι' αυτό κρίνεται σκόπιμη η επιφανειακή τροποποίηση με ομάδες που μπορούν να λειτουργήσουν ως συνδετικοί

παράγοντες όπως για παράδειγμα οι αμίνες. Στην παρούσα μελέτη οι ερευνητές προκειμένου να ενισχύσουν την θερμική σταθερότητα βαμβακερών υφασμάτων προχώρησαν στη επίστρωση της επιφάνεια του με silica και έπειτα στην τροποποίηση αυτής με ομάδες αιθυλενοδιαμίνης, με σκοπό την χημική ένταξη ιόντων Pd^{+2} και την τελική αναγωγή τους σε μεταλλικά νανოსωματίδια. Με τον τρόπο αυτό πέτυχαν την δημιουργία ενός καταλύτη που εφαρμόζεται με επιτυχία στη αντίδραση Suzuki μεταξύ βρωμοαρενίων και αρυλοβορονικών οξέων, σε εκλεκτική υδρογόνωση του $\text{C}=\text{C}$ σε α,β -ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις και νιτροαρένια. Βασικά πλεονεκτήματα είναι η απομάκρυνση του ετερογενούς καταλύτη μόνο με την χρήση τσιμπίδας με το πέρας της αντίδρασης και η καλή ανακυκλωσιμότητα του. Πρόκειται για έναν 'πράσινο καταλύτη' με προοπτικές εφαρμογής σε βιώσιμες διεργασίες.

1.1.4 Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα πυριτίας – Πυριτικά υφάσματα (Silica textiles – Silica fabrics)

Τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα πυριτίας (silica textiles) αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία τεχνητών κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, τα οποία βασίζονται σε ίνες υψηλής καθαρότητας διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και διακρίνονται για την εξαιρετική θερμική αντοχή και τη χημική σταθερότητα τους. Στην [Εικόνα 59] διακρίνονται μερικές από τις μορφές που μπορούν να εντοπιστούν στο εμπόριο, όπως νήματα, ταινίες, υφάσματα²¹¹. Στην υποενότητα αυτή ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στα πυριτικά υφάσματα γνωστά και ως silica fabrics ή silica clothes.



Εικόνα 59: Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα πυριτίας (Silica textiles) ²¹¹.

Στην σύγχρονη κοινωνία η ανάγκη για ανθεκτικά στην θερμότητα υλικά διακρίνεται από το πλήθος εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, από την αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία έως και τις κατασκευές και τη μεταλλουργία. Μεταξύ αυτών των υλικών, τα υφάσματα υψηλής πυριτίας ξεχωρίζουν λόγω των εξαιρετικών θερμικών ιδιοτήτων και της ευελιξίας τους. Τα υφάσματα αυτά κατασκευάζονται με βάση τη λευκή άμμο η οποία μπορεί να περιέχει έως και 96% SiO_2 . Συνήθως συνδυάζονται με ένα μικρό ποσοστό ινών υάλου (glass fibers) με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός υλικού που εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα στη θέρμανση και την τριβή. Πρόκειται για υλικά που μπορούν να αντέξουν σε θερμοκρασίες περίπου 1.000 °C, χωρίς ιδιαίτερη θερμική διαστολή - γεγονός που επιτρέπει την χρήση τους σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν κύκλους θέρμανσης και ψύξης - και χωρίς να χάσουν την δομική ακεραιότητά τους²¹².



Εικόνα 60: Τα πυριτικά υφάσματα είναι υλικά με ανθεκτικότητα σε θερμοκρασίες που μπορούν να φτάσουν και τους 1400°C στην περίπτωση των άμορφων πυριτικών υφασμάτων²¹².

Ο υαλοβάμβακας (glass fibers) και τα πυριτικά υφάσματα συχνά συγχέονται μεταξύ τους, πρόκειται για δύο διαφορετικά υλικά: τα πυριτικά υφάσματα - και γενικότερα τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα - αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από SiO_2 (94%-96%), ενώ ο υαλοβάμβακας αποτελείται μόλις από 65% SiO_2 , με το υπόλοιπο ποσοστό να αντιστοιχεί σε προσμίξεις και έχει χαμηλότερη αντοχή στη θερμοκρασία, συνήθως γύρω στους 540°C^{212,213}.

Στον βιομηχανικό τομέα τα πυριτικά υφάσματα λαμβάνουν όλο και περισσότερες εφαρμογές ως μονωτικά υλικά, ως προστατευτικά καλύμματα και φυσικά ως εργαλείο στην πυρασφάλεια. Για χρόνια το υλικό που χρησιμοποιούνταν στην βιομηχανία λόγω της εντυπωσιακής του αντοχής στη θερμότητα ήταν ο αμίαντος. Ωστόσο λόγω των βλαβερών για την υγεία συνεπειών αποσύρθηκε και σήμερα όλο και περισσότερο τα υφάσματα πυριτικής βάσης μπαίνουν στο προσκήνιο, προσφέροντας μια ασφαλέστερη εναλλακτική λύση και μία νέα προσέγγιση των πραγμάτων²¹⁴. Στον [Πίνακας 10] περιγράφονται συνοπτικά μερικές από τις εφαρμογές τους.

Πίνακας Συνοπτική παρουσίαση των εφαρμογών των πυριτικών υφασμάτων σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Τα στοιχεία του πίνακα είναι μεταφρασμένα και τροποποιημένα από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα <https://www.heaterk.com/info-detail/what-is-silica-fabric-used-for>²¹⁴.

Βιομηχανία	Εφαρμογή	Χρήση
Εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	Μόνωση Εξοπλισμού υψηλής θερμοκρασίας	Μόνωση κλιβάνων και τουρμπινών
Αυτοκινητοβιομηχανία	Θερμική θωράκιση	Μόνωση συστημάτων εξάτμισης και κινητήρα
Μεταλλουργία	Προστατευτικά καλύμματα	Προστασία έναντι σπινθήρων κατά τη συγκόλληση και τη χύτευση μετάλλων
Αεροδιαστημική	Θερμική μόνωση	Μόνωση συστημάτων αεροσκαφών
Κατασκευαστικές εταιρίες	Πυρασφάλεια	Αντιπυρικά φράγματα και κουρτίνες

1.1.5. Τροποποίηση πυριτικών υφασμάτων και εφαρμογές

Λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά των υφασμάτων πυριτικής βάσης και την πληθώρα των εφαρμογών τους όπως αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι προφανής η τροποποίηση τους για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους και την εξέλιξη αυτών. Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται μελέτες αναφορικά με την τροποποίηση πυριτικών υφασμάτων και ινών για διάφορους ερευνητικούς σκοπούς.

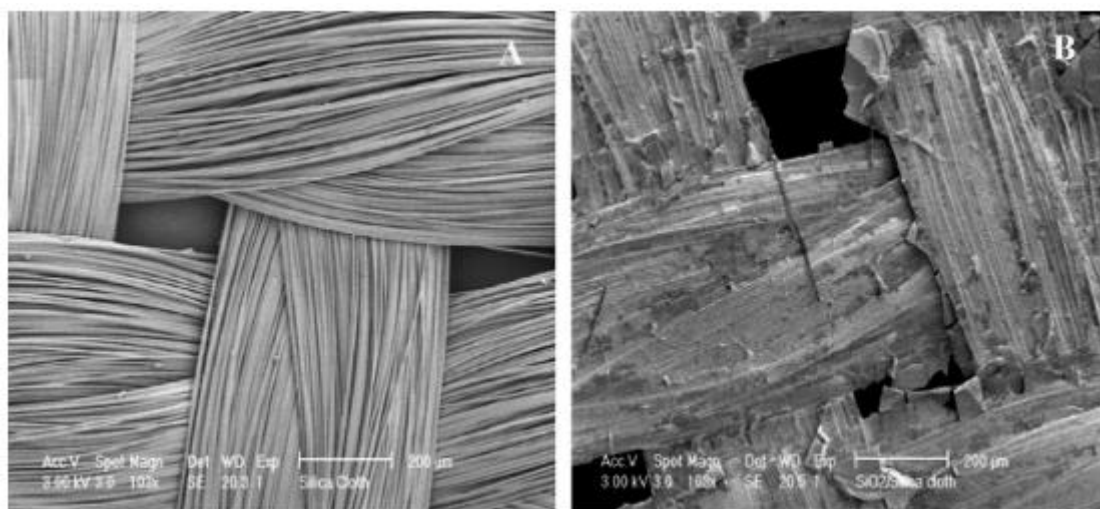
1. Μελέτη της τροποποίησης πυριτικών ινών από μείγμα SiB₆/SiO₂ στις ιδιότητες σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ρητίνες²¹⁵.

Οι πυριτικές ίνες είναι γνωστές για τη χαμηλή θερμική διαστολή τους και την εξαιρετική αντοχή τους στη θερμοκρασία. Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές ένα στρώμα εμπορικής εποξειδικής ρητίνης (PR) προσκολλάται φυσικά (παράγοντας επικάλυψης - sizing agent) στην επιφάνεια τους (PRC υλικά), προσδίδοντας μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα. Ωστόσο ο παράγοντας αυτός μπορεί να υποβληθεί σε αντιδράσεις καύσης σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C, αφήνοντας εκτεθειμένη την επιφάνεια του υλικού, οδηγώντας εν τέλει στην μηχανική εξασθένηση του. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>1000°C) οι ίνες παρουσιάζουν μειωμένη μηχανική αντοχή κατά 95% λόγω της σταδιακής κρυστάλλωσης τους. Στην παρούσα μελέτη οι ερευνητές προσπάθησαν να τροποποιήσουν την επιφάνεια των ινών με ένα μείγμα SiB₆ και silica sol (1:5) μέσω της μεθόδου εμποτισμού υπό κενό (SiB₆/SiO₂ -QF-PRC) και να

συγκρίνουν τις ιδιότητες του υλικού αυτού με τις τροποποιημένες -με την ίδια μέθοδο- ίνες μόνο με silica sol (SiO_2 -QF-PRC) και τις μη τροποποιημένες ίνες (QF-PRC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τροποποίηση με silica sol δεν επηρεάζει την κρυστάλλωση του υλικού, αλλά η εισαγωγή SiB_6 σχηματίζει ένα νέο επιφανειακό στρώμα με άμορφο SiO_2 αυξάνοντας την θερμοκρασία κρυστάλλωσης των ινών πυριτίας και συνεπώς την μηχανική αντοχή τους. Το $\text{SiB}_6/\text{SiO}_2$ -QF-PRC υλικό παρουσιάζει δυνατότητες μελλοντικής εφαρμογής για θερμική προστασία και αντοχή σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.

2. Καταλυτική διάσπαση φυσικού αερίου, από καταλύτες λεπτής στιβάδας Ni με τη χρήση πυριτικού υφάσματος²¹⁶.

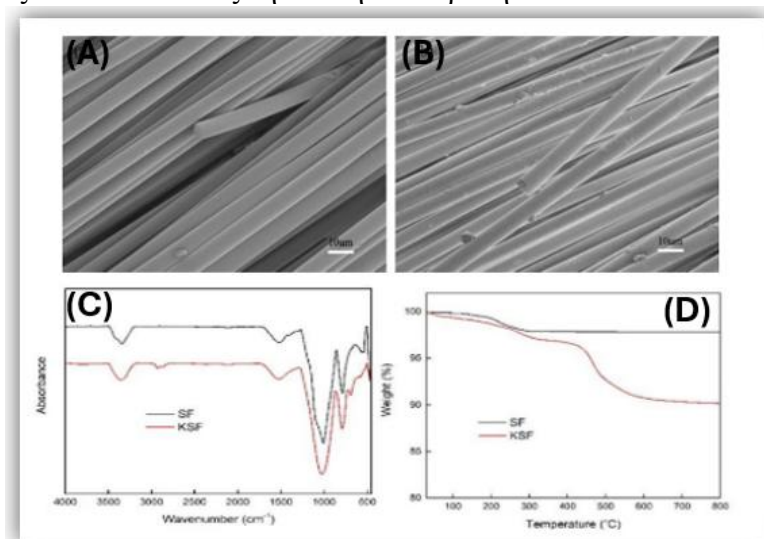
Η ζήτηση σε υδρογόνο (H_2) που σχετίζεται με την καθαρή ενέργεια και την εισαγωγή του σε κυψέλες καυσίμου, καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη διεργασιών παραγωγής υδρογόνου υψηλής καθαρότητας με τις δυνατότερο λιγότερες εκπομπές CO_2 . Σε αυτό το πλαίσιο η καταλυτική διάσπαση του φυσικού αερίου (CDNG) σε υδρογόνο ($\text{H}_{2(g)}$) και άνθρακα ($\text{C}_{(s)}$) προσελκύει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η χρήση του Ni στα καταλυτικά συστήματα έχει αποδεχτεί ιδιαίτερα δραστική σε θερμοκρασίες αντίδρασης ($500\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$). Στην παρούσα εργασία, οι ερευνητές αξιολόγησαν την δράση Ni/ SiO_2 /silica cloth καταλυτών, με έναν πρότυπο πολυστρωματικό αντιδραστήρα για την CDNG αντίδραση. Διερεύνησαν τον τύπο του άνθρακα που σχηματίζεται ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης μιας και η παράμετρος αυτή λαμβάνεται υπόψη για τον σχηματισμό καταλυτών και αντιδραστήρων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τροποποίηση του πυριτικού υφάσματος, που πραγματοποιήθηκε με επίστρωση (washcoating) ενός εναιωρήματος κολλοειδούς SiO_2 (Ludox LS, SABET, $215\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), προκειμένου το πυριτικό ύφασμα να λειτουργήσει ως ένα υλικό υποστήριξης με κατάλληλη επιφάνεια. Αναφέρεται πως η διαδικασία της εμβάπτισης βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την επίστρωση του SiO_2 σε ποσοστό 35%. Στην [Εικόνα 61] φαίνεται ξεκάθαρα η τροποποίηση της επιφάνειας του πυριτικού υφάσματος μετά την εμβάπτιση σε Ludox LS, κάτι που διευκολύνει την περαιτέρω τροποποίησή του.



Εικόνα 61: Εικόνες SEM της επιφάνειας του υφάσματος πυριτικής βάσης Α) πριν Β) μετά την εμβάπτιση σε εναιώρημα κολλοειδούς SiO_2 ²¹⁶.

3. Τροποποίηση υφασμάτων πυριτίας με (3-Αμινοπροπυλο)τριαιθοξυσιλάνιο με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} από λύματα²¹⁷.

Μεταξύ των υφιστάμενων τεχνικών, η προσρόφηση θεωρείται αποτελεσματική και χαμηλού κόστους τεχνική για την απομάκρυνση τοξικών ιόντων βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Τα υλικά με βάση το SiO_2 θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, λόγω της εύκολης τροποποίησης τους και της εξαιρετικής θερμικής σταθερότητας τους. Με το σκεπτικό αυτό οι ερευνητές προχώρησαν στην τροποποίηση υφασμάτων πυριτικής βάσης με (3-Αμινοπροπυλο)τριαιθοξυσιλάνιο με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} από λύματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και σε αυτήν την περίπτωση ο τρόπος επεξεργασίας της επιφάνειας του υφάσματος. Αρχικά για την απομάκρυνση τυχόν οργανικών διαλυτών και άλλων ακαθαρσιών το ύφασμα παρέμεινε βυθισμένο σε ακετόνη για 24h και στη συνέχεια εμποτίστηκε σε $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3) στους 60°C για μία ώρα. Έπειτα από πολλές εκπλύσεις με καθαρό νερό και ξήρανση, πραγματοποιήθηκε grafting στην επιφάνεια του με (3-Αμινοπροπυλο)τριαιθοξυσιλάνιο. Η επιτυχία της τροποποίησης του υφάσματος επιβεβαιώνεται από τις τεχνικές χαρακτηρισμού SEM, FT-IR και TGA, όπως φαίνονται στην [Εικόνα 62]. Από τις εικόνες SEM διακρίνεται οπτική αλλαγή της μορφολογίας του υφάσματος καθώς η επιφάνεια του γίνεται πιο τραχιά και υπάρχουν σωματίδια πάνω σε αυτή. Από την φασματοσκοπία FT-IR γίνονται φανερές οι δονήσεις τάσης δεσμού ν(C-H) στα $2937,5 \text{ cm}^{-1}$ και $2883,2 \text{ cm}^{-1}$ λόγω της προπυλ-ομάδας που εισάγεται. Τέλος το ποσοστό απώλειας μάζας του τροποποιημένου υφάσματος στα 9.74% έναντι του 2.15% υποδηλώνουν την επιτυχή ομοιοπολική σύνδεση του σιλανίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα προσρόφησης του παραγόμενου υλικού μπορεί να φθάσει τα $178,46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ και να διατηρήσει την αποτελεσματικότητα του έπειτα από δέκα κύκλους χρήσης υποδεικνύοντας την καλή σταθερότητα του.



Εικόνα 62: Τεχνικές χαρακτηρισμού (A) SEM του μη- τροποποιημένου υφάσματος πυριτίας (SF), (B) SEM του τροποποιημένου με αμινο-προπυλ-ομάδες υφάσματος πυριτίας (KSF), (C) FT-IR των υλικών SF και KSF, (D) TGA, επί τοις εκατό μεταβολή της μάζας των υλικών SF και KSF²¹⁷.

1.2 Πειραματικό μέρος

Στο θεωρητικό μέρος του παραρτήματος αναλύθηκε η ανάγκη για τροποποίηση των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με σκοπό την ενίσχυση της λειτουργικότητας τους, την προσθήκη νέων ιδιοτήτων και την εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Λόγω των σπουδαίων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του SiO_2 έγινε αναφορά στην τροποποίηση των υφασμάτων με επίστρωση SiO_2 (Silica Coated) αλλά και των υφασμάτων πυριτικής βάσης (Silica Fabrics), με έμφαση στις μεθόδους και τεχνικές επεξεργασίας της επιφάνειάς τους. Λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του FA από το μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ ⁹² και της ικανότητας αποπρωτονίωσης του FA από σωματίδια $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ενισχύοντας την απόδοση της αντίδρασης, όπως προτάθηκε πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας⁸⁰, προχωρήσαμε στην τροποποίηση υφάσματος πυριτικής βάσης με λειτουργικές ομάδες NH_2 (Silica Cloth@APTES ή S.C@APTES) με στόχο την επεξεργασία του μυρμηκικού οξέος και την εισαγωγή του στο καταλυτικό σύστημα της αντίδρασης. Έπειτα από πειράματα διερεύνησης αποτελεσματικής τροποποίησης της επιφάνειάς του καταλήξαμε στην σύνθεση και χαρακτηρισμό του τελικού υλικού S.C@APTES. Η δράση του ως μέσο αποπρωτονίωσης του φορμικού οξέος μελετήθηκε στην ομογενή κατάλυση του συστήματος $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3/\text{FA}/\text{PC}$ σε μοριακή αναλογία $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ 1:1, με χρήση 7,5 μmol Fe^{II} υπό συνεχόμενη τροφοδοσία FA. Στον [Πίνακας 11] παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 11: Πίνακας υλικών και χημικών αντιδραστηρίων.

Αντιδραστήρια	Κωδικός / Προμηθευτής	Καθαρότητα (%κ.β.)
Υφασμα πυριτικής βάσης	Κολλέρης Ε.Ε.	94% SiO_2
Υπερκάθαρο νερό	1153332500 / Merck	HPLC- grade
Μεθανόλη	822283 / Merck	99%
(3-Αμινοπροπυλο)τρίαιθοξυσιλάνιο	440140 / Sigma-Aldrich	99%
Υδροξείδιο του νατρίου	106498 / Merck	για ανάλυση
Υδροφθορικό οξύ	100335 / Merck	40%
LUDOX [®] LS colloidal silica SA ~215 m^2/g , pH =8	420808 / Sigma-Aldrich	30 % εναιώρημα σε H_2O
LUDOX [®] SM colloidal silica SA 320-400 m^2/g , pH = 9,7-10,3	420794 / Sigma-Aldrich	30 % εναιώρημα σε H_2O

1.2.1 Χαρακτηρισμός του μη τροποποιημένου υφάσματος πυριτίας (S.C)

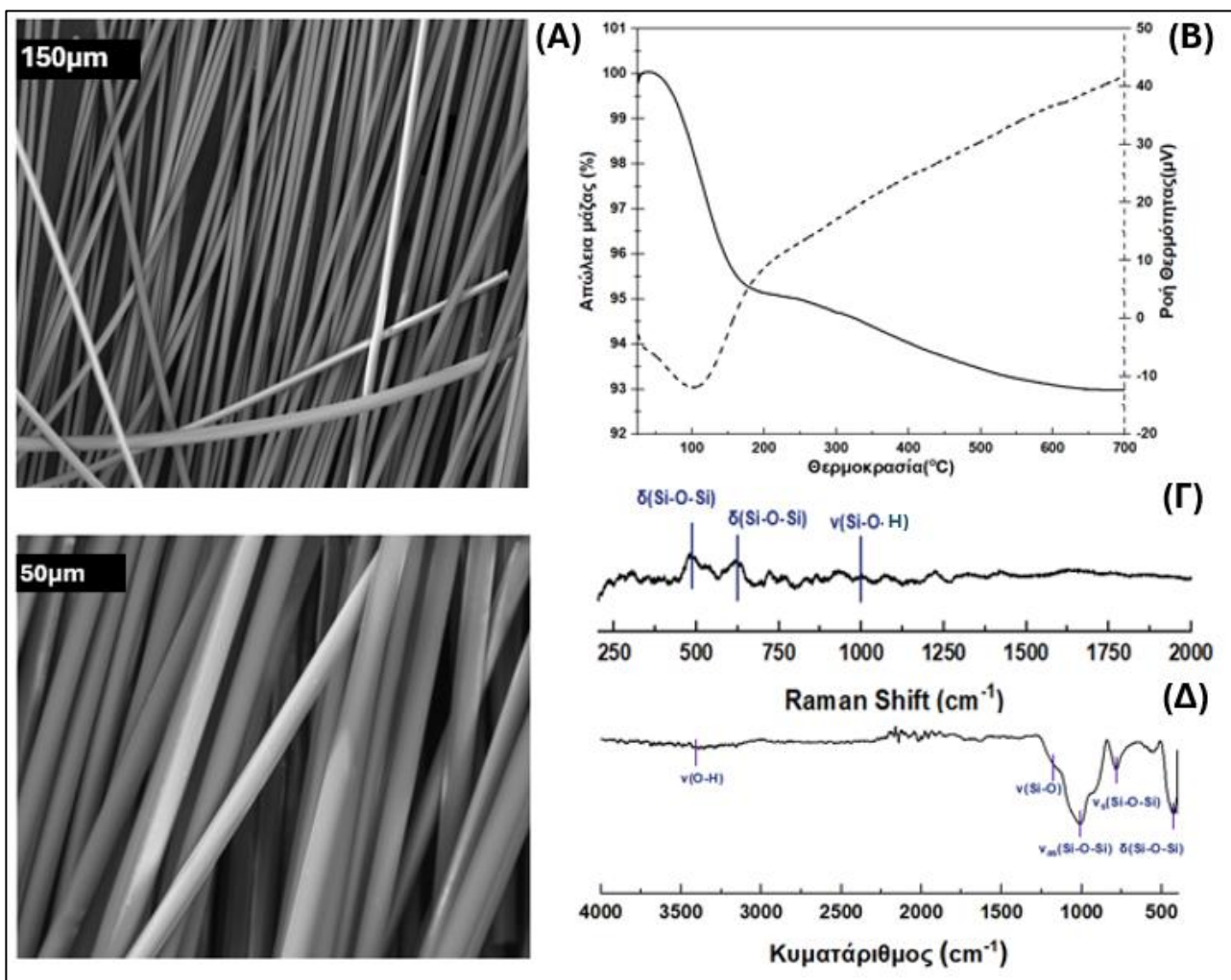
Το ύφασμα πυριτίας προμηθεύτηκε από την εταιρία *ΚΟΛΛΕΡΗΣ Ε.Ε* και είναι εισαγόμενο προϊόν *ΗΑΚΟΤΗΕΜ®-1200* της εταιρίας *ΗΚΟ*, πάχους 0,6mm και βάρους 620g/m² [Εικόνα 63]. Ανήκει στην κατηγορία υφασμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε SiO₂ (94 %), με μικρό ποσοστό προσμίξεων Al₂O₃ (2%-4,5%) και Na₂O (<1%). Σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων είναι ανθεκτικό στις περισσότερες χημικές ενώσεις, εκτός από υδροφθορικό οξύ, το φωσφορικό οξύ και ισχυρές βάσεις. Έχει εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες ενώ παράλληλα είναι φιλικό προς το δέρμα.



Εικόνα 63: Απεικόνιση του υφάσματος πυριτίας (S.C), όπως αυτό προμηθεύτηκε.

Πριν την τροποποίηση του υφάσματος πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του εμπορικά διαθέσιμου προϊόντος με φασματοσκοπία Raman, FT-IR, ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM και θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTA) [Εικόνα 64]. Από τις εικόνες SEM διακρίνεται η λεία και ινώδης μορφή του υλικού. Λεπτές ίνες από υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ πλέκονται με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί το τελικό ύφασμα. Με βάση το θερμοδιάγραμμα παρατηρούμε στην περιοχή 25 °C-190 °C απώλεια μάζας της τάξης του 5% που συνοδεύεται από ενδόθερμη καμπύλη και σχετίζεται με την εξάτμιση μορίων διαλυτών εγκλωβισμένων στο πλέγμα του υφάσματος. Από τους 200°C έως και τους 550°C, η ελάττωση της μάζας κατά 2% περίπου μπορεί να σχετίζεται με απομάκρυνση τυχόν οργανικών καταλοίπων ή και με διαδικασίες συμπύκνωσης πυριτικών δακτυλίων (Si-O-Si) οδηγώντας σε αναδιοργάνωση της επιφανειακής δομής του υφάσματος. Από την φασματοσκοπία Raman διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για ένα υλικό με έντονο φθορισμό και ύστερα από την αφαίρεση του υποβάθρου έγιναν ορατές οι χαρακτηριστικές δονήσεις ν(Si-OH) στα 995cm⁻¹, και δ(Si-O-Si) στα 622 cm⁻¹ και 485 cm⁻¹. Τέλος η δομή του υλικού επιβεβαιώνεται και μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR με τις κορυφές του πυριτικού πλέγματος να εμφανίζονται στα 1.175 cm⁻¹ [ν(Si-O)], στα 1.012 cm⁻¹ [ν_{as}(Si-O)], στα 785cm⁻¹ [ν_s(Si-O-Si)] και στα 430 cm⁻¹ [δ(Si-O-Si)]. Η μικρή έντασης κορυφή στα 3400cm⁻¹ που αποδίδεται στην δόνηση ν(O-H),

υποδηλώνει την παρουσία ομάδων σιλανολών Si-OH σε μικρό ποσοστό στην επιφάνεια του, γεγονός που καθιστά δυσκολότερη την μετέπειτα τροποποίηση του.



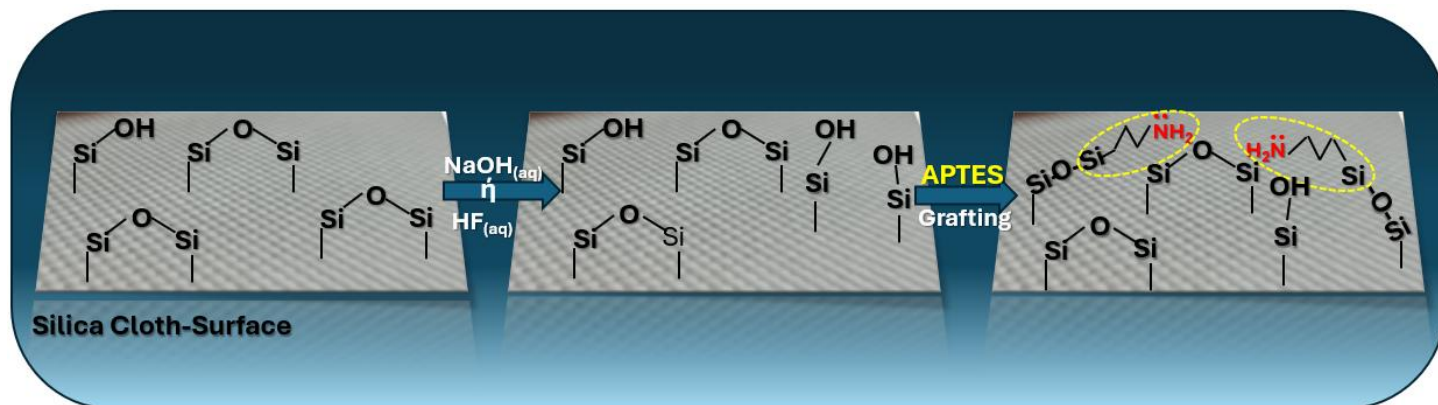
Εικόνα 64: Χαρακτηρισμός του υλικού S.C. (A) Εικόνες SEM (εστιακό βάθος 150μm και 50μm), (B) θερμοδιάγραμμα TG/DTA, (Γ) φάσμα Raman, (Δ) φάσμα FT-IR.

1.2.2 Τροποποίηση της επιφάνειας του S.C με λειτουργικές αμινομάδες (S.C@APTES)

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιφανειακή τροποποίηση ενός υλικού είναι η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων. Τα υφάσματα υψηλής περιεκτικότητας σε πυριτία φαίνεται πως διαθέτουν μικρό ποσοστό ομάδων Si-OH στην επιφάνειά τους, γεγονός που περιορίζει την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η διερευνητική προσέγγιση επεξεργασίας του S.C επεκτάθηκε σε δύο κύριους άξονες : i) την υδρόλυση των ομάδων σιλοξανίων (Si-O-Si) σε αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον ii) την επίστρωση του υλικού με υδατικό εναιώρημα κολλοειδούς silica, εμπορικά διαθέσιμη ως Ludox. Για λειτουργικούς λόγους το ύφασμα κόπηκε σε κυκλικά κομμάτια, διαμέτρου περίπου 2,5 εκατοστών και μάζας περίπου 500mg.

Υδρόλυση ομάδων Si-O-Si σε όξινες και βασικές συνθήκες

Η επώση του S.C σε υδατικό διάλυμα οξέος ή βάσης, οδηγεί στην υδρόλυση των ομάδων Si-O-Si και τον σχηματισμό επιφανειακών ομάδων σιλανολών Si-OH όπως περιγράφεται στην [Εικόνα 65].

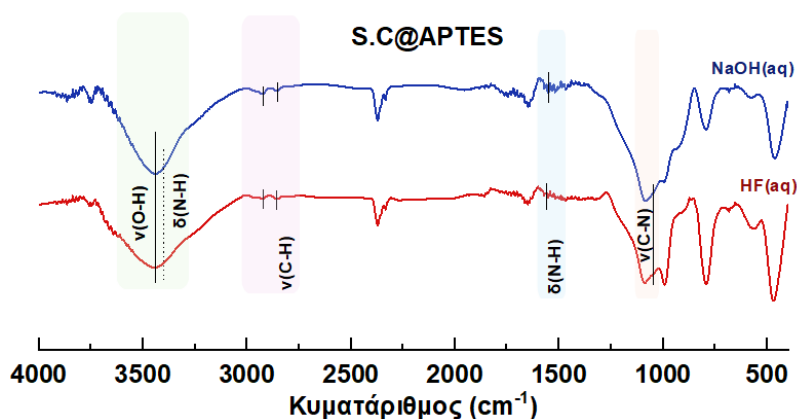


Εικόνα 65: Σχηματική απεικόνιση της επιφανειακής τροποποίησης του S.C με ομοιοπολική σύνδεση του (3-αμινοπροπυλο)τριοξοσιλάνιο (APTES) ύστερα από κατεργασία σε αλκαλικό ή όξινο διάλυμα.

Στην περίπτωση κατεργασίας με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) τα κομμάτια υφάσματος εμποτίστηκαν πλήρως στο διάλυμα (pH ~ 8-9) για διάστημα περίπου δύο (2) ωρών. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε έκπλυση με υπερκάθαρο νερό, μεθανόλη και ξήρανση τους. Για την κατεργασία των δειγμάτων σε όξινες συνθήκες, επιλέχθηκε υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) 16%. Δεδομένου ότι πρόκειται για ένα σχετικά πυκνό διάλυμα οξέος, τα υφάσματα εμποτίστηκαν σε αυτό μόνο για πέντε (5) λεπτά και ύστερα πραγματοποιήθηκε έκπλυση με υπερκάθαρο νερό, μεθανόλη και ξήρανση. Η επίδραση του οξέος στην επιφάνεια του S.C είναι φανερή μιας και αυτό – στις δεδομένες συνθήκες- γίνεται πιο τραχύ και ελαφρώς πιο λεπτό. Και στις δύο περιπτώσεις ακολούθησε η επιφανειακή τροποποίηση με ομοιοπολική σύνδεση (grafting) του (3-αμινοπροπυλο)τριοξοσιλάνιο (APTES) με τεχνική αναρροής (reflux). Για το σκοπό αυτό σε μία σφαιρική φιάλη των 50mL προστέθηκαν τρία (3) κομμάτια υφάσματος, 15mL μεθανόλης (EtOH), 3mL APTES υπό ανάδευση στους 60°C για 24 ώρες.

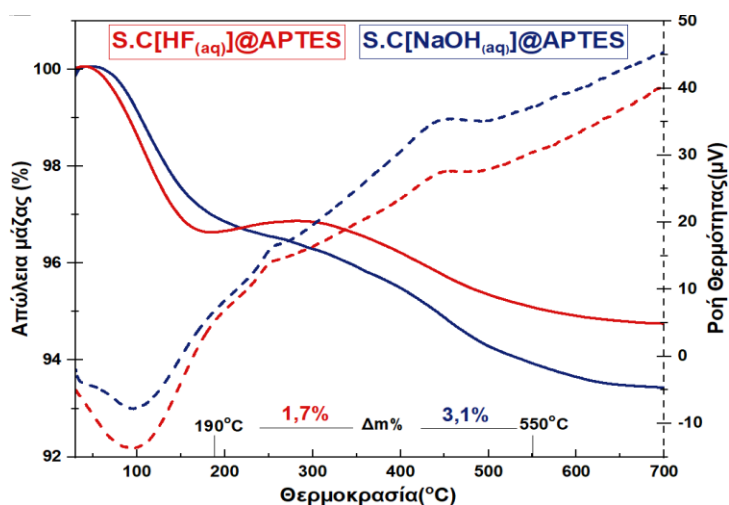
Ο χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR και θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση TG/DTA. Στο [Σχήμα 32] παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των S.C@APTES. Στα φάσματα διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στο πυριτικό πλέγμα, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω. Μετά το grafting με APTES παρατηρείται η εμφάνιση ώμου στα 3.300cm⁻¹ που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών δ(N-H). Εμφανείς είναι και οι κορυφές στα 2.921 cm⁻¹ και 2.857 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις τάσεις των δεσμών ν_{as}(C-H) και ν_s(C-H) αντίστοιχα, που υποδηλώνουν την παρουσία ομάδων -CH₂ του οργανοσιλανίου που ακινητοποιήθηκε στην επιφάνεια του S.C. Ενδείξεις της επιτυχούς τροποποίησης, αποτελεί και η ύπαρξη κορυφής στα 1.549 cm⁻¹ που αποδίδεται στην δόνηση κάμψης των δεσμών δ(N-H) και αυτής στα 1.046 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης των δεσμών ν(C-N). Με βάση αυτά τα δεδομένα,

επιβεβαιώνεται η ακινητοποίηση των αμινο-προπυλ ομάδων στην επιφάνεια του υφάσματος και στις δύο περιπτώσεις κατεργασίας.



Σχήμα 32: Φάσματα FT-IR των υλικών S.C@APTES , αφού έχει προηγηθεί κατεργασία με NaOH(aq) (μπλε γραμμή) και HF(aq) (κόκκινη γραμμή).

Με σκοπό την ποσοτικοποίηση των αμινο-προπυλ-ομάδων στα υλικά S.C@APTES , πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική διαφορική θερμική ανάλυση των υλικών σε θερμοκρασιακό εύρος από 25°C έως 700 °C σε οξειδωτικές συνθήκες. Όπως φαίνεται από το θερμοδιάγραμμα [Σχήμα 33], τα δύο υλικά εμφανίζουν παρόμοιο προφίλ θερμικής ροής γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή τροποποίηση και των δύο. Η ενδόθερμη καμπύλη γύρω στους 100 °C σχετίζεται με την απομάκρυνση εγκλωβισμένων μορίων διαλυτών. Η παρουσία καμπυλών στους 250 °C και 450 °C, υποδηλώνει εξώθερμες διεργασίες που οφείλονται στην καύση του οργανικού τμήματος της επιφάνειας των υφασμάτων. Στην περίπτωση που έχει γίνει κατεργασία με υδατικό διάλυμα NaOH, παρατηρείται συνολική απώλεια μάζας περίπου 3%, που αντιστοιχεί σε 1% κ.β ή αλλιώς 0,17mmol αμινο-προπυλ-ομάδων ανά γραμμάριο υλικού. Ωστόσο όταν έχει προηγηθεί κατεργασία του υφάσματος με υδατικό διάλυμα οξέος, διαπιστώνεται αύξηση της μάζας του υλικού στην περιοχή από 200 °C έως 300 °C και συνολική απώλεια μάζα στο 1,7%. Παρόλο που το ύφασμα φαίνεται να έχει υποστεί τροποποίηση, δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ποσότητα των οργανικών μορίων που έχουν συνδεθεί στην επιφάνεια του.

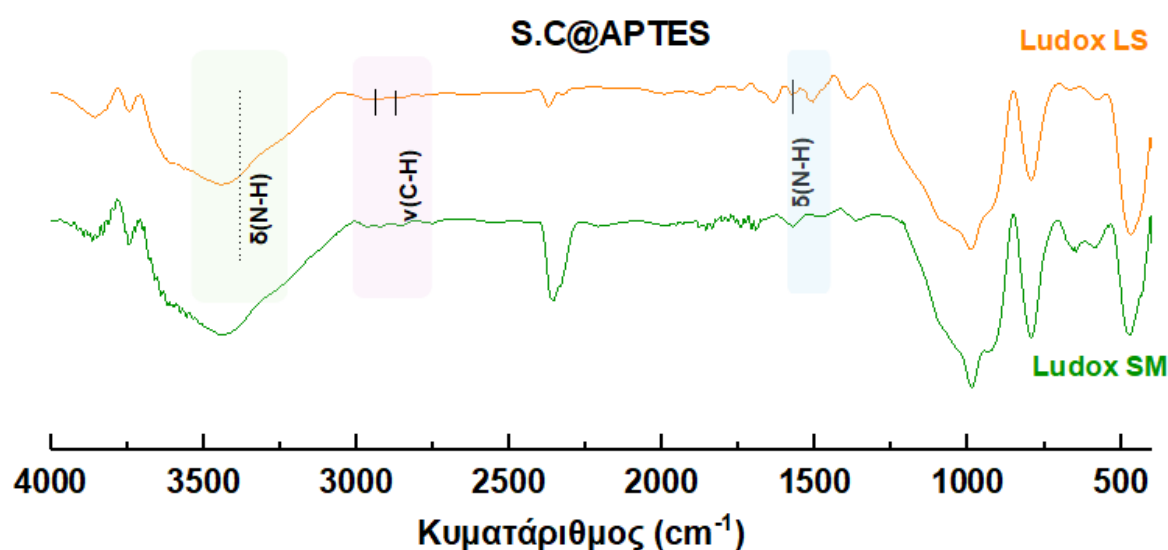


Σχήμα 33: Θερμοδιάγραμμα TG/DTA των υλικών S.C@APTES, όταν έχει προηγηθεί κατεργασία με NaOH(aq) (μπλε γραμμή) και HF(aq) (κόκκινη γραμμή)

Επίστρωση υδατικού εναιωρήματος κολλοειδούς SiO_2 στην επιφάνεια του S.C

Για την επίστρωση SiO_2 στην επιφάνεια του υφάσματος, επιλέχθηκε η τεχνική εμποτισμού με εναιωρήματα κολλοειδούς SiO_2 , εμπορικά γνωστά ως Ludox. Για το λόγο αυτό συντέθηκαν δύο υλικά S.C@ APTES, στα οποία προηγήθηκε κατεργασία με **LUDOX® LS** και **LUDOX® SM**, τα χαρακτηριστικά των οποίων αναγράφονται στον πίνακα των αντιδραστηρίων. Σκοπός ήταν η αύξηση της λειτουργικής επιφάνειας των υφασμάτων με την προσθήκη νέων ομάδων σιλανολών Si-OH. Δεδομένου ότι τα εναιωρήματα είναι ελαφρώς αλκαλικά ενοείται ο σχηματισμός δεσμών Si-O-Si μεταξύ της κολλοειδούς silica Ludox και της επιφάνειας του υφάσματος. Η επεξεργασία σε κάθε περίπτωση περιελάμβανε τον πλήρη εμποτισμό τριών κομματιών S.C σε 15mL Ludox, υπό ανάδευση στους 55 °C- 60 °C για διάστημα δύο (2) ωρών. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε επιφανειακή ομοιοπολική σύνδεση του APTES, όπως περιεγράφηκε αναλυτικότερα παραπάνω.

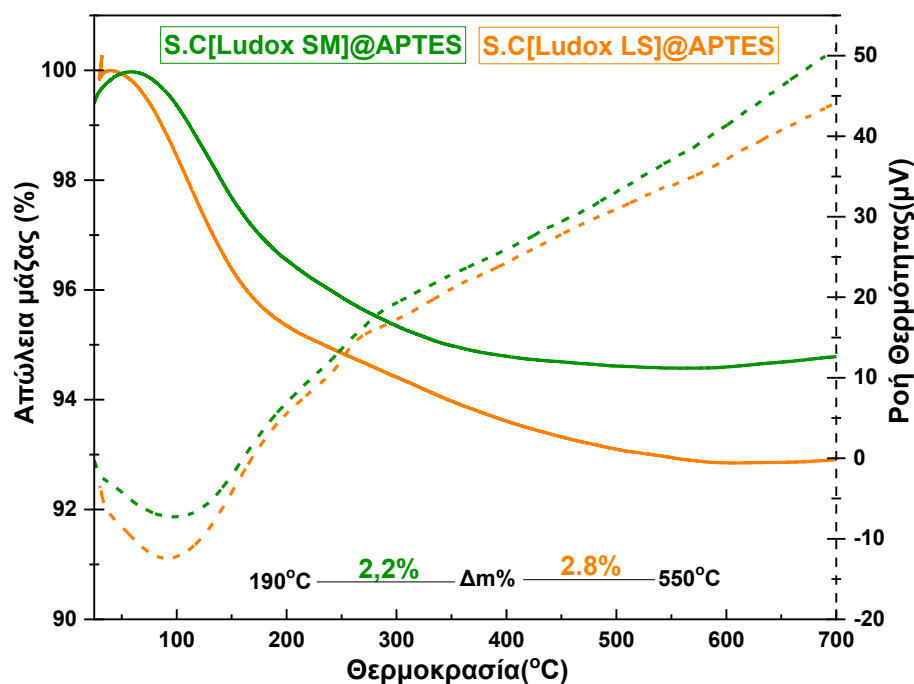
Και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των υλικών με φασματοσκοπία FT-IR, όπως φαίνεται στο [Σχήμα 34]. Η ακινητοποίηση του οργανοσιλανίου επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη κορυφών στα 3.390 cm^{-1} [δονήσεις $\delta(\text{N-H})$], στα 2.942 cm^{-1} , 2.871 cm^{-1} [δονήσεις $\delta(\text{C-H})$] και τέλος από την κορυφή στα 1.572 cm^{-1} [δονήσεις $\delta(\text{N-H})$].



Σχήμα 34: Φάσματα FT-IR, των υλικών S.C @ APTES , ύστερα από κατεργασία με εναιώρημα Ludox LS (πορτοκαλί γραμμή) και Ludox SM (πράσινη γραμμή)

Η θερμική ανάλυση των S.C@APTES, πραγματοποιήθηκε από τους 25 °C έως 700 °C σε οξειδωτικές συνθήκες. Όπως φαίνεται στο θερμοδιάγραμμα του [Σχήμα 35], παρατηρούνται οι εξώθερμες καμπύλες καύσης του οργανικού τμήματος στους 260 °C για το υλικό που είχε υποστεί κατεργασία με Ludox LS και στους 290 °C όταν η κατεργασία πραγματοποιήθηκε με Ludox SM. Η καύση σε υψηλότερη θερμοκρασία είναι ενδεικτική της επιτυχούς επίστρωσης SiO_2 και στις δύο περιπτώσεις, εξαιτίας της επιπλέον θερμικής σταθερότητας. Διαπιστώνεται ακόμη πως η εξώθερμη καμπύλη στους 450 °C δεν είναι τόσο εμφανής, συγκριτικά με τα υλικά

που υπέστην όξινη ή αλκαλική υδρόλυση, ως μέρος της προ-επεξεργασίας τους. Επίσης διακρίνεται ένα εντελώς διαφορετικό προφίλ όσον αφορά την απώλεια μάζας των υλικών. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται να επικρατεί η καύση των οργανικών μορίων με έναν πιο ομοιόμορφο τρόπο, σε αντίθεση με τα δείγματα S.C[NaOH_(aq)]*@*APTES και S.C[HF_(aq)]*@*APTES. Από την απώλεια μάζας που σχετίζεται με την καύση του οργανικού τμήματος προκύπτει ότι στο S.C[Ludox LS]*@*APTES περιέχονται 0,14 mmol ανά γραμμάριο υλικού αμινοπροπυλ-ομάδες, ενώ στο S.C[Ludox SM]*@*APTES 0,04 mmol.



Σχήμα 35: Θερμοδιάγραμμα TG/DTA των υλικών S.C*@*APTES, όταν έχει προηγηθεί κατεργασία με Ludox SM (πράσινη γραμμή) και Ludox LS (πορτοκαλί γραμμή)

Με βάση τους χαρακτηρισμούς που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώνεται η επιτυχής ακινητοποίηση του αντιδραστηρίου APTES, στην επιφάνεια και των τεσσάρων υφασμάτων. Στα φάσματα FT-IR εντοπίζονται οι δονήσεις που σχετίζονται με χαρακτηριστικές ομάδες του οργανοσιλανίου. Από τα θερμοδιαγράμματα, φανερώνεται η επίδραση της κατεργασίας των S.C στην μετέπειτα επιφανειακή τροποποίηση τους, τόσο στο θερμικό προφίλ των καμπυλών όσο και στο ποσοστό φόρτωσης των οργανικών μορίων. Τα δείγματα με προ-επεξεργασία με NaOH_(aq) εμφάνισαν το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας μάζας, ενώ αυτά με HF_(aq) το μικρότερο. Η κατεργασία με κolloειδή silica Ludox, οδήγησε στην μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα των υφασμάτων και σε ενδιάμεσα ποσοστά φόρτωσης APTES. Δεδομένου ότι η τροποποίηση των S.C έγινε με στόχο την αποπρωτονίωση του FA πριν την εισαγωγή του στο καταλυτικό σύστημα Fe^{II}/PP₃/FA/PC, ως υλικό επεξεργασίας επιλέχθηκε το S.C[Ludox LS]*@*APTES, που εμφανίζει ικανοποιητικό ποσοστό αμινοπροπυλ-ομάδων στην επιφάνειά του (0,8% ή 0,14mmol/g υλικού) και παράλληλη δομική σταθερότητα λόγω της επιπλέον επίστρωσης με SiO₂.

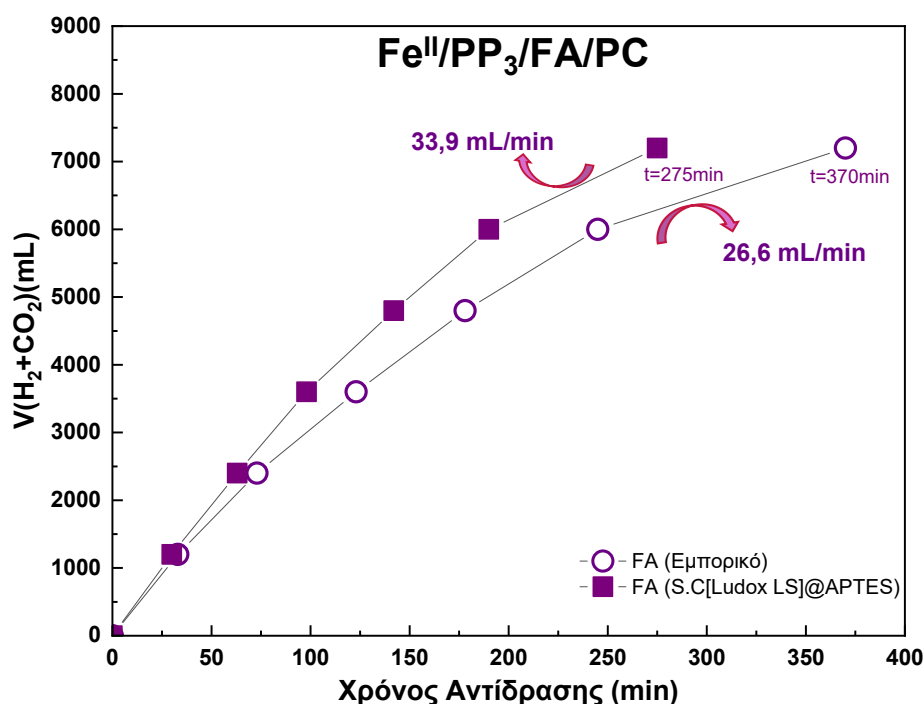
1.2.3 Η επίδραση του τροποποιημένου υφάσματος S.C@APTES στην επεξεργασία του FA πριν την καταλυτική αφυδρογόνωση του από το μοριακό καταλύτη $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$.

Με βάση τον προτεινόμενο καταλυτικό κύκλο όπως αυτός περιεγράφηκε στην υποενότητα 2.2.2, η αφυδρογόνωση του FA θα λειτουργούσε βοηθητικά στο σχηματισμό των δραστικών καταλυτικών ειδών $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PP}_3)]^+$. Για το σκοπό αυτό, τόσο στην αρχή όσο και κατά την διάρκεια της συνεχόμενης τροφοδοσίας, χρησιμοποιούνταν ποσότητα FA που προηγουμένως είχε έρθει σε επαφή με το υλικό S.C@APTES. Ως σχετική διάταξη επεξεργασίας αποτέλεσε ένα ποτήρι ζέσεως των 25mL, μέσα στο οποίο τοποθετήθηκαν δύο κομμάτια (περίπου 1g) του S.C[Ludox LS]@APTES και 10mL FA. Το όλο σύστημα αναδευόταν συνεχώς μέχρι το τέλος της αντίδρασης.



Εικόνα 66: Απεικόνιση της διάταξης επεξεργασίας του FA από το υλικό S.C[Ludox LS]@APTES.

Η επίδραση του επεξεργασμένου FA παρουσιάζεται για μία προσθήκη PP_3 στο καταλυτικό σύστημα με την καμπύλη παραγωγής αερίων να παριστάνεται στο [Σχήμα 36]. Είναι εμφανές πως μετά την αλληλεπίδραση του FA με το τροποποιημένο ύφασμα, ο ρυθμός παραγωγής των αερίων αυξάνεται από 26,6 mL/min σε 33,9mL/min ποσοστό της τάξης του 27,4%. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την περίπτωση το χρώμα του διαλύματος είναι πιο έντονο ροζ-κόκκινο συγκριτικά με την προσθήκη του ακατέργαστου FA, ένδειξη της χηλικής συμπλοκοποίησης του οξέος. Παράλληλα, ο χρόνος παραγωγής 7.200mL αερίων είναι μικρότερος για το υπό μελέτη σύστημα. Παρόλα αυτά η περαιτέρω προσθήκη PP_3 , σε συνδυασμό με την εισαγωγή επεξεργασμένου FA, οδήγησε μακροπρόθεσμα σε πτώση της καταλυτικής δραστηριότητας και απόδοσης του συστήματος.



Σχήμα 36: Καμπύλες παραγωγής αερίων για το καταλυτικό σύστημα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ ύστερα από την μερική αποπρωτονίωση του FA από το $\text{S.C}[\text{Ludox LS}]\text{@APTES}$. Συνθήκες αντίδρασης: $7,5 \mu\text{mol Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5,2 \text{ mg PP}_3$ σε 2 mL FA και 5 mL PC

1.3 Συμπεράσματα

Στο παράστημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνήθηκε η δυνατότητα ενίσχυσης της καταλυτικής απόδοσης ενός ομογενούς συστήματος μέσω της χρήσης ενός υφάσματος υψηλής περιεκτικότητας σε πυριτία, χωρίς την προσθήκη ποσότητας βάσης, όπως απαιτείται σε προγενέστερες μελέτες. Ύστερα από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση των τεχνικών τροποποίησης υφασμάτων και των εφαρμογών τους, σχεδιάστηκε μια σειρά κατεργασιών για την ενεργοποίηση της επιφάνειας και την προσθήκη λειτουργικών αμινομάδων σε αυτό. Για την επεξεργασία του υφάσματος λάβαμε υπόψη το περιορισμένο ποσοστό ελεύθερων ομάδων σιλανολών στην επιφάνεια του και εφαρμόστηκε αρχικά η έκθεσή του σε όξινες ή αλκαλικές συνθήκες, ενώ στην συνέχεια υιοθετήθηκε η επίστρωση SiO_2 μέσω εμποτισμού σε εναιωρήματα Ludox. Σε κάθε περίπτωση ακολούθησε grafting με το οργανοσιλάνιο APTES που φέρει τις επιθυμητές για την αποπρωτονίωση αμινομάδες. Και στα τέσσερα υλικά που παρασκευάστηκαν φάνηκε επιτυχής η ακινητοποίηση των μορίων. Ωστόσο για λόγους τεχνικούς, ανθεκτικότητας και αποτελεσματικότητας του υλικού επιλέχθηκε για καταλυτική εφαρμογή το $\text{S.C}[\text{Ludox LS}]\text{@APTES}$. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ικανοποιητικά και σίγουρα ενθαρρυντικά για μελλοντικές εφαρμογές, καθώς αποδείχθηκε ότι ένα ευρέως διαθέσιμο εμπορικό υλικό όπως τα υφάσματα πυριτικής βάσης είναι δυνατόν να τροποποιηθούν με αρκετούς τρόπους και να καλύψουν εφαρμογές στο ευρύ πεδίο των προηγμένων καταλυτικών υλικών.

Βιβλιογραφία

1. Climate Change | United Nations. Published 2023. <https://www.un.org/en/global-issues/climate-change>
2. Moriarty P, Honnery D. *Mitigating Climate Change*. (Ting DSK, Vassel-Be-Hagh A, eds.). Springer International Publishing; 2022. doi:10.1007/978-3-030-92148-4
3. Raihan A. A review of the global climate change impacts, adaptation strategies, and mitigation options in the socio-economic and environmental sectors. *J Environ Sci Econ*. 2023;2(3):36-58. doi:10.56556/jescae.v2i3.587
4. Abbass K, Qasim MZ, Song H, Murshed M, Mahmood H, Younis I. A review of the global climate change impacts, adaptation, and sustainable mitigation measures. *Environ Sci Pollut Res*. 2022;29(28):42539-42559. doi:10.1007/s11356-022-19718-6
5. Arcos JMM, Santos DMF. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. *Gases*. 2023;3(1):25-46. doi:10.3390/gases3010002
6. UNDP. What is climate change mitigation and why is it urgent? Published 2024. <https://climatepromise.undp.org/news-and-stories/what-climate-change-mitigation-and-why-it-urgent>
7. Johnson N, Liebreich M, Kammen DM, Ekins P, McKenna R, Staffell I. Realistic roles for hydrogen in the future energy transition. *Nat Rev Clean Technol*. 2025;1(5):351-371. doi:10.1038/s44359-025-00050-4
8. 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*. 2023;16(4):1723. doi:10.3390/en16041723
9. Su M, Liu F, Abdiryim T, et al. Ultrafine Pd nanoparticles confined in naphthalene-based covalent triazine frameworks for efficient and stable hydrogen production from formic acid. *Fuel*. 2025;381(PA):133328. doi:10.1016/j.fuel.2024.133328
10. Alreshidi MA, Yadav KK, Shoba G, et al. Hydrogen in transport: a review of opportunities, challenges, and sustainability concerns. *RSC Adv*. 2025;15(29):23874-23909. doi:10.1039/D5RA02918J
11. Sun B, Zhang M, Sun Q, Zhong J, Shao G. Review on natural hydrogen wells safety. *Nat Commun*. 2025;16(1):369. doi:10.1038/s41467-024-55773-y
12. Qazi UY. Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for Next-Generation Industrial Applications; Challenges and Expected Opportunities. In: *Advances in Energy Research*. Vide Leaf, Hyderabad; 2022. doi:10.37247/ADERES4EDN.4.22.6
13. Zulfhazli, Keeley AR, Takeda S, Managi S. A systematic review of the techno-economic assessment of various hydrogen production methods of power generation. *Front Sustain*. 2022;3. doi:10.3389/frsus.2022.943145
14. Dhanabalan K, Sriram G, Sannasi V, Ajeya KV, Jung SH, Jung HY. Water splitting catalysts using non-metal covalent organic frameworks: A review. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;51:376-398. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.08.178
15. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;67:597-611. doi:10.1016/j.rser.2016.09.044
16. Chakraborty S, Dash SK, Elavarasan RM, et al. Hydrogen Energy as Future of Sustainable Mobility. *Front Energy Res*. 2022;10(May):1-23. doi:10.3389/fenrg.2022.893475
17. Santra DC, Kawanami H. Recent development in catalysts for the production, storage and release of hydrogen. *Chem Commun*. 2025;61(76):14565-14579. doi:10.1039/D5CC02169C

18. Mohideen MM, Ramakrishna S, Prabu S, Liu Y. Advancing green energy solution with the impetus of COVID-19 pandemic. *J Energy Chem.* 2021;59:688-705. doi:10.1016/j.jechem.2020.12.005
19. Hassan Q, Algburi S, Sameen AZ, Jaszczur M, Salman HM. Hydrogen as an energy carrier: properties, storage methods, challenges, and future implications. *Environ Syst Decis.* 2024;44(2):327-350. doi:10.1007/s10669-023-09932-z
20. Garcia-Navarro J, Isaacs MA, Favaro M, et al. Updates on Hydrogen Value Chain: A Strategic Roadmap. *Glob Challenges.* 2024;8(6):1-17. doi:10.1002/gch2.202300073
21. Osman AI, Mehta N, Elgarahy AM, et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environ Chem Lett.* 2022;20(1):153-188. doi:10.1007/s10311-021-01322-8
22. Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(7):3847-3869. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
23. Gunathilake C, Soliman I, Panthi D, et al. A comprehensive review on hydrogen production, storage, and applications. *Chem Soc Rev.* 2024;53(22):10900-10969. doi:10.1039/D3CS00731F
24. IEA. *Energy and AI*; 2025. <https://www.iea.org/reports/energy-and-ai>
25. Du X, Gao S, Yang G. Machine Learning Applications in Gray, Blue, and Green Hydrogen Production: A Comprehensive Review. *Gases.* 2025;5(2):9. doi:10.3390/gases5020009
26. Mullanu S, Chua C, Molnar A, Yavari A. Artificial intelligence for hydrogen-enabled integrated energy systems: A systematic review. *Int J Hydrogen Energy.* 2025;141(July 2024):283-303. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.08.013
27. Motiramani M, Solanki P, Patel V, et al. AI-ML techniques for green hydrogen: A comprehensive review. *Next Energy.* 2025;8(September 2024). doi:10.1016/j.nxener.2025.100252
28. Butler AJ, Kalam A. AI Predictive Simulation for Low-Cost Hydrogen Production. *Energy Storage Appl.* 2025;2(3):9. doi:10.3390/esa2030009
29. Shash AY, Abdeltawab NM, Hassan DM, Darweesh M, Hegazy YG. Computational Methods, Artificial Intelligence, Modeling, and Simulation Applications in Green Hydrogen Production Through Water Electrolysis: A Review. *Hydrogen.* 2025;6(2):21. doi:10.3390/hydrogen6020021
30. Jamali M, Hajialigol N, Fattahi A. An insight into the application and progress of artificial intelligence in the hydrogen production industry: A review. *Mater Today Sustain.* 2025;30(November 2024):101098. doi:10.1016/j.mtsust.2025.101098
31. Patil RR, Calay RK, Mustafa MY, Thakur S. Artificial Intelligence-Driven Innovations in Hydrogen Safety. *Hydrogen.* 2024;5(2):312-326. doi:10.3390/hydrogen5020018
32. Nuttall WJ, Powell JB, Anaya-Stucchi KL, Bakenne AT, Wilson A. *Insights into the New Hydrogen Economy.* Springer Nature Switzerland; 2025. doi:10.1007/978-3-031-71833-5
33. Zhou Z, Tao J. Hydrogen-powered vessels in green maritime decarbonization: policy drivers, technological frontiers and challenges. *Front Mar Sci.* 2025;12(May). doi:10.3389/fmars.2025.1601617
34. Dash SK, Chakraborty S, Roccotelli M, Sahu UK. Hydrogen Fuel for Future Mobility: Challenges and Future Aspects. *Sustainability.* 2022;14(14):8285. doi:10.3390/su14148285
35. Nqodi A, Mosetlhe TC, Yusuff AA. Advances in Hydrogen-Powered Trains: A Brief Report. *Energies.* 2023;16(18):6715. doi:10.3390/en16186715
36. Günaydın ÖF, Topçu S, Aksoy A. Hydrogen fuel cell vehicles: Overview and current status of hydrogen mobility. *Int J Hydrogen Energy.* 2025;142(January):918-936. doi:10.1016/j.ijhydene.2025.01.412
37. Soleimani A, Hosseini Dolatabadi SH, Heidari M, et al. Progress in hydrogen fuel cell vehicles and up-and-coming technologies for eco-friendly transportation: an international assessment. *Multiscale*

38. Hundai. Hundai N Vision 74. Published 2024. Accessed August 28, 2025. <https://www.hyundai-n.com/en/models/rolling-lab/n-vision-74.do>
39. BMW. BMW iX5. Published 2024. Accessed August 28, 2025. <https://www.bmwusa.com/ix5-hydrogen.html>
40. Hossain Bhuiyan MM, Siddique Z. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. *Int J Hydrogen Energy*. 2025;102(December 2024):1026-1044. doi:10.1016/j.ijhydene.2025.01.033
41. Ishaq H, Dincer I, Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(62):26238-26264. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.149
42. Jayabal R. Hydrogen energy storage with artificial intelligent-powered strategies for a sustainable future: A review. *J Mech Sci Technol*. 2025;39(3):1503-1510. doi:10.1007/s12206-025-0240-3
43. Rampai MM, Mtshali CB, Seroke NS, Khotseng L. Hydrogen production, storage, and transportation: recent advances. *RSC Adv*. 2024;14(10):6699-6718. doi:10.1039/D3RA08305E
44. Barthos R, Lónyi F, Shi Y, Szegedi Á, Vikár A, Solt HE. Catalytic Aspects of Liquid Organic Hydrogen Carrier Technology. Published online 2025:1-32. doi:10.3390/catal15050427
45. Alasali F, Abuashour MI, Hammad W, Almomani D, Obeidat AM, Holderbaum W. A review of hydrogen production and storage materials for efficient integrated hydrogen energy systems. *Energy Sci Eng*. 2024;12(5):1934-1968. doi:10.1002/ese3.1723
46. Li H, Zhang X, Zhang C, Ding Z, Jin X. Application and Analysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Technology in Practical Projects. *Energies*. 2024;17(8):1940. doi:10.3390/en17081940
47. Sordakis K, Tang C, Vogt LK, et al. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem Rev*. 2018;118(2):372-433. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00182
48. Jiang H, Singh SK, Yan J, Zhang X, Xu Q. Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions. *ChemSusChem*. 2010;3(5):541-549. doi:10.1002/cssc.201000023
49. Ndhlozi L, Khumalo AA, Iroegbu AOC, Zinyemba O, Meijboom R. Cyclic liquid organic hydrogen carriers for efficient hydrogen storage using mesoporous catalytic systems. *Discov Energy*. 2025;5(1):18. doi:10.1007/s43937-025-00082-8
50. Distel MM, Margutti JM, Obermeier J, et al. Large-Scale H₂ Storage and Transport with Liquid Organic Hydrogen Carrier Technology: Insights into Current Project Developments and the Future Outlook. *Energy Technol*. 2025;13(2). doi:10.1002/ente.202301042
51. Valentini F, Marrocchi A, Vaccaro L. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) as H-Source for Bio-Derived Fuels and Additives Production. *Adv Energy Mater*. 2022;12(13). doi:10.1002/aenm.202103362
52. Jangir J, Jagirdar BR. The Future of Automotive Energy: Liquid Organic Hydrogen Carriers. *ChemCatChem*. 2025;17(10). doi:10.1002/cctc.202402029
53. Al-Breiki M, Bicer Y. *Sustainable Energy Carriers for Energy Storage and Transport*. Springer Nature Switzerland; 2025. doi:10.1007/978-3-031-91615-1
54. Zhai S, Jiang S, Liu C, et al. Liquid Sunshine: Formic Acid. *J Phys Chem Lett*. 2022;13(36):8586-8600. doi:10.1021/acs.jpclett.2c02149
55. Li H, Song D, Wang X, Li X, Lei G. Recent progress on heterogeneous catalytic formic acid decomposition for hydrogen production. *Fuel*. 2025;383(July 2024):133824. doi:10.1016/j.fuel.2024.133824

56. Al-Nayili A, Majdi HS, Albayati TM, Saady NMC. Formic Acid Dehydrogenation Using Noble-Metal Nanoheterogeneous Catalysts: Towards Sustainable Hydrogen-Based Energy. *Catalysts*. 2022;12(3):324. doi:10.3390/catal12030324
57. Dutta I, Chatterjee S, Cheng H, et al. Formic Acid to Power towards Low-Carbon Economy. *Adv Energy Mater*. 2022;12(15):1-17. doi:10.1002/aenm.202103799
58. Gupta RK. *Metal Phosphates and Phosphonates*. (Gupta RK, ed.). Springer International Publishing; 2023. doi:10.1007/978-3-031-27062-8
59. Richardson JT. *Principles of Catalyst Development*. Vol 17. Springer US; 1989. doi:10.1007/978-1-4899-3725-4
60. van Leeuwen PWNM. *Homogeneous Catalysis*. Vol 53. Springer Netherlands; 2004. doi:10.1007/1-4020-2000-7
61. Garcia AR, Filipe SB, Fernandes C, Estevão C, Ramos G. *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*. Vol 30. (Cole-Hamilton DJ, Tooez RP, eds.). Springer Netherlands; 2006. doi:10.1007/1-4020-4087-3
62. Cui X, Li W, Ryabchuk P, Junge K, Beller M. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nat Catal*. 2018;1(6):385-397. doi:10.1038/s41929-018-0090-9
63. Zaera F. Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive With Those of Homogeneous Catalysts? *Chem Rev*. 2022;122(9):8594-8757. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00905
64. Chacko R, Gossler H, Angeli S, Deutschmann O. Interconnected Digital Solutions to Accelerate Modeling of the Reaction Kinetics in Catalysis. *ChemCatChem*. 2024;16(4). doi:10.1002/cctc.202301355
65. Gillespie JA, Zuidema E, van Leeuwen PWNM, Kamer PCJ. Phosphorus Ligand Effects in Homogeneous Catalysis and Rational Catalyst Design. In: Kamer PCJ, Leeuwen PWNM van, eds. *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*. first. Wiley; 2012:1-26. doi:10.1002/9781118299715.ch1
66. Gopalakrishnan J. Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons. *Appl Organomet Chem*. 2009;23(8):291-318. doi:10.1002/aoc.1515
67. Fernández-Pérez H, Etayo P, Panossian A, Vidal-Ferran A. Phosphine–Phosphinite and Phosphine–Phosphite Ligands: Preparation and Applications in Asymmetric Catalysis. *Chem Rev*. 2011;111(3):2119-2176. doi:10.1021/cr100244e
68. Hierso JC, Amardeil R, Bentabet E, et al. Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes. *Coord Chem Rev*. 2003;236(1-2):143-206. doi:10.1016/S0010-8545(02)00221-7
69. Singh V, Singh R, Hazari AS, Adhikari D. Unexplored Facet of Pincer Ligands: Super-Reductant Behavior Applied to Transition-Metal-Free Catalysis. *JACS Au*. 2023;3(4):1213-1220. doi:10.1021/jacsau.3c00077
70. Kar S, Milstein D. Sustainable catalysis with fluxional acridine-based PNP pincer complexes. *Chem Commun*. 2022;58(23):3731-3746. doi:10.1039/D2CC00247G
71. Peris E, Crabtree RH. Key factors in pincer ligand design. *Chem Soc Rev*. 2018;47(6):1959-1968. doi:10.1039/c7cs00693d
72. Mellmann D, Barsch E, Bauer M, et al. Base-free non-noble-metal-catalyzed hydrogen generation from formic acid: Scope and mechanistic insights. *Chem - A Eur J*. 2014;20(42):13589-13602. doi:10.1002/chem.201403602
73. Iglesias M, Oro LA. Mechanistic Considerations on Homogeneously Catalyzed Formic Acid

- Dehydrogenation. *Eur J Inorg Chem.* 2018;2018(20-21):2125-2138. doi:10.1002/ejic.201800159
74. Xu R, Lu W, Toan S, et al. Thermocatalytic formic acid dehydrogenation: recent advances and emerging trends. *J Mater Chem A.* 2021;9(43):24241-24260. doi:10.1039/D1TA05910F
 75. Hull JF, Himeda Y, Wang W hui, et al. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures Jonathan. *Nat Chem.* 2012;4(5):383-388. doi:10.1038/nchem.1295
 76. Guan C, Pan Y, Zhang T, Ajitha MJ, Huang K. An Update on Formic Acid Dehydrogenation by Homogeneous Catalysis. *Chem – An Asian J.* 2020;15(7):937-946. doi:10.1002/asia.201901676
 77. Kumar NS, Adhikary A. Transition metal pincer catalysts for formic acid dehydrogenation: a mechanistic perspective. *Front Chem.* 2024;12(August):1-18. doi:10.3389/fchem.2024.1452408
 78. Alrais L, Gholap SS, Dutta I, et al. Highly efficient immobilized PN3P-pincer iridium catalyst for dehydrogenation of neat formic acid. *Appl Catal B Environ.* 2024;342:123439. doi:10.1016/j.apcatb.2023.123439
 79. Patra S, Deka H, Singh SK. Bis-Imidazole Methane Ligated Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity for Hydrogen Production from Formic Acid in Water. *Inorg Chem.* 2021;60(18):14275-14285. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01784
 80. 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(46):21386-21397. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.198
 81. Boddien A, Loges B, Junge H, Beller M. Hydrogen generation at ambient conditions: Application in fuel cells. *ChemSusChem.* 2008;1(8-9):751-758. doi:10.1002/cssc.200800093
 82. Loges B, Boddien A, Junge H, Beller M. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. *Angew Chemie Int Ed.* 2008;47(21):3962-3965. doi:10.1002/anie.200705972
 83. Onishi N, Kanega R, Kawanami H, Himeda Y. Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid. *Molecules.* 2022;27(2):455. doi:10.3390/molecules27020455
 84. Filonenko GA, van Putten R, Schulpén EN, Hensen EJM, Pidko EA. Highly Efficient Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formates Using a Ruthenium PNP-Pincer Catalyst. *ChemCatChem.* 2014;6(6):1526-1530. doi:10.1002/cctc.201402119
 85. Pan Y, Pan C ling, Zhang Y, et al. Selective Hydrogen Generation from Formic Acid with Well-Defined Complexes of Ruthenium and Phosphorus–Nitrogen PN 3 -Pincer Ligand. *Chem – An Asian J.* 2016;11(9):1357-1360. doi:10.1002/asia.201600169
 86. Kar S, Rauch M, Leitus G, Ben-David Y, Milstein D. Highly efficient additive-free dehydrogenation of neat formic acid. *Nat Catal.* 2021;4(3):193-201. doi:10.1038/s41929-021-00575-4
 87. 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. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(22):11694-11724. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.184
 88. Himeda Y, Miyazawa S, Hirose T. Interconversion between Formic Acid and H₂/CO₂ using Rhodium and Ruthenium Catalysts for CO₂ Fixation and H₂ Storage. *ChemSusChem.* 2011;4(4):487-493. doi:10.1002/cssc.201000327
 89. Jongbloed LS, de Bruin B, Reek JNH, Lutz M, van der Vlugt JI. Reversible cyclometalation at Rh I as a motif for metal–ligand bifunctional bond activation and base-free formic acid dehydrogenation. *Catal Sci Technol.* 2016;6(5):1320-1327. doi:10.1039/C5CY01505G
 90. Mellmann D, Sponholz P, Junge H, Beller M. Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. *Chem Soc Rev.*

- 2016;45(14):3954-3988. doi:10.1039/C5CS00618J
91. Wang A, He P, Wu J, et al. Reviews on Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation and Recycling of Formic Acid: Progress and Perspectives. *Energy & Fuels*. 2023;37(22):17075-17093. doi:10.1021/acs.energyfuels.3c02595
 92. Boddien A, Mellmann D, Gärtner F, et al. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst. *Science (80-)*. 2011;333(6050):1733-1736. doi:10.1126/science.1206613
 93. 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. *Chem – A Eur J*. 2013;19(25):8068-8072. doi:10.1002/chem.201301383
 94. 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(29):10234-10237. doi:10.1021/ja505241x
 95. 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(19):3344-3349. doi:10.1021/acs.organomet.6b00551
 96. Piccirilli L, Lobo Justo Pinheiro D, Nielsen M. Recent Progress with Pincer Transition Metal Catalysts for Sustainability. *Catalysts*. 2020;10(7):773. doi:10.3390/catal10070773
 97. Pandey B, Krause JA, Guan H. Iron Dihydride Complex Stabilized by an All-Phosphorus-Based Pincer Ligand and Carbon Monoxide. *Inorg Chem*. 2022;61(29):11143-11155. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01027
 98. Andérez-Fernández M, Vogt LK, Fischer S, et al. A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol. *Angew Chemie Int Ed*. 2017;56(2):559-562. doi:10.1002/anie.201610182
 99. Dutta I, Alobaid NA, Menicucci FL, et al. Dehydrogenation of formic acid mediated by a Phosphorus–Nitrogen PN3P-manganese pincer complex: Catalytic performance and mechanistic insights. *Int J Hydrogen Energy*. 2023;48(68):26559-26567. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.04.220
 100. Zhou W, Wei Z, Spannenberg A, et al. Cobalt-Catalyzed Aqueous Dehydrogenation of Formic Acid. *Chem – A Eur J*. 2019;25(36):8459-8464. doi:10.1002/chem.201805612
 101. Voskresenskaya EN, Kirilets VM, Taran OP, Kuznetsov BN. Hydrogen Production by the Heterogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid: A Review. *Catal Ind*. 2024;16(3):339-349. doi:10.1134/S2070050424700181
 102. Wang B, Yang S, Yu Z, Zhang T, Liu S. Performance modulation strategies of heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation: A review. *Mater Today Commun*. 2022;31(March):103617. doi:10.1016/j.mtcomm.2022.103617
 103. Navlani-García M, Mori K, Salinas-Torres D, Kuwahara Y, Yamashita H. New approaches toward the hydrogen production from formic acid dehydrogenation over pd-based heterogeneous catalysts. *Front Mater*. 2019;6(March):1-18. doi:10.3389/fmats.2019.00044
 104. Qin X, Li H, Xie S, et al. Mechanistic Analysis-Guided Pd-Based Catalysts for Efficient Hydrogen Production from Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Catal*. 2020;10(6):3921-3932. doi:10.1021/acscatal.0c00225
 105. Bi Q, Lin J, Liu Y, He H, Huang F, Cao Y. Dehydrogenation of Formic Acid at Room Temperature: Boosting Palladium Nanoparticle Efficiency by Coupling with Pyridinic-Nitrogen-Doped Carbon. *Angew Chemie Int Ed*. 2016;55(39):11849-11853. doi:10.1002/anie.201605961
 106. Li SJ, Zhou YT, Kang X, et al. A Simple and Effective Principle for a Rational Design of Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation of Formic Acid. *Adv Mater*. 2019;31(15):1-7. doi:10.1002/adma.201806781
 107. Li H, Chen X, Shen D, Wu F, Pleixats R, Pan J. Functionalized silica nanoparticles: classification,

- synthetic approaches and recent advances in adsorption applications. *Nanoscale*. 2021;13(38):15998-16016. doi:10.1039/D1NR04048K
108. Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2000;173(1-3):1-38. doi:10.1016/S0927-7757(00)00556-2
 109. Piermatti O, Abu-Reziq R, Vaccaro L. Strategies to Immobilized Catalysts. In: *Catalyst Immobilization*. Wiley; 2020:1-22. doi:10.1002/9783527817290.ch1
 110. Cozzi F. Immobilization of Organic Catalysts: When, Why, and How. *Adv Synth Catal*. 2006;348(12-13):1367-1390. doi:10.1002/adsc.200606096
 111. Kobayashi S, Akiyama R. Renaissance of immobilized catalysts. New types of polymer-supported catalysts, 'microencapsulated catalysts', which enable environmentally benign and powerful high-throughput organic synthesis. *Chem Commun*. 2003;3(4):449-460. doi:10.1039/b207445a
 112. Strange K, Elegans C. *Catalyst Immobilization*. (Benaglia M, Puglisi A, eds.). Wiley; 2020. doi:10.1002/9783527817290
 113. Gan W, Dyson PJ, Laurenczy G. Heterogeneous Silica-Supported Ruthenium Phosphine Catalysts for Selective Formic Acid Decomposition. *ChemCatChem*. 2013;5(10):3124-3130. doi:10.1002/cctc.201300246
 114. Yaacoub L, Dutta I, Werghi B, et al. Formic Acid Dehydrogenation via an Active Ruthenium Pincer Catalyst Immobilized on Tetra-Coordinated Aluminum Hydride Species Supported on Fibrous Silica Nanospheres. *ACS Catal*. 2022;12(22):14408-14417. doi:10.1021/acscatal.2c04137
 115. Bulushev DA. Progress in catalytic hydrogen production from formic acid over supported metal complexes. *Energies*. 2021;14(5). doi:10.3390/en14051334
 116. 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(5):809-812. doi:10.1002/cssc.201403173
 117. Stathi P, Deligiannakis Y, Louloudi M. Co-catalytic enhancement of H₂ production by SiO₂ nanoparticles. *Catal Today*. 2015;242(Part A):146-152. doi:10.1016/j.cattod.2014.07.012
 118. Stathi P, Deligiannakis Y, Avgouropoulos G, Louloudi M. Efficient H₂ production from formic acid by a supported iron catalyst on silica. *Appl Catal A Gen*. 2015;498:176-184. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.029
 119. 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(35):17367-17377. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.215
 120. Gkatzouras C, Solakidou M, Louloudi M. Efficient [Fe-Imidazole@SiO₂] Nanohybrids for Catalytic H₂ Production from Formic Acid. *Nanomaterials*. 2023;13(10). doi:10.3390/nano13101670
 121. 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*. 2024;17(16):3934. doi:10.3390/en17163934
 122. Sotiriou A, Aspri E, Deligiannakis Y, Louloudi M. Engineering of Hybrid SiO₂@{N-P-Fe} Catalysts with Double-Ligand for Efficient H₂ Production from HCOOH. *Energies*. 2025;18(3):514. doi:10.3390/en18030514
 123. Gravvani K, Solakidou M, Louloudi M. Highly-Efficient Reusable [Silica@Iminophosphine-Fe II] Hybrids for Hydrogen Production via Formic Acid and Formaldehyde Dehydrogenation. *Chem – A Eur J*. 2025;31(16). doi:10.1002/chem.202404440
 124. Adams BD, Chen A. The role of palladium in a hydrogen economy. *Mater Today*. 2011;14(6):282-289. doi:10.1016/S1369-7021(11)70143-2

125. Sousa-Castillo A, Li F, Carbó-Argibay E, Correa-Duarte MA, Klinkova A. Pd–CNT–SiO₂ nanoskein: composite structure design for formic acid dehydrogenation. *Chem Commun.* 2019;55(72):10733-10736. doi:10.1039/C9CC04593G
126. Geng Y, Johnravindar D, Xue W, Ye J, Zhao J. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid at Room Temperature Using a Pd/Chitosan-Derived Nitrogen-Doped Carbon Catalyst: Synthesis, Characterization, and Kinetic Study. *Ind Eng Chem Res.* 2023;62(47):20213-20222. doi:10.1021/acs.iecr.3c03235
127. Saad A, Vard C, Abderrabba M, Chehimi MM. Triazole/Triazine-Functionalized Mesoporous Silica As a Hybrid Material Support for Palladium Nanocatalyst. *Langmuir.* 2017;33(28):7137-7146. doi:10.1021/acs.langmuir.7b01247
128. Zhang S, Lee Y ri, Jeon H jin, Ahn W seung, Chung Y min. Pd nanoparticles on a microporous covalent triazine polymer for H₂ production via formic acid decomposition. *Mater Lett.* 2018;215:211-213. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.106
129. Bulut A, Yurderi M, Karatas Y, et al. Pd-MnO nanoparticles dispersed on amine-grafted silica: Highly efficient nanocatalyst for hydrogen production from additive-free dehydrogenation of formic acid under mild conditions. *Appl Catal B Environ.* 2015;164:324-333. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.041
130. Jin MH, Oh D, Park JH, et al. Mesoporous Silica Supported Pd-MnO_x Catalysts with Excellent Catalytic Activity in Room-Temperature Formic Acid Decomposition. *Sci Rep.* 2016;6(1):33502. doi:10.1038/srep33502
131. Zhang S, Qian Y, Ahn WS. Catalytic dehydrogenation of formic acid over palladium nanoparticles immobilized on fibrous mesoporous silica KCC-1. *Chinese J Catal.* 2019;40(11):1704-1712. doi:10.1016/S1872-2067(19)63303-6
132. Zhou C, Li S, Chai H, et al. Immobilizing Pd nanoparticles on amine-functionalized yolk-shell mesoporous silica nanospheres for efficient H₂ production from formic acid dehydrogenation. *Appl Catal B Environ.* 2024;346(November 2023). doi:10.1016/j.apcatb.2024.123750
133. Dávila Cerón V, Illicachi LA, Insuasty B. Triazine: An Important Building Block of Organic Materials for Solar Cell Application. *Molecules.* 2022;28(1):257. doi:10.3390/molecules28010257
134. Mondal J, Sivaramakrishna A. Functionalized Triazines and Tetrazines: Synthesis and Applications. *Top Curr Chem.* 2022;380(5):34. doi:10.1007/s41061-022-00385-7
135. Noureen S, Ali S, Zia MA, Afzal M, Ayub AR, El-Naggar M. Synthesis, combined theoretical and spectral characterization of some new 1,3,5 triazine compounds, and their in vitro biological analysis. *React Chem Eng.* 2023;8(2):465-481. doi:10.1039/D2RE00389A
136. Limbasiya K, Babariya J, Kapadiya K, Modhavadiya V. Synthesis and Antioxidant Activity Evaluation of Novel 1,3,5-Triazine Derivatives Bearing a 4-(4-Aminophenyl)morpholin-3-one Moiety. *Russ J Org Chem.* 2025;61(5):951-957. doi:10.1134/S1234567824604522
137. El-Faham A, Farooq M, Almarhoon Z, et al. Di- and tri-substituted s-triazine derivatives: Synthesis, characterization, anticancer activity in human breast-cancer cell lines, and developmental toxicity in zebrafish embryos. *Bioorg Chem.* 2020;94(September 2019):103397. doi:10.1016/j.bioorg.2019.103397
138. Marques B da S, de Andrade KN, Peixoto BP, et al. Sequential nucleophilic aromatic substitutions on cyanuric chloride: synthesis of BODIPY derivatives and mechanistic insights. *Org Biomol Chem.* 2024;22(29):5987-5998. doi:10.1039/D4OB00683F
139. Ali MI, Naseer MM. Recent biological applications of heterocyclic hybrids containing s -triazine scaffold. *RSC Adv.* 2023;13(43):30462-30490. doi:10.1039/D3RA05953G
140. Al-Zaydi KM, Khalil HH, El-Faham A, Khattab SN. Synthesis, characterization and evaluation of 1,3,5-triazine aminobenzoic acid derivatives for their antimicrobial activity. *Chem Cent J.* 2017;11(1):39. doi:10.1186/s13065-017-0267-3

141. Sharma A, El-Faham A, de la Torre BG, Albericio F. Exploring the orthogonal chemoselectivity of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) as a trifunctional linker with different nucleophiles: Rules of the game. *Front Chem.* 2018;6(NOV). doi:10.3389/fchem.2018.00516
142. Hakobyan K. *S-Triazine-Based Self-Assembling Information Molecules*. 2020. doi:10.17863/CAM.55109
143. Xing J, Yao C, Xu Y, Yang G, Shi L. Synthesis, characterization, and antiviral activity of 1,3,5-triazine derivatives as potential PIKfyve inhibitor. *J Saudi Chem Soc.* 2025;29(4):15. doi:10.1007/s44442-025-00012-2
144. Liao H, Liu M, Wang M, Zhang D, Hao Y, Xie F. Exploring the Potential of s-Triazine Derivatives as Novel Antifungal Agents: A Review. *Pharmaceuticals.* 2025;18(5). doi:10.3390/ph18050690
145. Ahmed R, Gupta R, Akhter Z, Kumar M, Singh PP. TCT-mediated click chemistry for the synthesis of nitrogen-containing functionalities: conversion of carboxylic acids to carbamides, carbamates, carbamothioates, amides and amines. *Org Biomol Chem.* 2022;20(24):4942-4948. doi:10.1039/d2ob00324d
146. Blotny G. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron.* 2006;62(41):9507-9522. doi:10.1016/j.tet.2006.07.039
147. Giacomelli G, Porcheddu A, Luca L. [1,3,5]-Triazine: A Versatile Heterocycle in Current Applications of Organic Chemistry. *Curr Org Chem.* 2004;8(15):1497-1519. doi:10.2174/1385272043369845
148. Akkus B, Kiskan B, Yagci Y. Cyanuric chloride as a potent catalyst for the reduction of curing temperature of benzoxazines. *Polym Chem.* 2020;11(5):1025-1032. doi:10.1039/c9py01631g
149. Bigdeli MA, Mahdavinia GH, Jafari S, Hazarkhani H. Wet 2,4,6-trichloro[1,3,5]triazine (TCT) an efficient catalyst for synthesis of α , α' -bis(substituted-benzylidene) cycloalkanones under solvent-free conditions Mohammad. 2007;8:2229-2231. doi:10.1016/j.catcom.2007.05.010
150. Tang R, Wen J, Stote RE, Sun Y. Cyanuric Chloride-Based Reactive Dyes for Use in the Antimicrobial Treatments of Polymeric Materials. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(1):1524-1534. doi:10.1021/acsami.0c18613
151. Sun M, Han S, Feng J, et al. Recent Advances of Triazine-Based Materials for Adsorbent Based Extraction Techniques. *Top Curr Chem.* 2021;379(4):24. doi:10.1007/s41061-021-00336-8
152. Idzik K, Sołoducho J, Łapkowski M, Data P. A New Route to Light Emitting Organic Materials Based on Triazine Derivatives. *J Fluoresc.* 2010;20(5):1069-1075. doi:10.1007/s10895-010-0659-4
153. Banerjee S, Singh P, Purkayastha P, Kumar Ghosh S. Evolution of Organic Light Emitting Diode (OLED) Materials and their Impact on Display Technology. *Chem – An Asian J.* 2025;20(4). doi:10.1002/asia.202401291
154. Sato K, Hattori K, Uehara F, et al. A materials informatics driven fine-tuning of triazine-based electron-transport layer for organic light-emitting devices. *Sci Rep.* 2024;14(1):4336. doi:10.1038/s41598-024-54473-3
155. Peter SE, Thomas P, Vairavel P, Anil Kumar N V. Cyanuric chloride as a linker towards the synthesis of covalent triazine polymers: a review. *Mater Adv.* 2024;5(23):9175-9209. doi:10.1039/D4MA00739E
156. Liao L, Li M, Yin Y, et al. Advances in the Synthesis of Covalent Triazine Frameworks. *ACS Omega.* 2023;8(5):4527-4542. doi:10.1021/acsomega.2c06961
157. Liang A, Li W, Li A, et al. Covalent triazine frameworks materials for photo- and electro-catalysis. *Nano Res.* 2024;17(9):7830-7839. doi:10.1007/s12274-024-6779-y
158. Bulushev DA, Golub FS, Trubina S V., et al. Pd Active Sites on Covalent Triazine Frameworks for Catalytic Hydrogen Production from Formic Acid. *ACS Appl Nano Mater.* 2023;6(14):13551-13560. doi:10.1021/acsanm.3c02199

159. Qi L, Zhang X, Gao Y, Gong P, Xie JW. Cyanuric chloride-modified dendritic SiO₂ nanoparticle for switch-on fluorescence monitoring and dispersive solid-phase extraction of isoquinoline alkaloids. *J Chromatogr A*. 2025;1739(November 2024):465520. doi:10.1016/j.chroma.2024.465520
160. Elavarasan S, Kala K, Muhammad I, Bhaumik A, Sasidharan M. Pd-chelated 1,3,5-triazine organosilica as an active catalyst for Suzuki and Heck reactions. *Mol Catal*. 2019;476(April):110521. doi:10.1016/j.mcat.2019.110521
161. Kolahdoozan M, Kalbasi RJ, Hossaini M. Synthesis of Heterogeneous Copper Catalyst Based on Amino-Functionalized Triazine Rings Supported by Silica-Gel for Oxidation of Alcohols. Kornienko A, ed. *J Chem*. 2013;2013(1). doi:10.1155/2013/749723
162. Akash MSH, Rehman K. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Springer Nature Singapore; 2020. doi:10.1007/978-981-15-1547-7
163. Shriver D., Weller M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. *Inorganic Chemistry*. Sixth Edit. (Heidi Bamatter, ed.). Oxford University Press; 2014.
164. Bols ML, Ma J, Rammal F, et al. In Situ UV–Vis–NIR Absorption Spectroscopy and Catalysis. *Chem Rev*. 2024;124(5):2352-2418. doi:10.1021/acs.chemrev.3c00602
165. Ortiz Ortega E, Hosseinian H, Aguilar Meza IB, Rosales López MJ, Rodríguez Vera A, Hosseini S. *Material Characterization Techniques and Applications*. Vol 19. Springer Singapore; 2022. doi:10.1007/978-981-16-9569-8
166. Mazaheri Tehrani A, Mohaghegh F, Materny A. *Modern Techniques of Spectroscopy*. Vol 13. (Singh DK, Pradhan M, Materny A, eds.). Springer Singapore; 2021. doi:10.1007/978-981-33-6084-6
167. Blum M, John H. Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Test Anal*. 2012;4(3-4):298-302. doi:10.1002/dta.374
168. Foucher AC, Stach EA. *Advanced Catalyst Characterization*. (Wachs IE, Bañares MA, eds.). Springer International Publishing; 2023. doi:10.1007/978-3-031-07125-6
169. Ahluwalia VK. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Springer Nature Switzerland; 2023. doi:10.1007/978-3-031-38355-7
170. De Blasio C. *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Springer International Publishing; 2019. doi:10.1007/978-3-030-11599-9
171. Mellmann D, Barsch E, Bauer M, et al. Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights. *Chem – A Eur J*. 2014;20(42):13589-13602. doi:10.1002/chem.201403602
172. Li R, Kodaira T, Kawanami H. In situ formic acid dehydrogenation observation using a UV-vis-diffuse-reflectance spectroscopy system. *Chem Commun*. 2022;58(79):11079-11082. doi:10.1039/d2cc03768h
173. Ono S, Li R, Suzuki C, et al. Kinetic study of catalytic formic acid dehydrogenation by in situ UV-vis spectroscopy. *Sustain Energy Fuels*. 2024;9(3). doi:10.1039/d4se01328j
174. Cotton, F. A. and Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Third Edit. John Wiley & Sons, Inc; 1972.
175. Brooksby PA, Fawcett WR. Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2006;64(2):372-382. doi:10.1016/j.saa.2005.07.033
176. SOCRATES G. Infrared and Raman Frequencies Characteristic Group. JOHN WILEY & SONS LC, ed. *J Raman Spectrosc*. 2004;35(10):905-905. doi:10.1002/jrs.1238
177. Motokura K, Ding S, Usui K, Kong Y. Enhanced Catalysis Based on the Surface Environment of the

- Silica-Supported Metal Complex. *ACS Catal.* 2021;11(19):11985-12018. doi:10.1021/acscatal.1c03426
178. Lakhani P, Bhandari D, Modi CK. Support materials impact on green synthesis and sustainable processing via heterogeneous catalysis. *Discov Catal.* 2024;1(1):2. doi:10.1007/s44344-024-00002-3
 179. Fragou F, Moularas C, Adamska K, Deligiannakis Y, Louloudi M. Mn(II)-Based Catalysts Supported on Nanocarbon-Coated Silica Nanoparticles for Alkene Epoxidation. *ACS Appl Nano Mater.* 2020;3(6):5583-5592. doi:10.1021/acsanm.0c00849
 180. Fragou F, Stathi P, Deligiannakis Y, Louloudi M. Safe-by-Design Flame Spray Pyrolysis of SiO₂Nanostructures for Minimizing Acute Toxicity. *ACS Appl Nano Mater.* 2022;5(6):8184-8195. doi:10.1021/acsanm.2c01273
 181. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials (Basel).* 2010;3(10):4710-4745. doi:10.3390/ma3104710
 182. Theodorakopoulos M, Deligiannakis Y, Louloudi M. Solution-potential and solution-hydrides as key-parameters in H₂ production via HCOOH-dehydrogenation by Fe- and Ru-molecular catalysts. *Int J Hydrogen Energy.* 2024;58(February):1608-1617. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.01.317
 183. Jeon H jin, Chung YM. Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance. *Appl Catal B Environ.* 2017;210:212-222. doi:10.1016/j.apcatb.2017.03.070
 184. Hu T, He P, Wu J, et al. Dehydrogenation of Formic Acid over Ultrafine Pd Particles Immobilized on Amine-Functionalized Silicon Carbide. *Energy & Fuels.* 2025;39(9):4458-4470. doi:10.1021/acs.energyfuels.4c05960
 185. Poovan F, Chandrashekhhar VG, Natte K, Jagadeesh R V. Synergy between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Catal Sci Technol.* 2022;12(22):6623-6649. doi:10.1039/D2CY00232A
 186. Zhang X, Shang N, Zhou X, et al. AgPd–MnO_x supported on carbon nanospheres: an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid. *New J Chem.* 2017;41(9):3443-3449. doi:10.1039/C6NJ03873E
 187. Ahmadi M, Mistry H, Roldan Cuenya B. Tailoring the Catalytic Properties of Metal Nanoparticles via Support Interactions. *J Phys Chem Lett.* 2016;7(17):3519-3533. doi:10.1021/acs.jpclett.6b01198
 188. 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(25):12582. doi:10.1039/c2jm31309j
 189. Jin MH, Park JH, Oh D, Park JS, Lee KY, Lee DW. Effect of the amine group content on catalytic activity and stability of mesoporous silica supported Pd catalysts for additive-free formic acid dehydrogenation at room temperature. *Int J Hydrogen Energy.* 2019;44(10):4737-4744. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.208
 190. Zhou JP, Zhang J, Dai XH, Wang X, Zhang SY. Formic acid–ammonium formate mixture: A new system with extremely high dehydrogenation activity and capacity. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(47):22059-22066. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.015
 191. Baeza JA, Calvo L, Gilarranz MA, Mohedano AF, Casas JA, Rodriguez JJ. Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *J Catal.* 2012;293:85-93. doi:10.1016/j.jcat.2012.06.009
 192. Rostek A, Loza K, Heggen M, Eppele M. X-ray powder diffraction to analyse bimetallic core–shell nanoparticles (gold and palladium; 7–8 nm). *RSC Adv.* 2019;9(46):26628-26636. doi:10.1039/C9RA05117A
 193. Luo Q, Feng G, Beller M, Jiao H. Formic Acid Dehydrogenation on Ni(111) and Comparison with Pd(111) and Pt(111). *J Phys Chem C.* 2012;116(6):4149-4156. doi:10.1021/jp209998r
 194. Lv Q, Meng Q, Liu W, et al. Pd-PdO Interface as Active Site for HCOOH Selective Dehydrogenation at

- Ambient Condition. *J Phys Chem C*. 2018;122(4):2081-2088. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08105
195. Ghosh J, Rupanty NS, Khan F, et al. Grafting modification for textile functionalization: innovations and applications. *Discov Appl Sci*. 2025;7(1). doi:10.1007/s42452-024-06364-5
 196. Kumar B. *Textiles for Functional Applications*. (Kumar B, ed.). IntechOpen; 2021. doi:10.5772/intechopen.91596
 197. Nayak R. *Use of Digital and Advanced Technologies in the Fashion Supply Chain*. (Nayak R, Truong H, Pal R, eds.). Springer Nature Singapore; 2025. doi:10.1007/978-981-97-7528-6
 198. Morshed MN. *Immobilizing Catalysts on Textiles- Case of Zerovalent Iron and Glucose Oxidase Enzyme*. 2021.
 199. John MJ, Anandjiwala RD. Surface modification and preparation techniques for textile materials. In: Q. Wei, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:1-25. doi:10.1533/9781845696689.1
 200. Wang J, Liu J. Surface modification of textiles by aqueous solutions. In: Wei Q, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:269-295. doi:10.1533/9781845696689.269
 201. Wilson JIB. Textile surface functionalisation by chemical vapour deposition (CVD). In: Wei Q, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:126-138. doi:10.1533/9781845696689.126
 202. Wei Q, Xu Y, Wang Y. Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD). In: Wei Q, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:58-90. doi:10.1533/9781845696689.58
 203. Purohit P, Bhatt A, Mittal RK, Abdellattif MH, Farghaly TA. Polymer Grafting and its chemical reactions. *Front Bioeng Biotechnol*. 2023;10(January):1-22. doi:10.3389/fbioe.2022.1044927
 204. Abidi N. *Surface Grafting of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009. doi:10.1533/9781845696689.91
 205. Lu P, Ding B. Nano-modification of textile surfaces using layer-by-layer deposition methods. In: Wei Q, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:214-237. doi:10.1533/9781845696689.214
 206. Vigneshwaran N. Modification of textile surfaces using nanoparticles. In: Wei Q, ed. *Surface Modification of Textiles*. Woodhead Publishing Limited; 2009:164-184. doi:10.1533/9781845696689.164
 207. Wei Q, Huang F, Cai Y. Textile surface characterization methods. *Surf Modif Text*. Published online 2009:26-57. doi:10.1533/9781845696689.26
 208. Garzon Altamirano MG, Abebe MG, Lejeune J, et al. Design of silica coated polyamide fabrics for thermo-regulating textiles. *J Appl Polym Sci*. 2023;140(27):1-12. doi:10.1002/app.54004
 209. Cheedarala RK, Chalapathi KV, Song J II. Delayed Flammability for Natural Fabrics by Deposition of Silica Core-Amine Shell Microspheres through Dip-Coating Process. *Chem Eng J Adv*. 2021;8(August):100164. doi:10.1016/j.cej.2021.100164
 210. Sharma S, Kaur M, Sharma C, Sharma S, Paul S. Amine Functionalized Silica Coated Cotton Fabric Supported Pd(0) Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Catalytic Application for Suzuki Cross-Coupling and Hydrogenations. *ChemistrySelect*. 2021;6(44):12472-12481. doi:10.1002/slct.202103088
 211. TEXPACK. Silica Textiles - General Catalogue. Accessed August 1, 2025. <https://texpack.it/catalogue/silica-cloth/?lang=en>
 212. HEATERK. What is Silica Fabric ? Accessed August 1, 2025. <https://www.heaterk.com/info->

detail/what-is-silica-fabric

213. McNeil. High-Temperature Fiberglass and Silica Cloth. <https://mcneilusa.com/materials/fiberglass-and-silica-textiles/>
214. HEATERK. What Is Silica Fabric Used For ? Accessed August 1, 2025. <https://www.heaterk.com/info-detail/what-is-silica-fabric-used-for>
215. Ding J, Duan J, Yan X, et al. Effect of Silica Fiber and Its Composite Properties by SiB6/SiO2 Mixed Surface Modification. *J Wuhan Univ Technol Sci Ed.* 2025;40(2):325-329. doi:10.1007/s11595-025-3067-y
216. Italiano G, Espro C, Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. Catalytic decomposition of natural gas for COx-free hydrogen production in a structured multilayer reactor. *Appl Catal A Gen.* 2009;357(1):58-65. doi:10.1016/j.apcata.2009.01.004
217. Zhang Y, Wei Z, Zhang G, Wang W. Synthesis of amino-functionalized silicon fiber cloth composite for effective removal of Cu (II) from wastewater. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 2022;983(1). doi:10.1088/1755-1315/983/1/012102