



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη ετεροληπτικών διθειολενικών συμπλόκων του
Ni(II) για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση και
ηλεκτροκατάλυση**

**Ειρήνη Ε. Ευσταθίου
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη ετεροληπτικών διθειολενικών συμπλόκων του Ni(II) για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση και ηλεκτροκατάλυση

Ειρήνη Ε. Ευσταθίου

A.M.: 181601

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:** Μητσοπούλου Χριστίνα-Άννα, Καθηγήτρια Ανόργανης
Χημείας ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ
ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:** Μητσοπούλου Χριστίνα-Άννα, Καθηγήτρια Ανόργανης
Χημείας ΕΚΠΑ

Μεθενίτης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
Ανόργανης Χημείας ΕΚΠΑ

Παπαευσταθίου Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής
Ανόργανης Χημείας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 18/02/2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διενεργήθηκε στα πλαίσια της εκπόνησης των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Κύριο πεδίο μελέτης είναι η παραγωγή υδρογόνου από ετεροληπτικά διθειολενικά-διιμινικά σύμπλοκα του Ni(II) με φωτοκατάλυση και ηλεκτροκατάλυση καθώς και η φασματοσκοπική τους μελέτη για τον έλεγχο της σταθερότητας των συστημάτων και την διερεύνηση του μηχανισμού καταλυτικής δράσης των συμπλόκων.

Κατά τη διάρκεια της έρευνας μελετήθηκαν δύο σύμπλοκα Ni(II) που συνέθεσε η υποψήφια διδάκτορας Σοφία Μπαλού του εργαστηρίου. Αρχικά τα υπό μελέτη σύμπλοκα εξετάσθηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές όπως φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) και κυκλική βολταμμετρία (CV). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες για την ανίχνευση υδρογόνου στα παρακάτω φωτοκαταλυτικά συστήματα:

- **Σύστημα 1:** Το [Ni(pq)(qdt)] εξετάσθηκε ως καταλύτης σε φωτοκαταλυτικό σύστημα με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως δότη ηλεκτρονίων.
- **Σύστημα 2:** Το [Ni((pq)bd)] εξετάσθηκε ως καταλύτης σε φωτοκαταλυτικό σύστημα με φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως δότη ηλεκτρονίων.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη το διμεθυλφορμαμίδιο (DMF) και H₂O. Για την ανίχνευση του H₂ χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία –Φωτοκατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υδρογόνο, Νικέλιο, Διθειολενία, Διιμίνες, Φωτοκατάλυση

ABSTRACT

The present study was conducted as part of my postgraduate studies at the Inorganic Chemistry's laboratory of the Kapodistrian University of Athens. The main area of study is the production of hydrogen by heterolytic dithiolene-diimine complexes of Ni(II) by photocatalysis and electrocatalysis as well as their spectroscopic study to check the stability of the two systems and investigate the mechanism of the catalytic action of the complexes.

During this research two Ni(II) catalytic complexes that were synthesised by the PhD candidate Sophia Ballou of our laboratory were initially examined by spectroscopic techniques such as UV-Vis and cyclic voltammetry (CV). Subsequently, hydrogen detection studies were carried out in the following photocatalytic systems:

- **System 1:** The [Ni(pq)(qdt)] was considered as catalyst in a photocatalytic system which had the fluorescein as photosensitizer and the triethanolamine (TEOA) as electron donor.
- **System 2:** The [Ni((pq)bdt)] was considered as catalyst in a photocatalytic system which had the fluorescein as photosensitizer and the triethanolamine (TEOA) as electron donor.

These experiments were carried out using dimethylformamide (DMF) and water as solvent. Gas chromatography with thermal conductivity detector (TCD) was used for H₂ detection.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry - Photocatalysis

KEYWORDS: Hydrogen, Nickel, dithiolene, diimine, photocatalysis

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον τομέα της Ανόργανης Χημείας που με φιλοξένησε και που μου παρείχε τον απαραίτητο εξοπλισμό για τη διεξαγωγή της ερευνητικής μου μελέτης.

Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια Χ.Α. Μητσοπούλου του τομέα της Ανόργανης Χημείας και Πρόεδρο του Τμήματος Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής μου εργασίας, την πολύτιμη καθοδήγησή της τόσο κατά τη διάρκεια των εργαστηρίων όσο και κατά τη συγγραφή της.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον Καθηγητή Γ. Παπαδογιαννάκη, διευθυντή του μεταπτυχιακού Κατάλυση και Εφαρμογές στη Βιομηχανία, που με δέχτηκε στο μεταπτυχιακό αυτό.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον υποψήφιο Διδάκτορα Καμάτσο Φώτιο για την αμέριστη βοήθεια και το πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για την περάτωση της παρούσας εργασίας. Επιπροσθέτως ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Μπαλού Σοφία για τα σύμπλοκα που μου παρείχε, καθώς και για τις πολύτιμες πληροφορίες που με βοήθησαν στην μελέτη μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα παιδιά του εργαστηρίου για το φιλικό και θερμό περιβάλλον που μου παρείχαν.

Η παρούσα εργασία αφιερώνεται στον άντρα μου, στα παιδιά μου και στους γονείς μου, για τη συμπαράσταση και την κατανόησή τους σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ευσταθίου Ειρήνη

Αθήνα 2020

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	24
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	32
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	32
1.1 Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο	32
1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρογόνου ως καύσιμο	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	36
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	36
2.1 Εισαγωγή	36
2.2 Διάσπαση νερού για παραγωγή υδρογόνου	37
2.2.1 Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής H_2	38
2.2.2 Φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού	40
2.2.3 Φωτοβιολογική διάσπαση του νερού	41
2.2.4 Θερμοχημικές	43
2.2.5 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	46
3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	46
3.1 Εισαγωγή	46
3.2 Ομογενής Φωτοκατάλυση	48
3.3 Συστατικά ενός ομογενούς φωτοκαταλυτικού συστήματος	49
3.3.1 Καταλύτες	49
3.3.2 Φωτοευαίσθητοποιητές	50
3.3.3 Δότες ηλεκτρονίων	52
3.3.4 Δέκτες ηλεκτρονίων	53

3.3.5 Διαλύτες	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	58
4. ΓΕΝΙΚΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	58
4.1 Σύστημα πολλαπλών συστατικών	58
4.2 Καταλύτες νικελίου	61
4.2.1 Νικέλιο	61
4.3 Μοντέλα παραγωγής υδρογόνου	64
4.4 Σύμπλοκα Νικελίου ως καταλύτες	69
4.4.1 Διθειολενικά Σύμπλοκα	69
4.5 Παραδείγματα Διθειολενικών Συμπλόκων Νικελίου με Διμίνες	71
.....	72
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	74
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	74
5.1 Στόχος	74
5.2 Όργανα	74
5.3 Δομές συμπλόκων	75
5.4 Φασματοσκοπικές μελέτες συστημάτων για παραγωγή υδρογόνου	76
5.4.1 Φασματοσκοπική μελέτη του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$	76
5.4.2 Φασματοσκοπική μελέτη του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$	80
5.4.3 Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή με προσθήκη καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$	83
5.4.4 Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή με προσθήκη καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$	84
5.5 Μελέτες συστημάτων $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση	86
5.5.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$	88
5.5.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή Φλουορεσκεΐνης	89
5.5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ	91
5.5.4 Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα	93
5.5.5 Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα παρουσία Hg	94

5.6	Μελέτες συστημάτων[Ni(pq)(bdt)] για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση	96
5.6.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη [Ni(pq)(bdt)].....	97
5.6.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή Φλουορεσκεΐνης	98
5.6.3	Επίδραση της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ	100
5.6.4	Παραγωγή υδρογόνου αλλάζοντας την περιεκτικότητα σε DMF	103
5.6.5	Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα παρουσία Hg	104
5.7	Ηλεκτροκαταλυτική μέθοδο για παραγωγή υδρογόνου	106
5.7.1	Μελέτες συστημάτων[Ni(pq)(qdt)] για παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτροκατάλυση.....	106
5.7.2	Μελέτες συστημάτων[Ni(pq)(bdt)] για παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτροκατάλυση.....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		112
6.	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		114
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		114
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Εξέλιξη της κατά κεφαλήν κατανάλωσης ενέργειας. (1).....	28
Σχήμα 2: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από μη ανανεώσιμες, αλλά και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (15).....	36
Σχήμα 3: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από τις ανανεώσιμες πηγές (16).....	37
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού αριστερά και της ηλεκτρόλυσης του νερού με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων δεξιά (35)	39
Σχήμα 5: Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H ₂ (36).....	40
Σχήμα 6: Αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου από ένζυμα, όπως οι υδρογενάσες και οι νιτρογενάσες.	42
Σχήμα 7: Αντιδράσεις θερμοχημικής παραγωγής H ₂ με τη χρήση του καταλύτη ZnO (5).	43
Σχήμα 8: Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα των Fujishima και Honda (19).....	45
Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διάσπασης του νερού σε φωτοκαταλύτη ημιαγωγού (43).	47
Σχήμα 10: Σχηματική πορεία της ομογενούς Φωτοκατάλυσης (45).....	49
Σχήμα 11: Αντίδραση ανασυνδυασμού των ζευγών μεταφοράς PS ⁺ και R ⁻ (51).....	53
Σχήμα 12: Οξειδωτική αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή.....	54
Σχήμα 13: Αναγωγική αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή.	54
Σχήμα 14: Αξιολόγηση των [Ir(fppy) ₂ (dtbbpy)](PF ₆) και [Rh(dtbbpy) ₃](PF ₆) ₃ στην φωτοσυνθετική παραγωγή H ₂ (53).....	55
Σχήμα 15: Αντίδραση παραγωγής υδρογόνου από τη φωτολυτική διάσπαση του νερού.	58
Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στη φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο με ακτινοβολία ορατού φωτός ενός συστήματος	

μοντέλου τεσσάρων συστατικών PS, R, D, Cat : (α) μηχανισμός οξειδωτικής απόσβεσης και (β) μηχανισμός αναγωγικής απόσβεσης(54).	60
Σχήμα 17: Γενικοί οδοί παραγωγής H ₂ με φωτοκατάλυση :(α) οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (β)αναγωγικόςμηχανισμόςαποδιέγερσης(45).	61
Σχήμα 18:Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(qdt)]συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M υπό σκίαση σε διαλύτη DMF.	77
Σχήμα19: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(qdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M σε αναλογία διαλυτών H ₂ O:DMF 45:1 παρουσία φλουορεσκεΐνης συγκέντρωσης 0.5mM υπό ακτινοβολήση..	78
Σχήμα20: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(qdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M σε αναλογία διαλυτών H ₂ O:DMF 45:1 παρουσία δότη ηλεκτρονίων TEOA συγκέντρωσης 0.5M υπό ακτινοβολήση.....	78
Σχήμα21: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(qdt)]συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M σε αναλογία διαλυτών H ₂ O:DMF 45:1 παρουσία δότη ηλεκτρονίων TEOA συγκέντρωσης 0.5M και φωτοευαισθητοποιητή0.5mM υπό ακτινοβολήση.	79
Σχήμα22: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M υπό σκίαση σε διαλύτη DMF.	80
Σχήμα23: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M σε DMF:H ₂ O παρουσία φωτοευασθητοποιητή συγκέντρωσης 0.1mM υπό ακτινοβολήση.....	81
Σχήμα24: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M σε διαλύτη DMF:H ₂ O παρουσία δότη ηλεκτρονίων TEOA συγκέντρωσης 1M υπό ακτινοβολήση.	81
Σχήμα25: Φάσμα UV-Vis [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M παρουσία φλουορεσκεΐνη 0.1mM και TEOA 1M σε διαλύτη DMF:H ₂ O υπό ακτινοβολήση.	82
Σχήμα26: Αποδιέγερση της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη [Ni(pq)(qdt)] όπου R ο λόγος της συγκέντρωσης του συμπλόκου προς τη συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης.	83
Σχήμα27: Υπολογισμός σταθεράς απόσβεσης Stern-Volmer από τη γραφική παράσταση του λόγου I/I ₀ συναρτήσει της συγκέντρωσης του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)].	84
Σχήμα28: Αποδιέγερση της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη [Ni(pq)(bdt)] όπου R ο λόγος της συγκέντρωσης του συμπλόκου προς τη συγκ.ντρωση της φλουορεσκεΐνης.....	85

Σχήμα29: Υπολογισμός σταθεράς απόσβεσης Stern-Volmer από τη γραφική παράσταση του λόγου I/I ₀ συναρτήσει της συγκέντρωσης του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)].	85
Σχήμα30: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁴ M, 10 ⁻⁵ M και 10 ⁻⁶ M. <i>Σύστημα 1</i> :DMF:H ₂ O=1:2 [Fluorescein]=1*10 ⁻³ M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁴ , <i>Σύστημα 2</i> :DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=1*10 ⁻³ M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ . <i>Σύστημα 3</i> :DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=1*10 ⁻³ M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁶	89
Σχήμα 31: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης 1mM, 0.3mM, 0.5mM, 0.8mM. <i>Σύστημα 1</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ , <i>Σύστημα 2</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=3*10 ⁻⁴ M, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ , <i>Σύστημα3</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=5*10 ⁻⁴ M, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ <i>Σύστημα 4</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=8*10 ⁻⁴ M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ M.	91
Σχήμα32:Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M,1M. <i>Σύστημα 1</i> :DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=0.8mM, [TEOA] =0.1M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ M, <i>Σύστημα 2</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=0.8mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ M, <i>Σύστημα 3</i> : DMF:H ₂ O=1:2. [Fluorescein]=0.8mM, [TEOA]=1M,[Ni(pq)(qdt)]=10 ⁻⁵ M.	92
Σχήμα33: Γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) για το το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου [Ni(pq)(qdt)] σε συγκέντρωση 10 ⁻⁵ M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM, συγκέντρωση TEOA 1M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:40.	94
Σχήμα34: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) στο καλύτερο σύστημα του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] συγκέντρωσης 10 ⁻⁵ M, [Fluorescein]=0.8mM, [TEOA] =1M, DMF:H ₂ O=1:40 απουσία και παρουσία Hg.	95
Σχήμα35: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)] 10 ⁻⁴ M, 10 ⁻⁵ M και 10 ⁻⁶ M. <i>Σύστημα 1</i> :DMF:H ₂ O=1:2.[fluorescein]=1*10 ⁻³ M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10 ⁻⁴ M, <i>Σύστημα 2</i> :DMF:H ₂ O=1:2	98

Σχήμα36:Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του συμπλόκου $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}M$ με διαφορετική συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης 2 mM, 0.5mM, 8mM, 1mM. Σύστημα 1: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=2mM, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 2: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=0.5mM, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 3: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=8mM, [TEOA]=0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$ Σύστημα 4: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(qdt)]=10^{-5}M$100

Σχήμα 37:Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M. Σύστημα 1: DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.1M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 2: DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 3: DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1 mM, [TEOA]=1M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}M$102

Σχήμα38:Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M. Σύστημα 1: DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5mM, [TEOA] =0.1M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 2:DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5 mM, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}$, Σύστημα 3: DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5mM, [TEOA]=1M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}M$103

Σχήμα39: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(bdt)]$ σε συγκέντρωση $10^{-5}M$, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:40 και DMF:H₂O 1:2.104

Σχήμα40: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του συμπλόκου $[Ni(pq)(bdt)]$ συγκέντρωσης $10^{-5}M$, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5mM διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M παρουσίας και απουσίας Hg και αναλογία DMF:H₂O=1:2.....106

Σχήμα41: Κυκλικόβολταμογράφημα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc). .107

Σχήμα42:Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ με προσθήκη TFA (0-10 ισοδύναμα) ως δότη πρωτονίων με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M

TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και τα διαλύματα ήταν απαερωμένα υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc).....108

Σχήμα43:Μαύρο :Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαερωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc).Κόκκινο:Δοκιμή ξεπλύματος του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαερωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc).109

Σχήμα44:Κυκλικόβोलταμογράφημα του [Ni(pq)(bdt)] σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαερωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc).....110

Σχήμα45:Ηλεκτροκατάλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)]με προσθήκη TFA (0-10 ισοδύναμα) ως δότη πρωτονίων με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆,υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και τα διαλύματα ήταν απαερωμένα υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc).110

Σχήμα 46: Μαύρο: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαερωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺ /Fc). Κόκκινο : Δοκιμή ξεπλύματος του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο

αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+ / Fc).	111
Σχήμα 47: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) στα καλύτερα συστήματα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ και του $[Ni(pq)(bdt)]$	112
Σχήμα 48: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής H_2 σε ml ως προς τον χρόνο t(h) στα καλύτερα συστήματα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ και του $[Ni(pq)(bdt)]$	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για παραγωγή υδρογόνου από φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, α) σύστημα ηλεκτροδίων παρόμοια με τα φωτοβολταϊκά πάνελ, και β) σύστημα σωματιδίων που αποτελείται από σωματίδια φωτοηλεκτροχημικών ημιαγωγών (38).....	41
Εικόνα 2: Φωτοφωταύγεια κβαντικών τελείων CdS_xSe_{1-x} / ZnS με διάμετρο 6 nm Το υλικό εκπέμπει διαφορετικό χρώμα φωτός αλλάζοντας τη σύνθεσή του	51
Εικόνα 3: Χημικές Δομές της Φλουορεσκεΐνης (77).	52
Εικόνα 4: Δομή της τριαιθανολαμίνης (TEOA).	53
Εικόνα 5: Νικέλιο(51).	61
Εικόνα 6: Δομή των 1,2-διθειολενίων (64).....	69
Εικόνα 7: Δομές διαφόρων διθειολενικών συμπλόκων του νικελίου.	70
Εικόνα 8: Δομή του $Ni(bpy)(bdt)$ (68).	71
Εικόνα 9: Δομή του (1,2-διιμινο)(αιθυλενο-1,2-διθειολικό) νικέλιο(II) (69)	71
Εικόνα 10: Δομή του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$	75
Εικόνα 11: Δομή του συμπλόκου $[Ni(pq)(bdt)]$	76

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1:Αποτελέσματα για τα $[Ir(f\text{-mppy})_2(dtbbpy)](PF_6)$ και $[Rh(dtbbpy)_3](PF_6)_3$ στη φωτοσυνθετική παραγωγή υδρογόνου με μείγμα διαλυτών THF και H ₂ O, σε διαφορετικές αναλογίες των δύο κάθε φορά.(53)	56
Πίνακας 2:Συστήματα παραγωγής υδρογόνου με τη διαδικασία της ομογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού.	65
Πίνακας 3: Διθειολενικοί φωτοκαταλύτες σε σύστημα διάσπασης νερού μαζί με τον όγκο του παραγόμενου υδρογόνου και του ποσοστού των κύκλων εργασιών. Το σύστημα είχε ως διαλύτη μείγμα THF/H ₂ O, ως δότη ηλεκτρονίων το EDTA και ως δέκτη ηλεκτρονίων το MV ²⁺	70
Πίνακας 4: Συνοπτική παρουσίαση μετρήσεων στις 24 h παραγωγής H ₂ για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(qdt)]$ αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος.	87
Πίνακας 5: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(qdt)]$ με συγκεντρώσεις 10 ⁻⁴ M/10 ⁻⁵ M/10 ⁻⁶ M με συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 10 ⁻³ M, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:2.	88
Πίνακας 6: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(qdt)]$ με συγκέντρωση 10 ⁻⁵ M αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις της φλουορεσκεΐνης 10 ⁻³ M,3*10 ⁻⁴ M, 5*10 ⁻⁴ M, 8*10 ⁻⁴ M, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:2.	90
Πίνακας 7:Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(qdt)]$ με συγκεντρώση 10 ⁻⁵ M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 8*10 ⁻⁴ M, αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:2 και διαφορετικές συγκεντρώσεις του δότη e- TEOA 10 ⁻¹ M / 5*10 ⁻¹ M/ 1M.	92
Πίνακας 8: Παραγωγή υδρογόνου για το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε συγκέντρωση 10 ⁻⁵ M,συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM, συγκέντρωση TEOA 1M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:40.	93
Πίνακας 9: Πειράματα παραγωγής υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε συγκέντρωση 10 ⁻⁵ M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM, συγκέντρωση TEOA 1M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O1:40σε σύγκριση με το ίδιο σύστημα παρουσία Hg.	95

Πίνακας 10: Συνοπτική παρουσίαση μετρήσεων στις 24 h παραγωγής H_2 για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(bdt)]$ αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος.	96
Πίνακας 11: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(bdt)]$ με συγκεντρώσεις $10^{-4}M/10^{-5}M/10^{-6}M$ με συγκεντρώση φλουορεσκεΐνης $10^{-3}M$, συγκεντρώση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O 1:2.	97
Πίνακας 12: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(bdt)]$ με συγκεντρώση $10^{-5}M$ αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις της φλουορεσκεΐνης $10^{-3}M$, $2 \cdot 10^{-3}M$, $4 \cdot 10^{-3}M$, $8 \cdot 10^{-3}M$, συγκεντρώση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O 1:2	99
Πίνακας 13: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[Ni(pq)(bdt)]$ με συγκεντρώση $10^{-5}M$, συγκεντρώση φλουορεσκεΐνης 1mM, αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O 1:2 και διαφορετικές συγκεντρώσεις του δότη e- TEOA $10^{-1}M / 5 \cdot 10^{-1}M / 1M$	101
Πίνακας 14: Παραγωγή υδρογόνου για το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(bdt)]$ σε συγκεντρώση $10^{-5}M$, συγκεντρώση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, συγκεντρώση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O 1:40 συγκρικά με DMF:H ₂ O 1:2.	103
Πίνακας 15: Πειράματα παραγωγής υδρογόνου σε σύστημα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(bdt)]$ σε συγκεντρώση $10^{-5}M$, συγκεντρώση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, συγκεντρώση TEOA 0.1M/0.5M/1M και αναλογία διαλυτών DMF:H ₂ O 1:2 παρουσία και απουσία Hg.	105

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μείωση των κοιτασμάτων πετρελαίου και η ρύπανση του περιβάλλοντος έχουν αναγκάσει την επιστημονική κοινότητα, τα τελευταία χρόνια, να στραφεί σε άλλες, περισσότερο ήπιες και «καθαρότερες» μορφές ενέργειας. Οι εναλλακτικές πηγές ενέργειας προσπαθούν από τις ερευνητικές ομάδες των πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων να πάρουν τη θέση των ορυκτών καυσίμων.

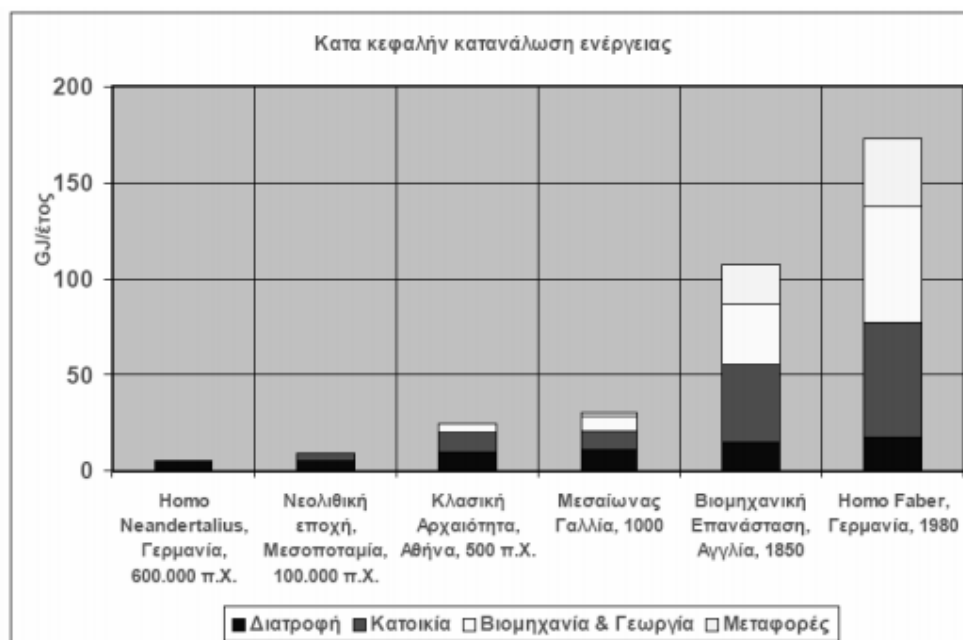
Μία επιστημονική τάση είναι ότι η «οικονομία του υδρογόνου» είναι αυτή που πιθανότατα θα διαδεχθεί την οικονομία του «μαύρου χρυσού». Στα πλαίσια της εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας και της μετατροπής της σε χημική (solar energy conversion) οι επιστήμονες προσπαθούν να μιμηθούν διεργασίες της φύσης όπως τη φωτοσύνθεση.

Στην εργασία αυτή αντικείμενο μελέτης είναι η φωτοκαταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου που αποτελεί μία από τις πλέον υποσχόμενες μεθόδους παραγωγής οικονομικής και φιλικής προς το περιβάλλον ενέργειας.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Η βάση του ενεργειακού προβλήματος οφείλεται στην συνεχή αύξηση των ενεργειακών αναγκών του σύγχρονου κόσμου σε συνδυασμό με την μείωση των αποθεμάτων των χρησιμοποιούμενων πηγών ενέργειας. Η κατανάλωση ενέργειας για θέρμανση, για τα μέσα μεταφοράς καθώς και για τη λειτουργία διαφόρων βιομηχανικών μονάδων αυξάνεται με εκπληκτικά γρήγορους ρυθμούς τα τελευταία χρόνια. Αυτό αποτυπώνεται άλλωστε και στην ιστορική εξέλιξη της κατά κεφαλήν κατανάλωσης ενέργειας όπου η μεγάλη διαφορά από την εποχή του Μεσαίωνα ως σήμερα φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Εξέλιξη της κατά κεφαλήν κατανάλωσης ενέργειας. (1)

Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιούμε προέρχεται από συμβατικές πηγές στις οποίες ανήκουν όλες οι μορφές των γαιανθράκων, το πετρέλαιο, η βενζίνη και το φυσικό αέριο. Ωστόσο η καύση πετρελαίου εμφανίζει μειονεκτήματα καθώς αρχικά εκπέμπει διάφορους τοξικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα όπως οξειδία του αζώτου (NO_x), διοξείδιο του θείου (SO_2) και κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) το οποίο είναι υπεύθυνο μάλιστα για το λεγόμενο φαινόμενο του θερμοκηπίου που οφείλονται οι διάφορες κλιματολογικές μεταβολές και η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Τα αποθέματα πετρελαίου όμως αρχίζουν να εξαντλούνται καθώς η ζήτηση για πετρέλαιο θεωρείται σήμερα μεγαλύτερη από την παραγωγή. Στα πλαίσια αυτά καθίσταται επιτακτική η αναζήτηση νέων εναλλακτικών τρόπων παραγωγής ενέργειας που θα είναι ανεξάντλητοι, περιβαλλοντικά ασφαλείς και διαθέσιμοι παντού. Οι ήπιες μορφές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η παλιρροιακή καθώς και η βιομάζα έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό τη διαχρονική τους ανανέωση και διαθεσιμότητα χωρίς όρια αποθεμάτων εφόσον είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη και τα φυσικά φαινόμενα. Είναι γνωστό ότι ο ήλιος είναι ένας τεράστιος πυρηνικός αντιδραστήρας αφού η θερμοκρασία των 15.000.000 °C που επικρατεί στο εσωτερικό του δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για το φαινόμενο της πυρηνικής σύντηξης. Αποτέλεσμα της αυξημένης κινητικότητας των ηλεκτρονίων μεταξύ των ενεργειακών στιβάδων είναι η εκπομπή τεράστιων ποσοτήτων ενέργειας με την μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Από τη συνολική ενέργεια που εκπέμπει ο ήλιος στο διαστημικό χώρο που τον περιβάλλει μόνο ένα μικρό ποσοστό το $1:2 \times 10^9$ προσπίπτει στη Γη. Από αυτήν την ενέργεια ένα ποσοστό 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και το υπόλοιπο 44.85% στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος (2).

Η αξιοποίησή της ηλιακής ενέργειας αποτελεί ελκυστική και προφανή λύση του ενεργειακού προβλήματος, η οποία εκτός του ότι είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να ανταποκριθεί στις ανάγκες της ανθρωπότητας βρίσκεται σε αφθονία και είναι άμεσα διαθέσιμη. Θα πρέπει όμως πρώτα να συλλεχθεί και να μετατραπεί σε ωφέλιμη για τον άνθρωπο ενέργεια, όπως είναι η θερμική, ηλεκτρική και η χημική ενέργεια (κυψέλη καυσίμου). Ειδικότερα η δημιουργία ενός «ηλιακού καυσίμου», εύκολο στην αποθήκευση και μετακίνησή του θα αποτελούσε λύση στο ενεργειακό πρόβλημα (3),(4).

Ένα τέτοιο καύσιμο θα πρέπει να προέρχεται από φθηνά και σε αφθονία υλικά, όπως είναι το νερό, το οποίο μπορεί να διασπαστεί σε οξυγόνο και υδρογόνο. Το υδρογόνο συχνά θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο μιας και καίγεται προς παραγωγή νερού και η χρήση του ως καύσιμο για τα μέσα μεταφοράς και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί μια ελκυστική επιλογή για βιώσιμη ανάπτυξη. Τεράστια προσοχή έχει προσελκύσει η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς χαμηλού κόστους παραγωγή καθαρού υδρογόνου, μία μέθοδος η οποία αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας (5),(6). Στην παρούσα εργασία λοιπόν έγινε προσπάθεια να μελετηθούν οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και η ηλεκτροκαταλυτική δράση διθειολενικών-διμινικών συμπλόκων του νικελίου(II). Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα

εξετάσθηκε σε συστήματα με δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη, φωτοευαισθητοποιητή την φλουορεσκεΐνη και ως καταλύτη τα σύμπλοκα του νικελίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΔΡΟΓΟΝΟ

1.1 Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το απλούστερο αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 1 αφού ο πυρήνας του περιέχει μόνο ένα πρωτόνιο. Στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, το υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο, με μοριακό τύπο H_2 .

Φαίνεται ότι ο Θεόφραστος ο Παράκελσος ήδη κατά τον 16^ο αιώνα είχε απομονώσει το υδρογόνο αφού κάνει λόγο για ένα αναφλέξιμο αέριο το οποίο παραγόταν κατά τη διάλυση των μετάλλων στα οξέα. Όμως εκείνη την εποχή πολλά αναφλέξιμα αέρια συγχέονταν μεταξύ τους. Το 1671, ο Robert Boyle περιέγραψε την παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση ρινισμάτων σιδήρου και διαλυμάτων οξέων (7)(8). Το 1766, ο Henry Cavendish διαπίστωσε πολλές από τις ιδιότητες του υδρογόνου παρατηρώντας την επίδραση οξέων σε μέταλλα. Έδειξε ότι ήταν πολύ πιο ελαφρύ από τον ατμοσφαιρικό αέρα, και έκανε μετρήσεις της ποσότητας του αερίου που παραγόταν από συγκεκριμένες ποσότητες μετάλλων και οξέων. Ο J.Warltire το 1776 διαπίστωσε ότι η καύση του υδρογόνου παράγει νερό και το 1781 ο Canvedish το υποστηρίξε. Το 1783, ο AntoineLavoisier ονόμασε το νέο χημικό στοιχείο 'υδρογόνο' από τις ελληνικές λέξεις 'ύδωρ' και 'γίγνομαι' όταν επιβεβαίωσε εκ νέου το εύρημα του Canvedish, ότι δηλαδή το υδρογόνο καίγεται και μπορεί να δημιουργήσει νερό (9). Το 1783 καταγράφεται και η πρώτη βιομηχανική χρήση του υδρογόνου όπου ο J.A. Charles το χρησιμοποιεί για την πλήρωση αερόστατων ενώ το 1800 οι W. Nickolson και A. Carlisle διέσπασαν ηλεκτρολυτικά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο τα οποία ανέφλεξαν και ξαναπήραν νερό(10).

Το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα αφού η ατομική του μάζα είναι 1,00794amu. Το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου είναι το πρώτιο που περιέχει μόνο ένα πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο στον πυρήνα του. Το 1931 ανακαλύφθηκε το ισότοπο δευτέριο με ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο ενώ το 1934

παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το τρίτιο με ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια. Το τρίτιο παρασκεύασαν οι M.L. Oliphant, P. Harteck και E. Rutherford βομβαρδίζοντας με δευτερόνια φωσφορικό οξύ το οποίο στην θέση των ατόμων του συνήθους υδρογόνου είχε άτομα δευτέρου (10).

1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδρογόνου ως καύσιμο

Το υδρογόνο αποτελεί έναν ιδανικό φορέα της ενέργειας αφού έχει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση (122 kJ/g) από άλλα καύσιμα όπως η βενζίνη (40 kJ/g) (11). Είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται σε αφθονία αποτελώντας το 90% της μάζας του σύμπαντος και απαντάται σε δεκαπλάσια αναλογία συγκριτικά με το ήλιο, το οποίο ήλιο παράγεται από τη σύντηξη του υδρογόνου μέσω θερμοπυρηνικών αντιδράσεων. Πέρα όμως από την παρουσία του στο ηλιακό σύστημα, το υδρογόνο συναντάται ελεύθερο στις πετρελαιοπηγές, στις ηφαιστειακές εκρήξεις, στις ρωγμές των ηφαιστείων και στην ατμόσφαιρα πάνω από τα εκατό χιλιόμετρα. Ελεύθερο στην γη όμως δεν βρίσκεται αφού είναι το ελαφρύτερο στοιχείο (14,4 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα) με αποτέλεσμα την μικρή παρουσία του στην ατμόσφαιρα λόγω της συνεχούς διαφυγής των μορίων του προς το διάστημα. Με τη μορφή ενώσεων συναντάται κυρίως στο νερό σε αναλογία περίπου 11% των ποταμών, λιμνών, των θαλασσών και των πάγων της ατμόσφαιρας, συγκροτώντας, επομένως, το 0,9% της μάζας του πλανήτη. Ακόμη, περιέχεται στα οξέα, τις βάσεις, σε μερικά άλατα, σχεδόν σε όλες τις οργανικές ενώσεις, σε όλους τους υδρογονάνθρακες. Θεωρείται δικαίως ένα από τα πιο ουσιώδη συστατικά των ζώντων οργανισμών, καθώς συνιστά το 10% του βάρους του ανθρώπου ενώ είναι πολύ δύσκολο όμως να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες από άλλες ουσίες στο εργαστήριο.

Απουσία ατμοσφαιρικού αέρα και υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P = 1\text{ atm}$), το υδρογόνο είναι λιγότερο εύφλεκτο από τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως, αφού έχει θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585°C (θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης της βενζίνης, απουσία ατμοσφαιρικού αέρα: 230°C - 480°C) (12). Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τη μορφή αερίου, υγρού ή υδριδίου μετάλλων και μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών ή μέσω δεξαμενόπλοιων (5). Βασικό επίσης πλεονέκτημα του υδρογόνου είναι πως είναι φιλικό προς το περιβάλλον διότι η τελική του χρήση δεν παράγει ρύπους, αέρια θερμοκηπίου και δεν επιφέρει επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον αφού η καύση του

παράγει νερό. Πολλά είναι όμως και τα προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν με στόχο την ευρεία χρήση του υδρογόνου, και σχετίζονται με την παραγωγή του, την αποθήκευσή του και την μεταφορά του (13).

Για να χρησιμοποιηθεί ως κύριο καύσιμο στη μετακίνηση, το υδρογόνο πρέπει να συμπιεστεί για να ελαχιστοποιήσει τον όγκο αποθήκευσής του εξαιτίας της χαμηλής σε ενέργεια πυκνότητας του. Το υδρογόνο με χαμηλή ογκομετρική ενέργεια αποθηκεύεται συνήθως ως συμπιεσμένο αέριο ή υγρό, και γι αυτό το λόγο χρειάζεται μια προηγμένη διαδικασία συμπίεσης. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία απαιτεί ακριβό εξοπλισμό, με αποτέλεσμα να ανέβει το κόστος στη χρήση του υδρογόνου. Η αποθήκευση υδρογόνου σε μορφή υδριδίου μετάλλων είναι μια εναλλακτική λύση αντί της συμπίεσης. Όμως, τα υδρίδια μετάλλων είναι συχνά ακριβά, βαριά και έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής, καθιστώντας τη διαδικασία δαπανηρή και λιγότερο πρακτική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

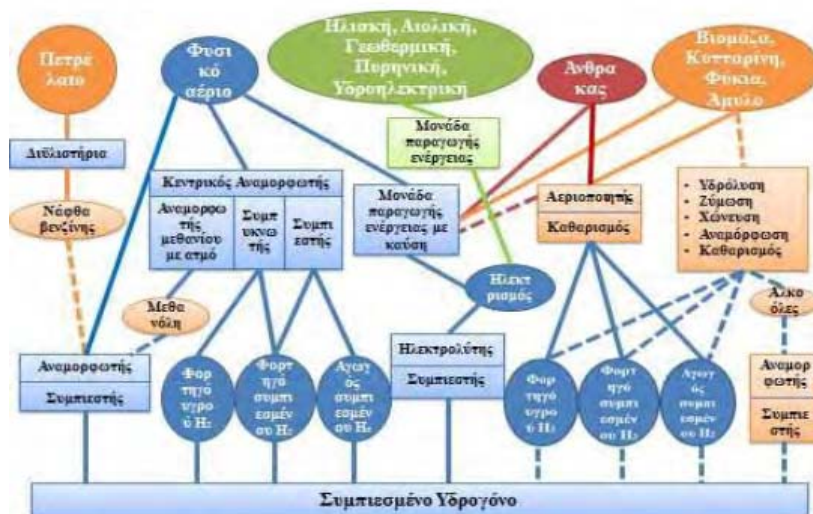
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση (12). Ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα),

- Ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία),
- Ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού μέσω της οποίας το νερό διαχωρίζεται στα μεμονωμένα στοιχεία του υδρογόνου και οξυγόνου) (14)

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα διάφορα μονοπάτια της παραγωγής υδρογόνου από μη ανανεώσιμες, αλλά και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (15).



Σχήμα 2: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από μη ανανεώσιμες, αλλά και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (15).

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται λεπτομερώς τα μονοπάτια για την παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.



Σχήμα 3: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από τις ανανεώσιμες πηγές (16)

2.2 Διάσπαση νερού για παραγωγή υδρογόνου

Η διάσπαση του νερού στην απλούστερη μορφή του γίνεται με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης όπου χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο διέρχεται από δύο ηλεκτρόδια έτσι ώστε το νερό να διασπαστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η πιο κοινή τεχνική ηλεκτρόλυσης είναι η αλκαλική, αλλά αναπτύσσονται περισσότερο, η τεχνική της ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και η τεχνική με κυψελίδες στερεού οξειδίου (SOEC).

Όμως η παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοδιάσπασης του νερού είναι το άγιο δισκοπότηρο της επιστήμης, όντας ένας δρόμος σε μη ορυκτά καύσιμα και μία πιθανή πηγή για καθαρή ενέργεια. Οι κυριότερες μέθοδοι μετατροπής του νερού προς υδρογόνο με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, αλλά και με άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να γίνει μέσω:

Φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού (17),(18),(19)

Φωτοβιολογικής διάσπασης του νερού (20),(21),(22),(23),(24),(25)

Θερμοχημικής μετατροπής (26),(27),(28),(29)

Φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού (30),(31),(32)

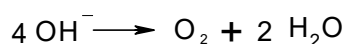
2.2.1 Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής H₂

Οι εμπορικής χρήσης ηλεκτρολύτες, χαμηλής θερμοκρασίας, έχουν απόδοση 56-73% (70,1-53,4 kWh / kg H₂ σε 1 atm και 25 8C). Οι ηλεκτρολύτες SOEC είναι οι πιο αποδοτικοί ηλεκτρικά, αλλά είναι η λιγότερο ανεπτυγμένη από τις τεχνικές ηλεκτρόλυσης. Η τεχνολογία SOEC έχει προκλήσεις με τη διάβρωση, τις σφραγίδες, τους θερμικούς κύκλους και τη μετανάστευση χρωμίου. Οι ηλεκτρολύτες PEM είναι πιο αποδοτικοί από αλκαλικούς, δεν έχουν τα προβλήματα διάβρωσης και των σφραγίδων που έχουν οι ηλεκτρολύτες SOEC, αλλά είναι πιο ακριβοί από τα αλκαλικά συστήματα. Τα αλκαλικά συστήματα είναι τα πιο ανεπτυγμένα και τα χαμηλότερα στο κόστος κεφαλαίου. Έχουν τη χαμηλότερη απόδοση οπότε και έχουν το πιο ψηλό κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (33).

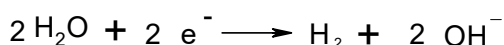
Οι ηλεκτρολύτες δεν μπορούν μόνο να παράγουν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας, αλλά πρόσφατα, αναπτύσσονται μονάδες υψηλής πίεσης (πιέσεις>1000 rrsig). Το πλεονέκτημα της λειτουργίας σε υψηλή πίεση είναι η εξάλειψη των ακριβών συμπιεστών υδρογόνου. Σήμερα, η ηλεκτρόλυση κοστίζει περισσότερο από τη χρήση τεχνικών επεξεργασίας καυσίμων σε μεγάλη κλίμακα για την παραγωγή υδρογόνου. Επιπλέον, εάν χρησιμοποιείται μη ανανεώσιμος τρόπος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για την ηλεκτρόλυση, οι εκπομπές υδρογόνου είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τη μεταρρύθμιση του φυσικού αερίου. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι εάν το υδρογόνο πρέπει να μεταφερθεί σε κυλίνδρους ή δεξαμενόπλοια, τότε η παραγωγή μέσω της ηλεκτρόλυσης επιτόπου μπορεί να είναι λιγότερο ακριβή. Διάφορες προσεγγίσεις έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση αυτών των δυσκολιών. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική και υδροηλεκτρική για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή υπερβολική ισχύς από υπάρχουσες γεννήτριες για την παραγωγή υδρογόνου κατά τη διάρκεια των εκτός αιχμής χρόνων και της ηλεκτρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία.

Αλκαλική ηλεκτρόλυση-Αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο:

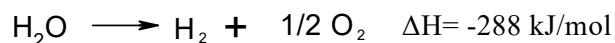
Άνοδος:



Κάθοδος:

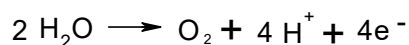


Γενική αντίδραση:

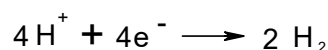


PEM-Αντιδράσεις στην άνοδο και στη κάθοδο

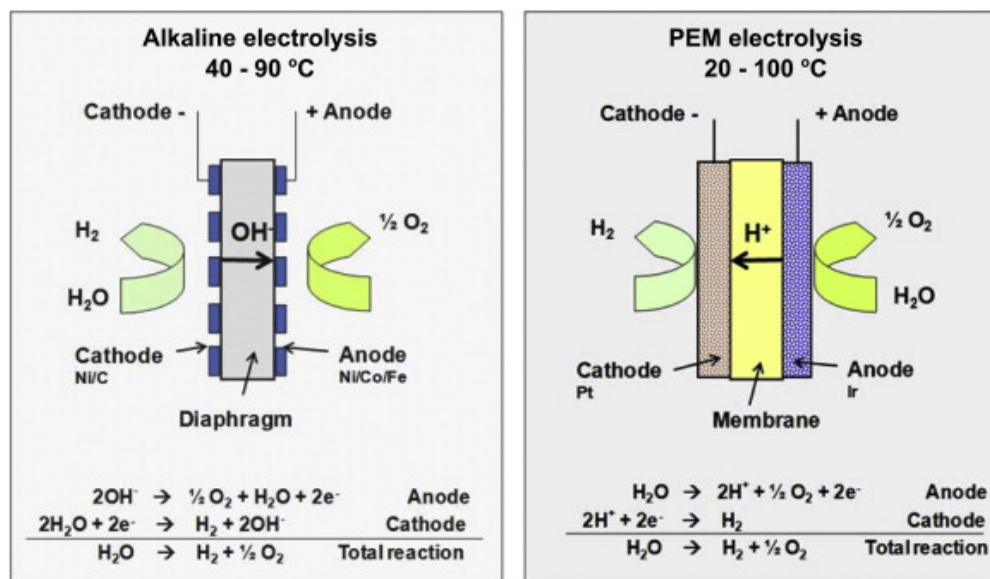
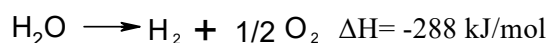
Άνοδος:



Κάθοδος:

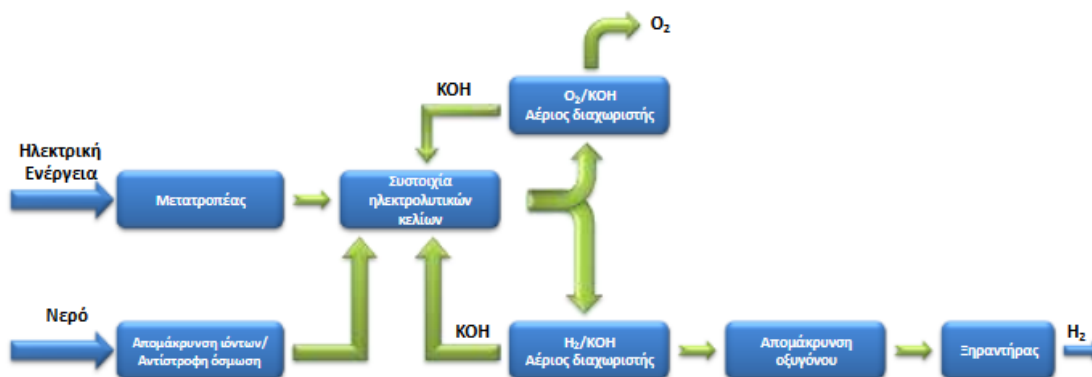


Η γενική αντίδραση είναι ίδια με αυτή της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης (34):



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού αριστερά και της ηλεκτρόλυσης του νερού με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων δεξιά (35)

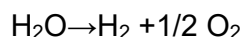
Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης περιέχουν τα κύρια συστατικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. Οι σημαντικότερες προκλήσεις για το μέλλον είναι να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης με το χαμηλότερο κόστος αλλά με υψηλότερη ενεργειακή απόδοση (36).



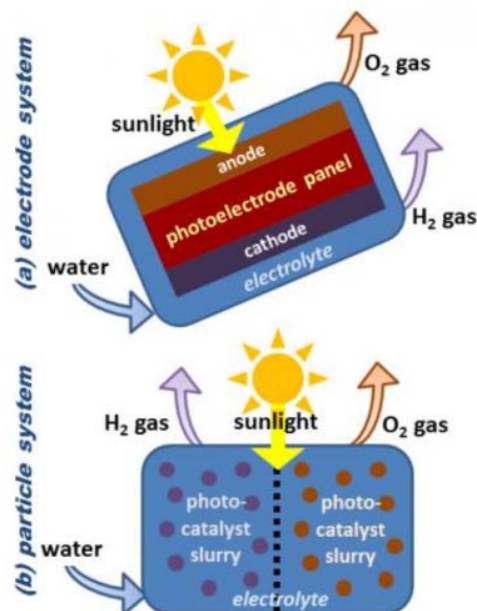
Σχήμα 5: Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H₂ (36)

2.2.2 Φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού

Τα συστήματα αυτά έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας που συνίσταται στην απορρόφηση από κάποιο στερεό υλικό (συνήθως ημιαγωγό) της ενέργειας των φωτονίων του ηλιακού κατά προτίμηση φωτός. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού σε κατάλληλη ενεργειακή στάθμη ώστε να καθίσταται εφικτή η πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων όπως είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο (37).



Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται με αυτή την μέθοδο είναι παρόμοιοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά συστήματα για παραγωγή ηλεκτρισμού. Η διαφορά στους ημιαγωγούς για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού είναι πως βρίσκονται βυθισμένοι σε ηλεκτρολύτες που έχουν βάση το νερό, όπου και η ηλιακή ακτινοβολία ενεργοποιεί την διεργασία της διάσπασης του νερού. Παρακάτω ακολουθούν δύο κύριοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού. Και οι δύο τύποι έχουν την μορφή πάνελ όπως τα φωτοβολταϊκά, το πρώτο είναι σύστημα ηλεκτροδίων ενώ το δεύτερο είναι ένα σύστημα ημιυγρής κατάστασης σωματιδίων.



Εικόνα 1: Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για παραγωγή υδρογόνου από φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, α) σύστημα ηλεκτροδίων παρόμοια με τα φωτοβολταϊκά πάνελ, και β) σύστημα σωματιδίων που αποτελείται από σωματίδια φωτοηλεκτροχημικών ημιαγωγών (38).

Η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια καθώς έχει υψηλή αποδοτικότητα στην μετατροπή ενέργειας-υδρογόνου και λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας υλικά που έχουν αποδοτικό κόστος.

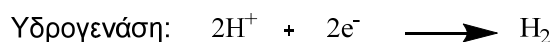
2.2.3 Φωτοβιολογική διάσπαση του νερού

Η φωτοβιολογική διάσπαση του νερού διακρίνεται σε δύο ομάδες με βάση τους μικροοργανισμούς που την επιτελούν, τα προϊόντα και τον μηχανισμό της αντίδρασης:

1. την υδατική βιοφωτόλυση
2. την οργανική βιοφωτόλυση

Η υδατική βιοφωτόλυση πραγματοποιείται από φωτοσυνθετικούς οξυγονούχους μικροοργανισμούς υπό την ακτινοβολία φωτός σε αναερόβιες συνθήκες. Τέτοιοι μικροοργανισμοί είναι η άλγη και τα κυανοβακτήρια, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να παράγουν υδρογόνο μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Αυτό επιτυγχάνεται με φυσικό τρόπο, αφού η διεργασία αυτή είναι μέρος της κανονικής μεταβολικής λειτουργίας

τους. Τα κυανοβακτήρια για παράδειγμα, που αναπτύσσονται τόσο στην ξηρά όσο και στο νερό, διαθέτουν τα κατάλληλα ένζυμα, όπως οι υδρογονάσες ή οι νιτρογενάσες ώστε να απορροφήσουν το φως του ηλίου και να εξασφαλίσουν την απαραίτητη ενέργεια για τη διάσπαση των μορίων του νερού και άρα την παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 6: Αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου από ένζυμα, όπως οι υδρογενάσες και οι νιτρογενάσες.

Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα απόβλητα αυτής της φωτοβιολογικής μεθόδου, που κατά βάση είναι περισσότερο νερό, γίνονται τροφή για τον επόμενο μεταβολισμό. Σημαντικό μειονέκτημα της όμως, είναι η ταυτόχρονη παραγωγή οξυγόνου που δρα ανασταλτικά για τους αναερόβιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Η οργανική βιοφωτόλυση πραγματοποιείται από φωτοσυνθετικά μη οξυγονούχα βακτήρια υπό την επίδραση ακτινοβολίας σε αναερόβιες συνθήκες. Με τη διεργασία αυτή αποικοδομούνται οργανικά απόβλητα προς παραγωγή υδρογόνου με αρκετά υψηλή απόδοση, όμως οι αντιδράσεις δίνουν ως παραπροϊόν CO_2 . Αυτό έχει ως συνέπεια, η μέθοδος να μην είναι τόσο φιλική προς το περιβάλλον, αλλά αντιθέτως να ενισχύει τα περιβαλλοντικά προβλήματα (5),(38). Η φωτοβιολογική παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς και ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψει νερό ή διάφορες οργανικές ενώσεις σε υδρογόνο. Αυτή η τεχνολογία βρίσκεται στα αρχικά της στάδια έχοντας πολύ καλές προοπτικές για παραγωγή υδρογόνου με σχεδόν καθόλου περιβαλλοντική επιβάρυνση. Στα φωτολυτικά βιολογικά συστήματα χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί όπως η πράσινη άλγη ή κυανοβακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να διασπάσουν το νερό σε οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα υδρογόνου μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους και να παραχθεί αέριο υδρογόνο και αυτό μπορεί να γίνει με άμεσο ή έμμεσο τρόπο. Παραγωγή υδρογόνου με αυτή τη διαδικασία έχει κάποιες δυσκολίες όπως η χαμηλή επίδοση των μικροοργανισμών και η παραγωγή οξυγόνου, η οποία αναστέλλει την αντίδραση που γίνεται η παραγωγή υδρογόνου.

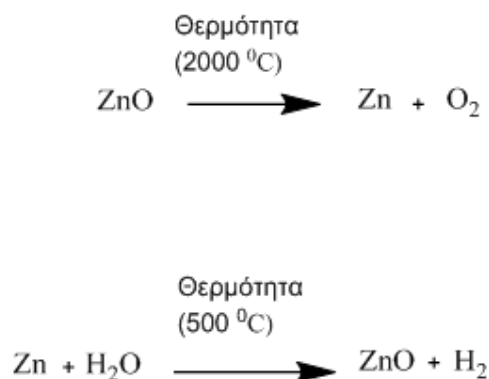
Επιπλέον τίθεται θέμα ασφάλειας καθώς το μίγμα οξυγόνο/υδρογόνο μπορεί να γίνει επικίνδυνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και συγκεντρώσεις υδρογόνου. Επιστήμονες ερευνούν μεθόδους που να επιτρέπει στα μικρόβια να παράγουν υδρογόνο

για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα με αυξημένη απόδοση. Κάποιοι μικροοργανισμοί έχουν την δυνατότητα να διασπάσουν οργανικές ουσίες χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και να απελευθερώσουν αέριο υδρογόνο.

Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως φωτοζυμωτική παραγωγή υδρογόνου. Κάποιες δυσκολίες που υπάρχουν σε αυτή τη διαδικασία είναι ότι και εδώ η χαμηλή παραγωγή υδρογόνου και η χαμηλή επίδοση στον λόγο υδρογόνο-ηλιακή ενέργεια που το καθιστά ακατάλληλο για εμπορική χρήση σε ευρεία κλίμακα. Έρευνες προσπαθούν να βρουν τρόπους ώστε να αυξηθεί η ικανότητα όλων αυτών των μικροβίων στο να συλλέγουν και να χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια και επιπλέον κάνουν προσπάθειες να αλλάξουν το βιολογικό μονοπάτι ώστε να βελτιωθεί η παραγωγή υδρογόνου. Αν όλα αυτά επιτευχθούν τότε μακροπρόθεσμα αυτές οι τεχνολογίες θα είναι εφικτές για οικονομική παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια με χαμηλές ή και καθόλου εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

2.2.4 Θερμοχημικές

Η θερμοχημική διάσπαση του νερού βασίζεται στη χρήση συμπυκνωτών, οι οποίοι συλλέγουν τη θερμότητα από το ηλιακό φως, που μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 2000°C. Η θερμότητα αυτή αξιοποιείται για την εκτέλεση της αντίδρασης διάσπασης του νερού υπό την παρουσία ενός καταλύτη. Παραδείγματος χάριν, εφαρμογή της μεθόδου αυτής έχει γίνει με τη χρήση του καταλύτη ZnO. Ακολουθώς, παρατίθενται οι αντιδράσεις:



Σχήμα 7: Αντιδράσεις θερμοχημικής παραγωγής H₂ με τη χρήση του καταλύτη ZnO (5).

Παρόλο που η τεχνική φαίνεται απλή, ιδιαίτερη δυσκολία συναντάται στον έλεγχο της θερμότητας, την εύρεση κατάλληλων πυρίμαχων υλικών, καθώς και το γεγονός ότι

καθίσταται αναγκαίο οι συμπυκνωτές μεγάλης κλίμακας να φτάσουν πολύ υψηλή θερμοκρασία, κάτι που κοστίζει (5).

2.2.5 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού

Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για την άμεση φωτόλυση του νερού είναι και ο λόγος της χρήσης φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού ορίζεται ως η χημική αντίδραση που προκαλείται από ακτινοβολία φωτός υπό την παρουσία ενός καταλύτη και συγκεκριμένα, ενός φωτοκαταλύτη.

Εφόσον το νερό δεν απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία εκτός από το χαμηλής ενέργειας υπέρυθρο τμήμα της, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με χρήση κατάλληλων υλικών που λειτουργούν ως ενδιάμεσοι φορείς επιτρέπουν τη διάσπαση του με κυκλικό τρόπο. Τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών πρέπει να επιτρέπουν:

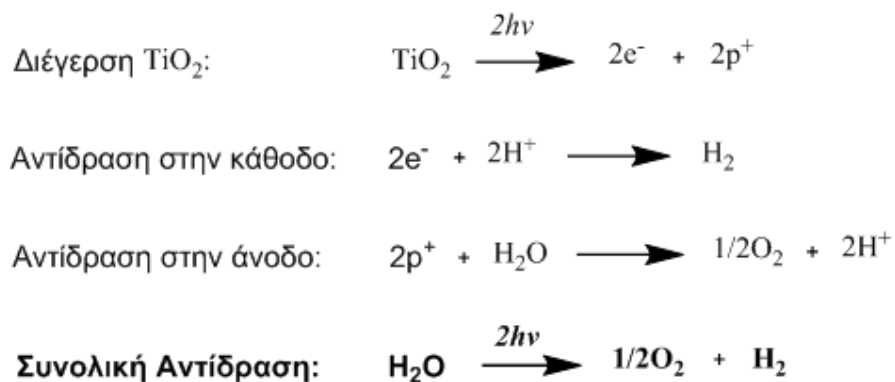
- Την απορρόφηση της εγγύς υπεριώδους και ορατής (UV/Vis) ακτινοβολίας του ηλιακού φάσματος
- Την μετατροπή της ενέργειας διέγερσης σε οξειδοαναγωγική ενέργεια (παραγωγή φορέων φορτίου)
- Την μεταφορά των φορτίων αυτών στο νερό και την παραγωγή H_2 ή/και O_2 μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

Ο ημιαγωγός που χρησιμοποιείται σας φωτοκαταλύτης μπορεί να είναι στη μορφή ξηρής σκόνης για αντιδράσεις αέριας φάσης, στη μορφή μονοκρυστάλλων ή πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων σε φωτοηλεκτρολυτικά κελιά είτε σαν αιώρημα σε υδατικά ή μη υδατικά μέσα. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη μεθόδων για την ακινητοποίηση των ημιαγωγών σε διάφορα υποστρώματα (borosilicate glass plates, οργανικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, cotton fiber, filter paper με στόχο την αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου υδρογόνου λόγω καλύτερης διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε σχέση με τα αιωρήματα στερεών σωματιδίων.

Προσπάθεια για φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού παρουσίασαν πρώτοι οι Fujishima και Honda το 1972. Δύο ηλεκτρόδια συνιστούσαν τη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα τους. Στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και στην κάθοδο ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) και μεταξύ τους συνδέονταν με εξωτερικό κύκλωμα. Με τη διέγερση του TiO_2 από την υπεριώδη ακτινοβολία δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια ρέουν στην κάθοδο μέσω

του εξωτερικού κυκλώματος και αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου, τα οποία διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη. Έτσι, παράγεται το μοριακό υδρογόνο (17)(39).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Σχήμα 8: Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα των Fujishima και Honda (19).

Η παραπάνω διεργασία βέβαια, είναι φωτοηλεκτροκαταλυτική. Στις φωτοκαταλυτικές διαδικασίες, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο εργασίας της παρούσας εργασίας διαφέρουν στο ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και όχι στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. Φωτοκατάλυση

3.1 Εισαγωγή

Η φωτοσύνθεση από τα φυτά αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα φωτοκατάλυσης στη φύση, όπου η χλωροφύλλη έχει το ρόλο του φωτοκαταλύτη (40). Φωτοκαταλύτες ονομάζονται οι ουσίες εκείνες που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται ή μετασχηματίζονται κατά τη διαδικασία αυτή. Ένας φωτοκαταλύτης χαρακτηρίζεται καλός αν:

1. Ενεργοποιείται με το φως.
2. Μπορεί να αξιοποιήσει φως ή στο ορατό είτε στο υπεριώδες φάσμα.
3. Είναι αδρανής και χημικά αλλά και βιολογικά.
4. Δεν είναι τοξικός.
5. Δεν κοστίζει.
6. Είναι φωτοσταθερός.

Πρόκειται για μία τεχνολογία που παράγει καθαρό υδρογόνο. Πλεονεκτεί έναντι των παραπάνω μεθόδων διότι:

- Παρέχει ικανοποιητική απόδοση υδρογόνου.
- Έχει χαμηλό κόστος.
- Επιτυγχάνει ξεχωριστή έκλυση υδρογόνου και οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.
- Διαθέτει μικρά συστήματα αντιδραστήρων, κατάλληλα για οικιακές εφαρμογές.

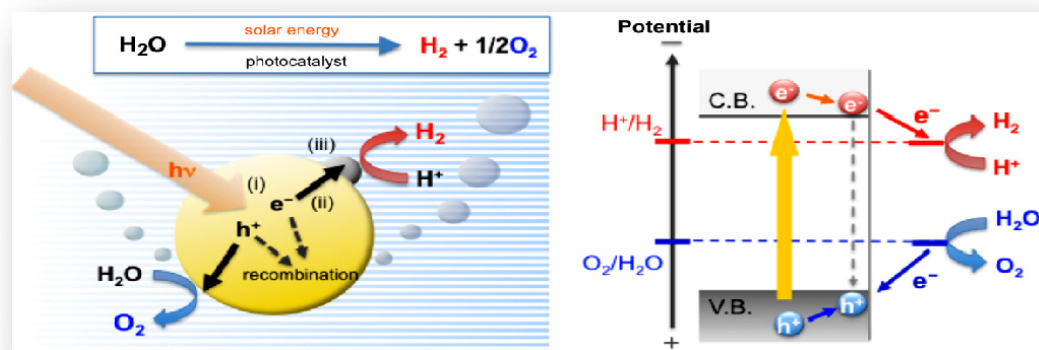
Για να πραγματοποιηθεί όμως μια φωτοκαταλυτική αντίδραση πρέπει να πληρούνται δύο προϋποθέσεις 1) να υπάρχει αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορέων φορτίου και 2) να υπάρχουν τα κατάλληλα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ώστε τα φωτοπαραχθέντα είδη να αντιδράσουν.

Εφόσον η φωτοκατάλυση πραγματοποιηθεί ο ρυθμός της καθορίζεται από την κβαντική απόδοση, την ένταση της προσπίπτουσας και από μια σειρά φυσικών παραμέτρων όπως η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, το pH και η μάζα του καταλύτη.

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες τις ομογενείς και τις

ετερογενείς που στην πρώτη περίπτωση ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση ενώ στις ετερογενείς σε διαφορετική.

Αρχικά, η ακτινοβολία του φωτός που έχει ενέργεια πιο μεγάλη από τη ζώνη δέσμης του φωτοκαταλύτη, που διαχωρίζει την κενή ζώνη αγωγιμότητας (CB) και την κατειλημμένη ζώνη σθένους (VB), διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη VB στη CB για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου (e^-)-οπής (h^+). Το ηλεκτρόνιο είναι ένα από τα θεμελιώδη υποατομικά σωματίδια της ύλης, το οποίο φέρει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Οι οπές είναι «φανταστικά» σωματίδια που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του συστήματος όταν ένα ηλεκτρόνιο διεγερθεί από την ταινία σθένους στην ταινία αγωγιμότητας οπότε στη θέση του ηλεκτρονίου μένει ένα κενό (μια οπή). Αυτά τα e^- και h^+ , λοιπόν, μειώνουν και οξειδώνουν αντίστοιχα χημικά είδη στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, εκτός αν ανασυνδυαστούν για να μην δίνουν καθαρές χημικές αντιδράσεις. Τα e^- και h^+ μειώνουν και οξειδώνουν αντίστοιχα χημικά είδη στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, εκτός κι αν ανασυνδυαστούν για να δώσουν μια καθαρή χημική αντίδραση. Ο φωτοκαταλύτης διευκολύνει αυτή τη διεργασία χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται ή να μετασχηματίζεται (5), (41), (42). Η αρχική μορφή (ή χημική σύνθεση) του φωτοκαταλύτη δεν αλλάζει εάν ένας ίσος αριθμός e^- και h^+ χρησιμοποιείται για χημική αντίδραση και/ή ανασυνδυασμό (5).



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διάσπασης του νερού σε φωτοκαταλύτη ημιαγωγού (43).

Ανάλογα με την αρχική φωτοδιέγερση η φωτοκατάλυση χωρίζεται:

Στην άμεση καταλυτική φωτοαντίδραση (direct catalyzed photoreaction) κατά την οποία η αρχική φωτοδιέγερση λαμβάνει χώρα στο καταλυτικό υπόστρωμα και ο

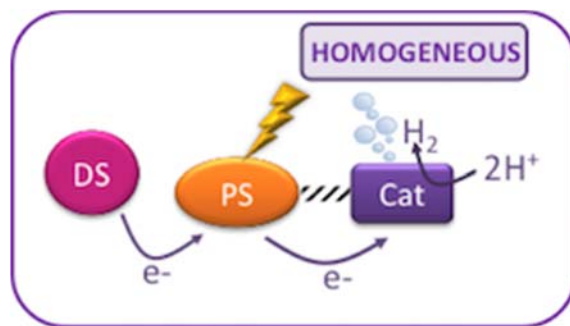
φωτοδιεγερμένος καταλύτης μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο ή ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου. Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης οπής (hole h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη. Μια προσέγγιση του προβλήματος είναι φωτοκαταλύτες να ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών λόγω της ικανότητας τους να απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων με αποτέλεσμα να διεγείρονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στιβάδας. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αφήνουν μια κενή θέση καθώς διεγείρονται η οποία είναι δυνατόν να καλυφθεί από ηλεκτρόνια προερχόμενα εξωτερικά από τον ημιαγωγό. Στην κενή αυτή θέση για λόγους ευκολίας έχουν δοθεί χαρακτηριστικά ψευδοσωματιδίου με στοιχεία ίδια με αυτά του ηλεκτρονίου αλλά αντίθετου φορτίου ονομάζεται οπή και συμβολίζεται με h^+ . Οι φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ανάμεσα σε ένα ημιαγωγό και ένα οξειδοαναγωγικό είδος σε διάλυμα συμβαίνουν προς μία κατεύθυνση και είναι γενικά μη αντιστρεπτές εξαιτίας του αποτελεσματικού διαχωρισμού φορτίου που επάγεται από το φως.

Στην *ευασθητοποιημένη φωτοαντίδραση* (sensitized photoreaction) ή πιο απλά φωτοευαισθητοποίηση (photosensitization) κατά την οποία η αρχική φωτοδιέγερση εμφανίζεται σε ένα ροφημένο μόριο το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος.

3.2 Ομογενής Φωτοκατάλυση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην ομογενή φωτοκατάλυση ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με αυτή του καταλυόμενου συστήματος. Κατά την ομογενή φωτοκατάλυση γίνονται διάφορες διαδικασίες όπως μεταφορά ηλεκτρονίου και ενέργειας καθώς και έλεγχος της αποτελεσματικότητας των επιμέρους βημάτων της αντίδρασης (44).

Στην ομογενή φωτοκατάλυση, παραγωγή υδρογόνου έχουμε με δύο τρόπους. Με τη χρήση συστημάτων ενός συστατικού που παράγουν H_2 φωτοκαταλυτικά από διαλύματα HX ($X = Cl, Br$), και με τη χρήση συστημάτων πολλαπλών συστατικών, με ευαισθητοποιημένους καταλύτες και δότες ηλεκτρονίων για την παραγωγή H_2 (45).



Σχήμα 10: Σχηματική πορεία της ομογενούς Φωτοκατάλυσης (45).

3.3 Συστατικά ενός ομογενούς φωτοκαταλυτικού συστήματος

3.3.1 Καταλύτες

Ο καταλύτης είναι μια ένωση που επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο όρος καταλύτης μπορεί να αναφέρεται και σε πρόδρομο καταλύτη (catalyst precursor). Ο πρόδρομος καταλύτης προστίθεται στην αντίδραση και υφίσταται μεταβολή της δομής, όπως απώλεια ενός υποκαταστάτη ώστε να μπορέσει να δράσει καταλυτικά.

Συνήθως ως ομογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται τα σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως κι αυτό γιατί παρουσιάζουν μια σειρά πλεονεκτημάτων:

- 1) Εμφανίζουν ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων.
- 2) Μπορούν να συνδυαστούν με πολλούς και διαφορετικούς υποκαταστάτες, κάτι που εξασφαλίζει πληθώρα αλληλεπιδράσεων (π-,σ-)
- 3) Τα ίδια τα μέταλλα είναι ικανά να τροποποιούν τον αριθμό συναρμογής τους, να διώχνουν ή να συνδέονται με νέους υποκαταστάτες αλλάζοντας έτσι, και τη δομή τους. (46).

Τα πρώτα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα ήταν σύμπλοκα του κοβαλτίου (II) και του ρουθηνίου, όπως $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (47),(48). Στη συνέχεια εξετάστηκαν σύμπλοκα του παλλαδίου Pd (II), του σιδήρου Fe_2S_2 και του ιριδίου Ir (II).

3.3.2 Φωτοευαισθητοποιητές

Φωτοευαισθητοποιητές ονομάζονται τα μόρια τα οποία είναι ικανά να απορροφήσουν την ενέργεια του φωτός και να δράσουν ως δότες μεταφέροντας αυτή την ενέργεια σε μόρια δέκτες. Τα μόρια που λαμβάνουν την ενέργεια αυτή μπορούν αντίστοιχα να υποστούν διάφορες αντιδράσεις, όπως πολυμερισμό, ισομερισμό, αντίδραση σύζευξης και άλλες. Πολλά διαφορετικά μόρια μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές (όπως οργανικά και ανόργανα χρωμοφόρα) αλλά τα πιο συχνά χρησιμοποιημένα είναι διάφορες αρωματικές ενώσεις.

Ένας από τους πιο κοινούς φωτοευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι το σύμπλοκο του ρουθινίου $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2\alpha\text{-διπυριδίνη}$). Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως φωτοευαισθητοποιητής εξαιτίας της σχετικά μεγάλης διάρκειας ζωής του διαλύματός του και της ικανότητάς του να δρα και ως δέκτης μεταφοράς ηλεκτρονίου και ως δότης σε εφαρμογές οξειδωαναγωγής με τη χρήση φωτός (49). Άλλα συστήματα χρησιμοποιήθηκαν αργότερα βασισμένα σε ευγενές μέταλλο, συμπεριλαμβανομένου του ρηνίου, της πλατίνας, και του ιριδίου. Το πιο καλά μελετημένο σύμπλοκο από αυτά είναι πιθανώς το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Έχουν χρησιμοποιηθεί και φωτουαισθητοποιητές που δεν είναι βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα ή ακόμη και συστήματα χωρίς μέταλλα όπως φωτοευαισθητοποιητές με βάση τον σίδηρο, το ψευδάργυρο και το μαγνήσιο, κβαντικές τελείες CdTe , CdSe και άνθρακα ή οργανικές χρωστικές (50).

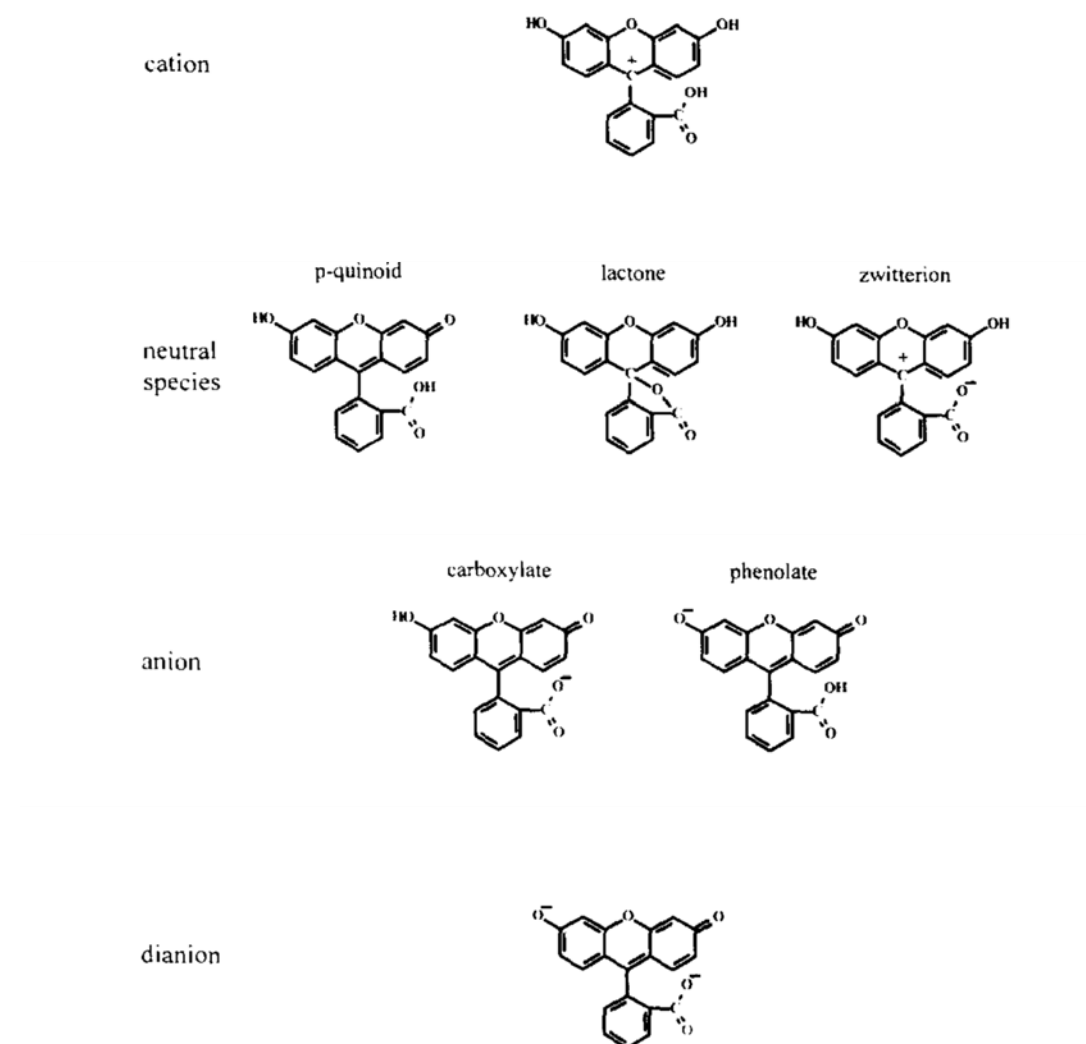
Οι κβαντικές τελείες (QDs) είναι φωτεινές, φωτοσταθερές, φθοροφόρα που έχουν ευρεία διέγερση αλλά μια στενή Gaussian εκπομπή στο μήκος κύματος που ελέγχεται από το μέγεθος του υλικού. Από τις κβαντικές τελείες, αυτές του άνθρακα αποτελούν τους πιο αξιόπιστους ευαισθητοποιητές στην παραγωγή υδρογόνου λόγω του ότι δεν είναι τοξικές, σε αντίθεση με τις CdSe και CdS κβαντικές τελείες, και δεν είναι ακριβές (51).

Στην εικόνα 2 φαίνονται κάποιες κβαντικές τελείες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου.



Εικόνα 2: Φωτοφωταύγεια κβαντικών τελείων $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x} / \text{ZnS}$ με διάμετρο 6 nm Το υλικό εκπέμπει διαφορετικό χρώμα φωτός αλλάζοντας τη σύνθεσή του

Ένας ακόμα φωτοευαισθητοποιητής που χρησιμοποιείται συχνά είναι και η φλουορεσκεΐνη. Αποτελεί έναν από του πιο συχνούς ανιχνευτές φθορισμού σήμερα. Η πολύ υψηλή απορρόφησή της στο μήκος κύματος του λέιζερ αργού (488 nm), η μεγάλη κβαντική απόδοση φθορισμού της καθώς και η υψηλή φωτοσταθερότητά της καθιστούν τη φλουορεσκεΐνη πολύ χρήσιμη και ευαίσθητη φθορίζουσα ουσία. Σε υδατικά διαλύματα η φλουορεσκεΐνη προκύπτει σε κατιονική, ουδέτερη, ανιονική καθώς και σε διανιονική μορφή. Γι' αυτό το λόγο η απορρόφησή της και ο φθορισμός της εξαρτώνται από το pH. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η φλουορεσκεΐνη είναι ο φωτοευαισθητοποιητής μας σε βασικό pH και άρα η μορφή της φλουορεσκεΐνη στο διάλυμα είναι ανιοντική (52).



Εικόνα 3: Χημικές Δομές της Φλουορεσκεΐνης (77).

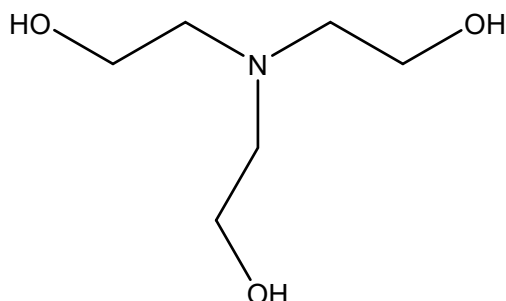
3.3.3 Δότες ηλεκτρονίων

Όπως προαναφέρθηκε, ο θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, D, συμβάλλει στη διατήρηση της αντιστρεψιμότητας της συνολικής διαδικασίας ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Συγκεκριμένα, ο δότης ηλεκτρονίων δίνει στον οξειδωμένο φωτοευαίσθητοποιητή PS^+ ένα ηλεκτρόνιο ώστε να προκύψει και πάλι ο φωτοευαίσθητοποιητής PS.



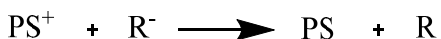
Χωρίς αυτόν, ο φωτοευαισθητοποιητής δεν μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του μορφή κι άρα το σύστημα να ξεκινήσει εκ νέου την ίδια πορεία, ακολουθώντας καταλυτικούς κύκλους (53).

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι δότες είναι η τριαιθυλαμίνη (TEA), η τριαιθανολαμίνη (TEOA), η 3,5-διμεθυλανισόλη (DMA) και το ασκορβικό οξύ. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο πλαίσιο αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν το TEOA (50)



Εικόνα 4:Δομή της τριαιθανολαμίνης (TEOA).

Μελέτες έδειξαν ότι το TEOA είναι ικανό να αποτρέψει την αντίστροφη αντίδραση μεταξύ PS^+ και PS και να σταθεροποιήσει τις ρίζες, παρατείνοντας, έτσι, τη διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης του PS και εξασφαλίζοντας περισσότερους καταλυτικούς κύκλους. Αντιθέτως, υψηλότερη συγκέντρωση του TEA συνεπάγεται μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης εξαιτίας της αντίστροφης αντίδρασης που απεικονίζεται στο Σχήμα 11

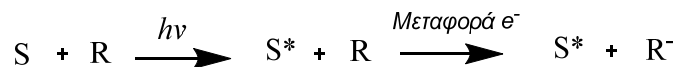


Σχήμα 11:Αντίδραση ανασυνδυασμού των ζευγών μεταφοράς PS^+ και R^- (51).

3.3.4 Δέκτες ηλεκτρονίων

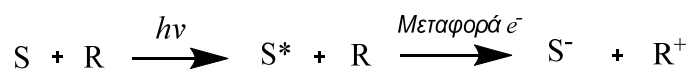
Σε ένα φωτοχημικό σύστημα, για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο νερό είναι απαραίτητο να μεσολαβήσουν αντιστρεπτοί δέκτες ηλεκτρονίων, που μπορούν να υποστούν αντιστρεπτή οξειδοαναγωγή. Κατά την οξειδωτική αποδιέγερση του

φωτοευαισθητοποιητή, όπου ο ίδιος δρα ως δότης ηλεκτρονίων δίνει ηλεκτρόνια σε μια ουσία R, που λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων. Από την ουσία R, ο καταλύτης παραλαμβάνει τα ηλεκτρόνια και τα μεταφέρει στο νερό.



Σχήμα 12:Οξειδωτική αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή.

Κατά την αναγωγική αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή, ο ίδιος δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, επιτελώντας τον ίδιο σκοπό με την ουσία R που αναφέρθηκε παραπάνω.



Σχήμα 13:Αναγωγική αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή.

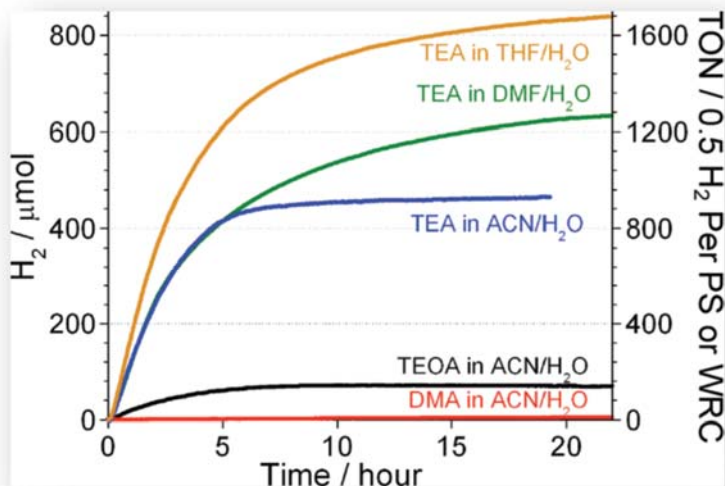
Χαρακτηριστικό παράδειγμα δέκτη ηλεκτρονίων αποτελεί το N,N'-διμεθυλο-4,4'-διπυριδίνιο διχλωρίδιο ή γνωστό με το όνομα paraquat.

3.3.5 Διαλύτες

Σημαντικό ρόλο στην σταθερότητα των καταλυτών, αλλά και των υπόλοιπων στοιχείων του συστήματος, κατά την διάσπαση του νερού παίζει ο διαλύτης. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και οι δυνάμεις Coulomb μεταξύ των φορτισμένων σωμάτων του διαλύτη επηρεάζουν τις ιδιότητες των υπόλοιπων στοιχείων του συστήματος, αλλά και την πορεία της διαδικασίας στην περίπτωση που ο διαλύτης αντιδρά με τα υπόλοιπα στοιχεία, όπως για παράδειγμα αντικαθιστώντας τους υποκαταστάτες τους. (53)

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την επίδραση του διαλύτη στην αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με φασματομετρία μάζας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[Ir(f\text{-mppy})_2(dtbbpy)](PF_6)$, καταλύτη το σύμπλοκο $[Rh(dtbbpy)_3](PF_6)_3$ και δότη ηλεκτρονίων την τριαιθυλαμίνη (TEA) σε διαφορετικούς διαλύτες, διατηρώντας σταθερά τα υπόλοιπα στοιχεία έδειξαν ότι η μετατόπιση του

ακετονιτριλίου (ACN) από τον υποκαταστάτη της διπυριδίνης στον καταλύτη, δηλαδή στο σύμπλοκο $[\text{Rh}(\text{dtbbpy})_3](\text{PF}_6)_3$, συνοδεύεται από παρατηρούμενη φθορά της δραστηριότητας του καταλύτη. Τα αποτελέσματα της έρευνας φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 14: Αξιολόγηση των $[\text{Ir}(\text{f-mpy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ και $[\text{Rh}(\text{dtbbpy})_3](\text{PF}_6)_3$ στην φωτοσυνθετική παραγωγή H_2 (53).

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος δείχνουν ότι οι αντιδράσεις με τα ACN και DMF έχουν ταυτόσημη καταλυτική δράση τις πέντε πρώτες ώρες, όμως με το DMF οι καταλύτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα καθιστώντας το καταλληλότερο από το ACN για εκτεταμένη περίοδο αντίδρασης. Παρόμοιες μελέτες έγιναν στα ίδια σύμπλοκα, διατηρώντας τα στοιχεία του συστήματος ίδια κάθε φορά, ακόμα και το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης (THF-H₂O), αλλάζοντας κάθε φορά την αναλογία των THF και H₂O στο σύστημα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Αποτελέσματα για τα $[\text{Ir}(\text{f-mpy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ και $[\text{Rh}(\text{dtbbpy})_3](\text{PF}_6)_3$ στη φωτοσυνθετική παραγωγή υδρογόνου με μείγμα διαλυτών THF και H_2O , σε διαφορετικές αναλογίες των δύο κάθε φορά.(53)

THF- H_2O (%)	H_2 (μmol)	TON	max rate ($\mu\text{mol/h}$)
50	423	846	127
70	732	1463	173
75	918	1835	180
80	1063	2126	182
85	934	1868	173
90	840	1680	203
95	625	1251	153
99.9	360	721	86

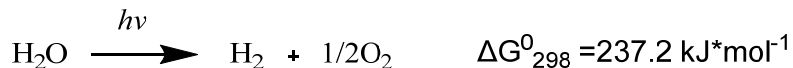
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. Γενικά σχήματα φωτοκατάλυσης

4.1 Σύστημα πολλαπλών συστατικών

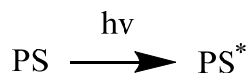
Το πιο απλό σύστημα στην κατηγορία των συστημάτων πολλαπλών συστατικών είναι αυτό των τριών συστατικών. Ο ευαισθητοποιητής (S) απορροφά το φως και η διεγερμένη κατάσταση του αποσβένεται αναγωγικά από έναν δότη ηλεκτρονίων που θυσιάζεται (PE). Στη συνέχεια ο μειωμένος ευαισθητοποιητής μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στον καταλύτη (cat) για να γίνει έπειτα η παραγωγή H_2 . Σε πολλά συστήματα, γίνεται προσθήκη ενός μεταφορέα ηλεκτρονίων (ER) για να γίνει πιο εύκολος ο διαχωρισμός των φορτίων. Υπάρχει όμως περίπτωση ο ευαισθητοποιητής να αποσβένεται οξειδωτικά από τον μεταφορέα ηλεκτρονίων (ER), ο οποίος στη συνέχεια μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο από την κατάσταση του που έχει αποσβεσθεί (ER^+) στον καταλύτη. Ο οξειδωμένος ευαισθητοποιητής (S^+) που παράγεται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση αποσβένεται από τον δότη ηλεκτρονίου (45).

Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου από την φωτολυτική διάσπαση του νερού είναι η ακόλουθη:



Σχήμα 15: Αντίδραση παραγωγής υδρογόνου από τη φωτολυτική διάσπαση του νερού.

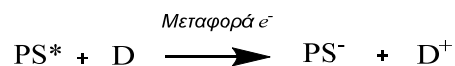
Οι φωτοευαισθητοποιητές (PS) έχουν την ικανότητα να απορροφούν ισχυρά το ορατό φως προς δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων, οι οποίες με τη σειρά τους αποδίδουν την ενέργεια τους στο περιβάλλον ή προκαλούν αντιδράσεις μεταφοράς e^- .



Επίσης, περιέχεται ακόμη ένα σύμπλοκο (R), το οποίο με την αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης (PS^*) του φωτοευαισθητοποιητή ανάγεται ή οξειδώνεται σε μια αντίδραση μεταφοράς e^- . Αυτό έχει ως συνέπεια τη δημιουργία ζεύγους μεταφοράς e^- . Στην περίπτωση της οξειδωτικής αποδιέγερσης του (PS) ισχύει:

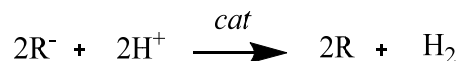


όπου R: δέκτης e^- και PS: δότης e^- , ενώ στην περίπτωση της αναγωγικής αποδιέγερσης του (PS) ισχύει:

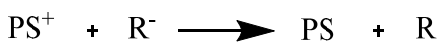


όπου D: δότης e^- και PS: δέκτης e^- .

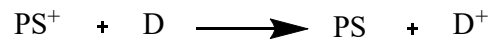
Κατά την αναγωγική αποδιέγερση του (PS), ο (PS^-) είναι πιο ισχυρό αναγωγικό από το R^- και επομένως, δε χρειάζεται να μεσολαβήσει άλλος δέκτης e^- και η αναγωγή του H_2O σε H_2 επιτυγχάνεται άμεσα από το (PS^-). Έτσι, απλουστεύεται κατά πολύ ο μηχανισμός. Μία άλλη χημική ένωση που εμπεριέχεται στα φωτοκαταλυτικά συστήματα ονομάζεται καταλύτης ή πιο σωστά φωτοκαταλύτης. Αυτός επιτρέπει τη χρησιμοποίηση του H_2O ως υπόστρωμα, καθώς αναιρεί τον ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών και προτείνει νέους μηχανισμούς για την αντίδραση. Αναλαμβάνει το ρόλο της συλλογής και μεταφοράς/ανταλλαγής των $2e^-$ με το H_2O .



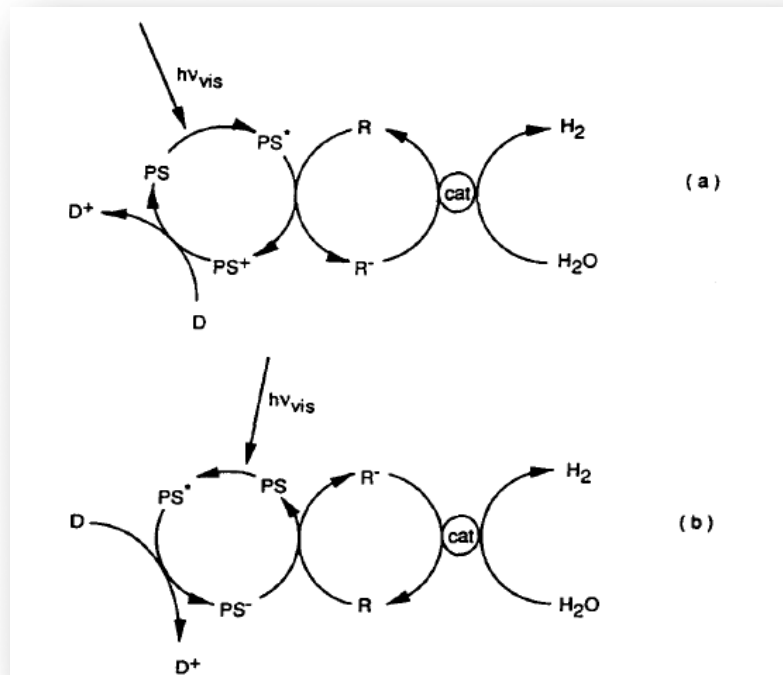
Ένα σημαντικό πρόβλημα που εγκυμονούν τα φωτοκαταλυτικά συστήματα είναι ο ανασυνδυασμός των ζευγών μεταφοράς, άρα ευνοείται η αντίστροφη πορεία μεταφοράς ηλεκτρονίων:



Αυτός ο ανασυνδυασμός μικραίνει τη διάρκεια ζωής των πολυμοριακών συστημάτων και άρα μειώνονται οι καταλυτικοί κύκλοι που πραγματοποιούνται. Βασικός στόχος, λοιπόν, είναι η επιβράδυνση αυτής της αντίθετης αντίδρασης, κάτι που πραγματοποιείται με την χρήση μιας άλλης ένωσης, που αποκαλείται «θυσιαζόμενος» δότης ηλεκτρονίων, D. Αυτός δίνει στον οξειδωμένο φωτοευαισθητοποιητή PS^+ ένα ηλεκτρόνιο προς σχηματισμού του (PS) και του οξειδωμένου δότη (D^+).



Ο δότης χαρακτηρίζεται ως θυσιαζόμενος, καθώς τα προϊόντα οξείδωσής του αποσυντίθενται εύκολα.

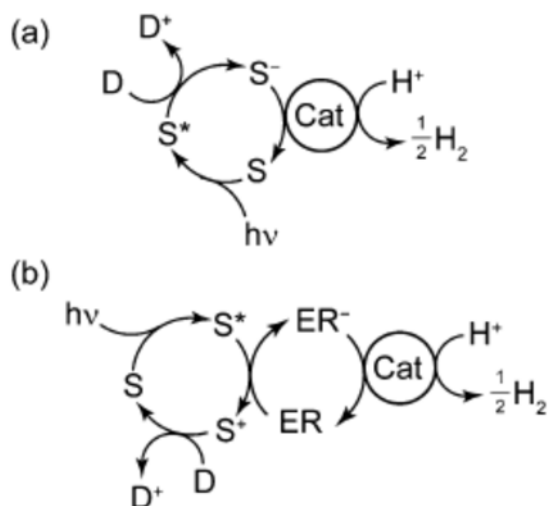


Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών κύκλων στη φωτοαναγωγή του νερού σε υδρογόνο με ακτινοβολία ορατού φωτός ενός συστήματος μοντέλου τεσσάρων συστατικών PS, R, D, Cat : (a) μηχανισμός οξειδωτικής απόσβεσης και (b) μηχανισμός αναγωγικής απόσβεσης(54).

Οξειδωτικό μηχανισμό απόσβεσης έχουμε όταν η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή αποσβάζεται με μεταφορά ηλεκτρονίων από αυτόν προς το οξειδωτικό μέσο που θυσιάζεται. Έτσι, ο οξειδωμένος φωτοευαισθητοποιητής μπορεί να οξειδώσει τον καταλύτη, επαναφέροντας τον φωτοευαισθητοποιητή στην αρχική του κατάσταση. Εφόσον η οξείδωση του νερού είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί τέσσερα ηλεκτρόνια, ο συγκεκριμένος κύκλος πρέπει να συμβεί τέσσερις φορές χωρίς μεταφορά πίσω-ηλεκτρόνιο πριν παρατηρηθεί ο παραγωγικός καταλυτικός κύκλος.

Ο αναγωγικός μηχανισμός απόσβεσης λειτουργεί με παρόμοιο τρόπο με τον οξειδωτικό. Ωστόσο, η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή αποσβάζεται με

μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη στον φωτοευαισθητοποιητή ακολουθούμενη από οξείδωση του ελαττωμένου φωτοευαισθητοποιητή από το οξειδωτικό μέσο που θυσιάζεται (43).



Σχήμα 17: Γενικοί οδοί παραγωγής H_2 με φωτοκατάλυση :(α) οξειδωτικός μηχανισμός αποδιέγερσης (β) αναγωγικός μηχανισμός αποδιέγερσης (45).

4.2 Καταλύτες νικελίου

4.2.1 Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα λαμπερό, ασήμι-λευκό μεταλλικό στοιχείο που εμφανίζεται εκτενώς στο φλοιό της γης.



Εικόνα 5: Νικέλιο (51).



Εικόνα 6:Nickeline (NiAs)(55).

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές, στρατιωτικές, μεταφορικές, αεροδιαστημικές, θαλάσσιες και αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Η μεγαλύτερη χρήση είναι σε κράματα-κυρίως με το χρώμιο και με άλλα μέταλλα για την παραγωγή ανοξείδωτων και θερμικά ανθεκτικών χαλύβων. Περίπου το 65% του νικελίου που παράγεται χρησιμοποιείται για την κατασκευή ανοξείδωτων χαλύβων. Το 20% χρησιμοποιείται σε άλλα χαλυβουργεία και σε μη σιδηρούχα κράματα-συχνά για πάρα πολύ ειδικές βιομηχανικές, αεροδιαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Περίπου το 9% χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση και το 6% για άλλες χρήσεις, όπως σε κέρματα, ηλεκτρονικά είδη και σε μπαταρίες για φορητό εξοπλισμό και υβριδικά αυτοκίνητα. Σε πολλές από αυτές τις εφαρμογές δεν υπάρχει υποκατάστατο του νικελίου χωρίς μείωση των επιδόσεων ή αύξηση του κόστους.

Στις ενώσεις του, το νικέλιο εμφανίζει αριθμούς οξείδωσης -1, 0, +1, +2, +3 και +4, αν και η κατάσταση +2 είναι γενικά και η συχνότερη. Το Ni^{2+} σχηματίζει έναν μεγάλο αριθμό συμπλοκών, που περιλαμβάνει αριθμούς ένταξης 4, 5 και 6 και όλους τους κύριους δομικούς τύπους όπως τον οκταεδρικό, τον τριγωνικό διπυραμιδικό, τον τετραεδρικό και τον τετραγωνικό. Το νικέλιο τόσο το ίδιο όσο και τα σύμπλοκά του είναι χρήσιμα ως καταλύτες. Αυτό οφείλεται στο ότι:

- Είναι άφθονο στη φύση και φθηνότερο σε σχέση με καταλύτες μετάλλων της ίδιας ομάδας όπως του παλλαδίου (Pd) και του λευκοχρύσου (Pt).
- Έχει καλό δυναμικό.
- Έχει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις (-1,0,+1,+2,+3,+4) με αποτέλεσμα να μπορεί να σχηματίζει πληθώρα συμπλόκων με διαφορετικές γεωμετρίες (οκταεδρικά, τετραεδρικά, τριγωνικά διπυραμιδικά και τετραγωνικά). Σε αντίθεση

με τους καταλυτικούς κύκλους του Pd και του Pt οι οποίοι περιλαμβάνουν μόνο μετατροπές τύπου M^0/M^I και M^{II}/M^{IV} στους καταλυτικούς κύκλους του Ni υπάρχουν και οι μετατροπές Ni^I/Ni^{III} και $Ni^0/Ni^I/Ni^{II}$ αφού είναι διαθέσιμες και οι καταστάσεις M^I και M^{III} . Έτσι, δημιουργούνται νέοι τύποι καταλυτικών κύκλων που μπορούν να ρυθμιστούν με την επιλογή των υποκαταστατών.

- Είναι ενεργός καταλύτης σε διάφορες θερμοκρασίες. Έτσι, αλλάζοντας τη θερμοκρασία μπορούμε να ρυθμίσουμε την καταλυτική του δράση.
- Τα σύμπλοκα του νικελίου μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν για αναγωγική αποβολή και οξειδωτική προσθήκη ενώ τα σύμπλοκα του Pd ρυθμίζονται ευκολότερα για αναγωγική αποβολή μόνο.
- Είναι ευκίνητο μέταλλο και έτσι οι συνθέσεις των καταλυτών του είναι ποιο γρήγορες.
- Στα σύμπλοκα του Ni γίνεται εύκολη διάσπαση του ομολυτικού δεσμού με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν εύκολα προσβάσιμες αλυσιδωτές αντιδράσεις, κυκλοποιήσεις και συζεύξεις. Ακόμα μπορεί να επιτευχθεί και φωτοκατάλυση.
- Τα οργανικά σύμπλοκα του Ni αποτελούν πολύ αντιδραστικά οργανομεταλλικά είδη και έτσι οδηγούμαστε σε ενεργά καταλυτικά συστήματα που έχουν υψηλές αποδόσεις, καθώς και σε μετασχηματισμούς που περιέχουν μη δραστικά υποστρώματα.

Ωστόσο, αν και υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα στους καταλύτες νικελίου υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Ένα μεγάλο μειονέκτημα τους είναι ότι δημιουργούνται ρίζες, ξεκινούν δευτερογενείς αντιδράσεις που οδηγούν σε παραπροϊόντα και υπάρχει χαμηλή επιλεκτικότητα. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ότι μπορεί να γίνει εύκολα απενεργοποίηση του καταλύτη και αλλοίωσή του γι' αυτό χωρίς τον κατάλληλο υποκαταστάτη πολλοί μετασχηματισμοί με το νικέλιο αποτυγχάνουν σε αντίθεση με τους αντίστοιχους του παλλαδίου όπου οι αντιδράσεις καταλύονται από τους καταλύτες παλλαδίου αποτελεσματικά ενώ ο καταλύτης βρίσκεται σε διάφορες μορφές. Τέλος, τα σύμπλοκα του νικελίου εμφανίζουν τοξικότητα και πιθανές καρκινογόνες ιδιότητες.

4.3 Μοντέλα παραγωγής υδρογόνου

Το πρώτο σύστημα που εξετάστηκε ως προς την παραγωγή υδρογόνου μέσω ομογενούς φωτοκατάλυσης ήταν το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ σε όξινο υδατικό διάλυμα με Eu(II) ή ιόν ασκορβικού ως αναγωγικούς αποσβευτές και χρησιμοποιήθηκε το 1979 από τον Sutin και τους συνεργάτες του, (56) χωρίς όμως να παρατηρηθεί μεγάλη παραγωγή υδρογόνου. Αργότερα, ο Bernhard και οι συνεργάτες του, στη θέση του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ χρησιμοποίησαν παράγωγα του $[\text{Ir}(\text{ppy})_2-(\text{bpy})]^{2+}$ (57).

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας που περιλαμβάνει βιβλιογραφικές αναφορές συστημάτων παραγωγής υδρογόνου με τη διαδικασία της ομογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού. Ως φωτοευαισθητοποιητής χρησιμοποιείται κυρίως το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ και ως καταλύτες σύμπλοκα διαφόρων στοιχείων, με τα περισσότερα να είναι στοιχεία μεταπτώσεως.

Πίνακας 2: Συστήματα παραγωγής υδρογόνου με τη διαδικασία της ομογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού.

Cat	PS	D	R	Solvent	pH	λ (nm)	TON	Paper
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{diene N}_4\text{XH}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Eu^{2+}			5			(54)
$[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{diene N}_4\text{XH}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	ascorbate			5			(54)
$[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	EDTA			5.2			(54)
$[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	TEOA			5			(54)
$[\text{Co}(\text{bpy})_n]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	ascorbate			5			(54)
$[\text{Co}(\text{dimethylglyoxime})_2]$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	TEOA		DMF/H ₂ O	8.7			(54)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Ru}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{phen})_3]^{2+}$	TEOA		50% CH ₃ CN- H ₂ O	8			(54)

Colloidal Pt	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	EDTA	MV^{2+}	H_2O		400-600	6000	(58)
$[\text{Co}(\text{bpy})_2]^+$	$[\text{Ir}(\text{phenylpyridinato})_2(\text{bpy})]^+$	TEOA						(58)
Colloid Pt	$[\text{Pt}(\text{II})(4'\text{-p-tolylterpy})(\text{arylacetylide})]^+$	TEOA	MV^{2+}					(58)
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(4\text{-Me}_2\text{Npy})(\text{CO})_3\text{bipy}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O		380		(59)
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(4\text{-Me}_2\text{Npy})(\text{CO})_3\text{phen}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O				(60)

$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CNBz})\text{phen}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O		380	105/5 h	(60)
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CNBz})\text{bipy}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O		380	100/5 h	(60)
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})\text{phen}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O		380	110/5 h	(60)
$[\text{Co}(\text{py})_2(\text{dmgH})(\text{dmg})]$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})\text{bipy}](\text{TfIsO})$	TEOA		H_2O		380	120/5 h	(60)
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Ascorbate				>430		(61)

$[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})-(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{SO}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	ascorbate	3.6			>430	410/ 100min	(61)
$[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ar}}\text{N}_2^{\text{Ar}})_2](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	ascorbate		MeCN/H ₂ O (1:1)				(62)
$[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ar}}\text{N}_2^{\text{Ar}})_2](\text{BF}_4)_2$	Eosin Y	ascorbate		MeCN/H ₂ O (1:1)			>2700	(62)
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2]_2$	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{CN}_2)_2]^{2-}$	THF/H ₂ O						(63)
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2]_2$	$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_2\text{CN}_2)_2]^{2-}$	THF/H ₂ O						(63)

4.4 Σύμπλοκα Νικελίου ως καταλύτες

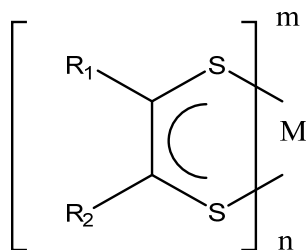
Στην ομογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, χρησιμοποιούνται λόγω της μεγάλης σταθερότητάς τους σύμπλοκα του λευκοχρύσου ως καταλύτες. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, θα μελετηθούν σύμπλοκα νικελίου με υποκαταστάτες διιμίνες και διθειολένια.

4.4.1 Διθειολενικά Σύμπλοκα

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χημεία των συμπλόκων θείου με μέταλλα μεταπτώσεως και ειδικότερα τα 1,2-διθειολενικά σύμπλοκα. Τρεις είναι οι λόγοι που τα καθιστούν σημαντικά:

1. Τα δις- και τρις-σύμπλοκα καταλύουν εύκολα αντιστρεπτές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.
2. Οι υποκαταστάτες τους σταθεροποιούνται σε σύμπλοκα πολλών μεταλλικών ιόντων με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.
3. Η συμπεριφορά του ηλεκτρονιοδότη των διθειολενικών υποκαταστατών αλλάζει ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν.

Τα 1,2-διθειολένια είναι σύμπλοκες ενώσεις του τύπου:

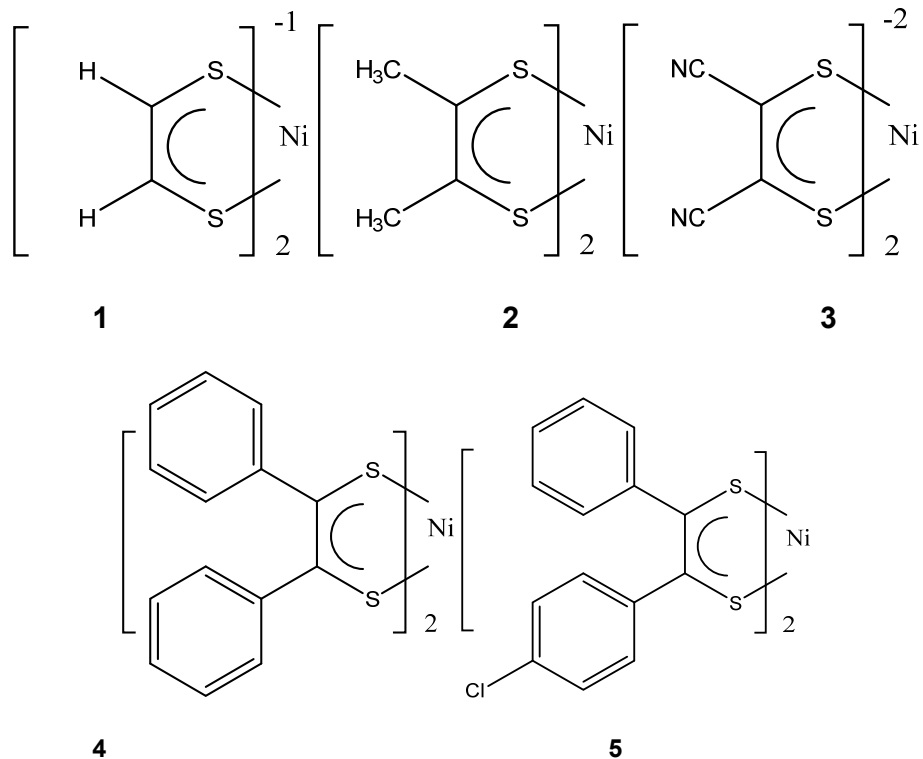


Εικόνα 6: Δομή των 1,2-διθειολενίων (64).

όπου R_1 , R_2 είναι οργανικοί υποκαταστάτες, M είναι το μέταλλο και τα n και m διαφέρουν αναλόγως τα μέταλλα. Αυτού του τύπου σύμπλοκα διακρίνονται σε συμμετρικά όταν τα R_1 και R_2 είναι ίδια και ασύμμετρα όταν είναι διαφορετικά. (64)

Παρακάτω παρατίθενται οι δομές διαφόρων διθειολενικών συμπλόκων του νικελίου

που έχουν μελετηθεί ως προς τη φωτοκαταλυτική τους δράση σε συστήματα ομογενούς φωτοκατάλυσης.



Εικόνα 7: Δομές διαφόρων διθειολενικώνσυμπλόκων του νικελίου.

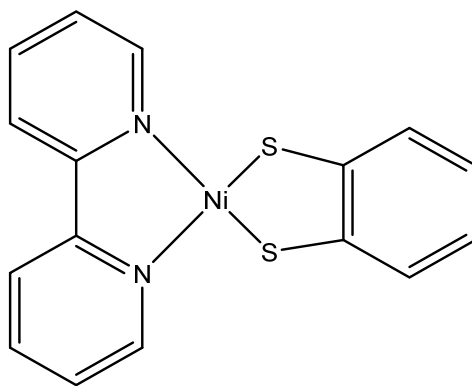
Πίνακας 3: Διθειολενικοί φωτοκαταλύτες σε σύστημα διάσπασης νερού μαζί με τον όγκο του παραγόμενου υδρογόνου και του ποσοστού των κύκλων εργασιών. Το σύστημα είχε ως διαλύτη μείγμα THF/H₂O, ως δότη ηλεκτρονίων το EDTA και ως δέκτη ηλεκτρονίων το MV²⁺.

Σύμπλοκο	Καταλύτης (mmol)	H ₂ (mmol)	T _{ir} (h)	TOF	λ _{ir} (nm)	Paper
1	0,041	1,2	20	1,5	>254	(65)
2	0,064	2,5	20	2,0	>254	(65)
3	0,021	2,1	20	5,0	>254	(65)
4	0,022	2,0	20	4,5	>254	(65)
5	0,000903	0,0335	5	-	>350	(65)

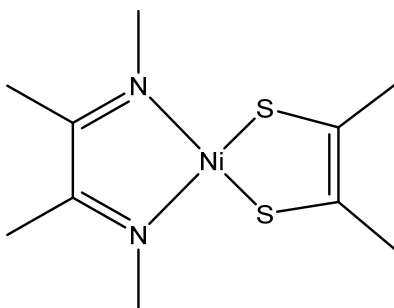
Ο Eisenberg και οι συνεργάτες πραγματοποίησαν φωτοκαταλυτικά πειράματα σε H_2O με μια νέα ομάδα αμινο-θειολικών συμπλόκων νικελίου όπως το $[Ni(abt)_2]$, $abt=2\text{-amino benzene thiolate}$ $[Ni(mp)_2]$ ($mp=2\text{-mercapto phenolate}$) and $[Ni(mpro)_2]$ ($mpro=2\text{-mercapto pyridyl N-oxide}$), φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως το θυσιαζόμενο δότη ηλεκτρονίων στο νερό ($pH=9.8$). Αυτά τα συστήματα έδωσαν με TON καταλύτη της τάξης 6000 και παρέμειναν σταθερά πάνω από 100 ώρες (66), (67).

4.5 Παραδείγματα Διθειολενικών Συμπλόκων Νικελίου με Διιμίνες

Παρακάτω παρατίθενται δομές μεικτών διθειολενικών συμπλόκων νικελίου με διαμίνες ή διιμίνες.



Εικόνα 8: Δομή του $Ni(bpy)(bdt)$ (68).



Εικόνα 9: Δομή του (1,2-διιμινο)(αιθυλενο-1,2-διθειολικό) νικέλιο(II) (69)

|

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Στόχος

Ο βασικός στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η αναζήτηση νέων συμπλόκων Ni που μπορούν να δράσουν ικανοποιητικά ως φωτοκαταλύτες στην διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα σύμπλοκα $[Ni(pq)(qdt)]$ και $[Ni(pq)(bdt)]$ που συντέθηκαν από την υποψήφια διδάκτορα Μπαλού Σοφία στο εργαστήριό μας.

5.2 Όργανα

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Cary 300 της Varian συνδεδεμένο με υπολογιστή με το αντίστοιχο λογισμικό, σε θερμοκρασία δωματίου 25°C. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από χαλαζία οπτικής διαδρομής 1cm.

Όλες οι κυκλικές βολταμετρίες πραγματοποιήθηκαν με όργανο Bipotentio stat AFCBP1 από την Pine Instrument Company ελεγχόμενο με λογισμικό Aftermath. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια εργασίας: ένα λευκόχρυσου (Pt) (2 mm διάμετρος) και ένα υαλώδους άνθρακα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl 0.01M και 0.5 M (nBu₄N)PF₆ σε DMF (Bioanalytical Systems, Inc). Η ταχύτητα σάρωσης κυμαίνεται μεταξύ 100-500 mV/s. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc⁺/Fc).

Η φωτόλυση στα πειράματα του υδρογόνου (H₂) πραγματοποιήθηκε με δυο λάμπες λευκού φωτός τύπου LED, ισχύος 10 W η κάθε μια μήκους κύματος λ = 400–700 nm και τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για 24 ώρες.

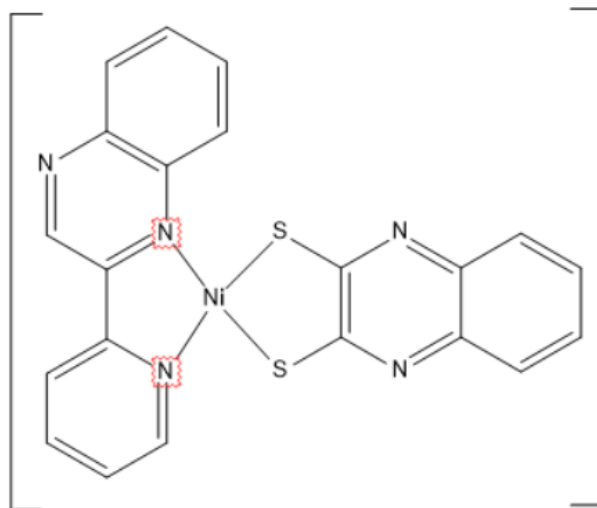
Τα χρωματογραφήματα των πειραματικών δοκιμών καταγράφηκαν σε αέριο χρωματογράφο τύπου 430–GC (Gas Chromatographer), TCD της BRUCHER, συνδεδεμένο με υπολογιστή. Οι συνθήκες υπό τις οποίες λειτουργεί ο χρωματογράφος είναι οι εξής:

- Φέρον αέριο: Άζωτο (N₂)
- Θερμοκρασία Φούρνου 70 °C
- Θερμοκρασία Ανιχνευτή 150 °C

- Θερμοκρασία Εγχυτήρα (injector) 80
- Στήλη μοριακά κόσκινα 5A
- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

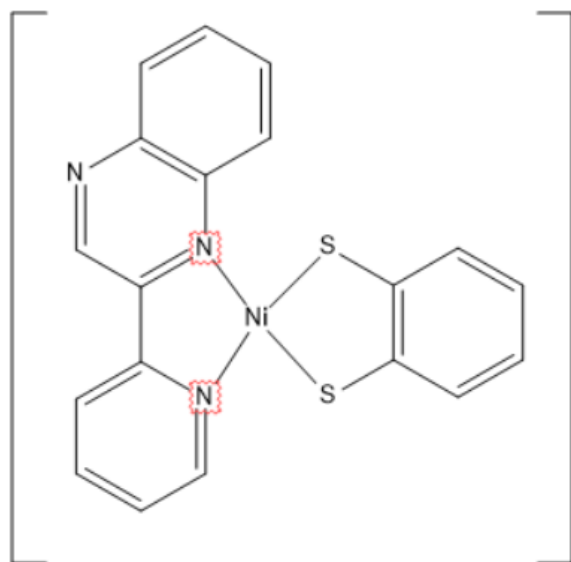
5.3 Δομές συμπλόκων

Στα πλαίσια της μελέτης μας, χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ που συντέθηκαν από την υποψήφια διδάκτορα Μπαλού Σοφία στο εργαστήριο μας. Η δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ φαίνεται στην Εικόνα 11 όπου το $\text{Ni}(\text{II})$ ενώνεται με δύο υποκαταστάτες, την 2,2 πυριδιλ-κινοξαλίνη (pq) που είναι ο διιμινικός υποκαταστάτης και την 2,3-διθειολενο-κινοξαλίνη (qdt), ο διθειολενικός υποκαταστάτης. Το σύμπλοκο του $\text{Ni}(\text{II})$ είναι ουδέτερο και επίπεδο τετραγωνικό.



Εικόνα 10: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$

Η δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ φαίνεται στην εικόνα 11 όπου το $\text{Ni}(\text{II})$ ενώνεται με δύο υποκαταστάτες. Την 2,2-πυριδιλ-κινοξαλίνη (pq) και την 1,2-βενζοδιθειόλη (bdt). Και τα δύο σύμπλοκα του $\text{Ni}(\text{II})$ είναι επίπεδα τετραγωνικά και ουδέτερα.

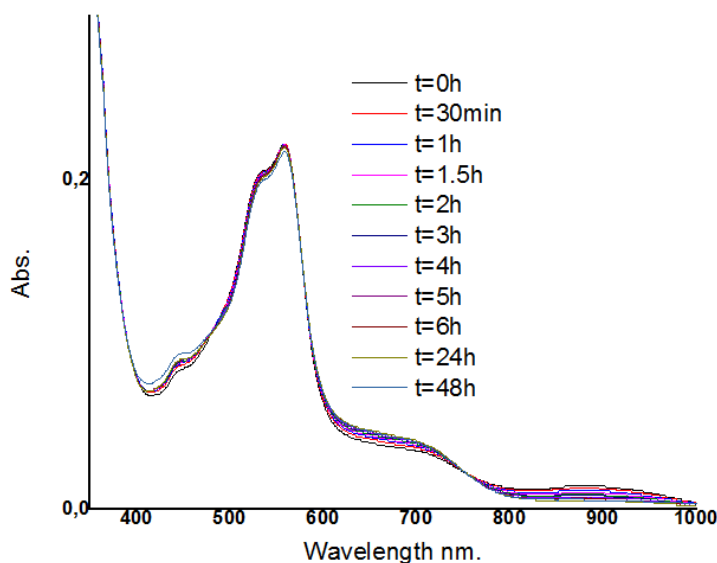


Εικόνα 11: Δομή του συμπλόκου $[Ni(pq)(bdt)]$.

5.4 Φασματοσκοπικές μελέτες συστημάτων για παραγωγή υδρογόνου

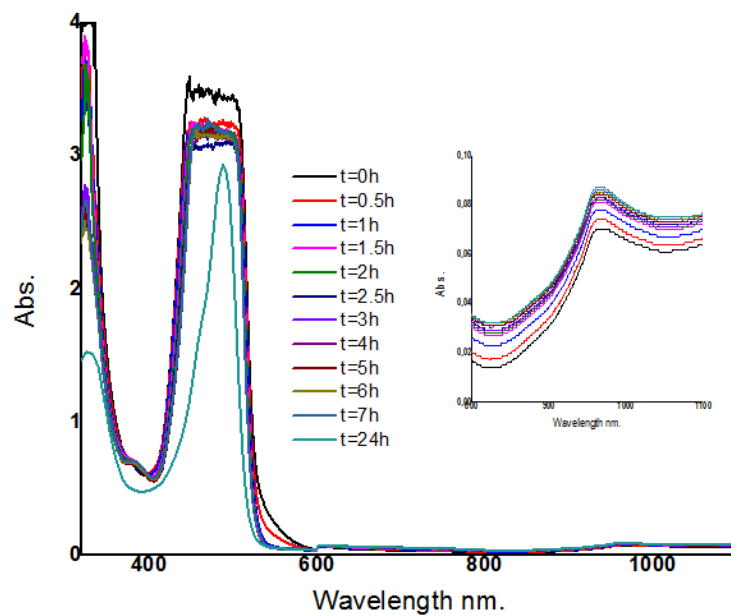
5.4.1 Φασματοσκοπική μελέτη του $[Ni(pq)(qdt)]$

Αρχικά, εξετάσαμε τη σταθερότητα του συμπλόκου στον διαλύτη DMF με φάσματα UV-Vis στο σκοτάδι. Παρατίθενται στη συνέχεια τα φάσματα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε DMF (Σχήμα 18) όπου παρατηρείται μια μείωση μικρής τάξης. Όμως παρατηρείται ένα ισοσβεστικό σημείο στα 756 nm στις 48 ώρες που δείχνει ότι το σύμπλοκο είναι σταθερό έως τις 24 ώρες.

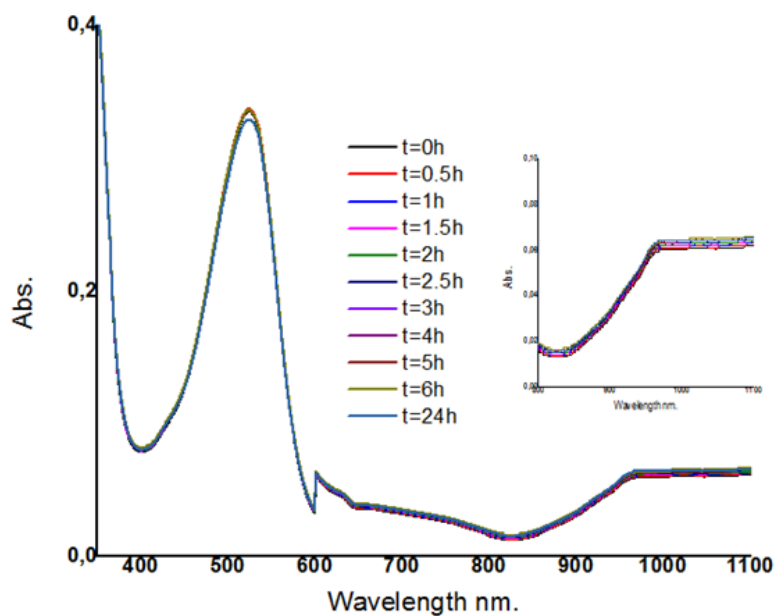


Σχήμα 18:Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(qdt)]συγκέντρωσης 10^{-5}M υπό σκίαση σε διαλύτη DMF.

Ταυτόχρονα μελετήσαμε τη αλληλεπίδραση των συστατικών μεταξύ τους για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τον πιθανό μηχανισμό της ομογενούς φωτοκατάλυσης. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα φάσματα του καταλύτη παρουσία φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνης και με δότη ηλεκτρονίων TEOA υπό ακτινοβολήση (Σχήμα 19 και 20 αντίστοιχα). Στην φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] παρατηρούμε παρουσία φλουορεσκεΐνης μία αύξηση στην κορυφή που οφείλεται στις LLCT αλληλεπιδράσεις του συμπλόκου ενώ στην κορυφή που οφείλεται στην φλουορεσκεΐνη παρατηρούμε μία μείωση γεγονός που υποδεικνύει την καταστροφή της φλουορεσκεΐνης υπό ακτινοβολήση όπως έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφία (70)(71). Αντίστοιχα στην φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου παρουσία TEOA υπό ακτινοβολήση παρατηρούμε ότι και το σύμπλοκο αλλά και το TEOA παραμένουν πρακτικά σταθερά για 24h.

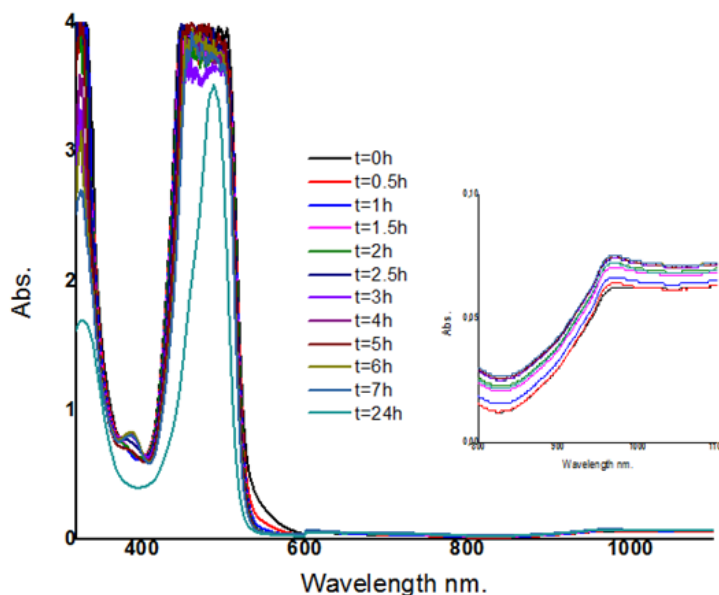


Σχήμα19: Φάσμα UV–Vis του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ συγκέντρωσης 10^{-5}M σε αναλογία διαλυτών $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ 45:1 παρουσία φλουορεσκεΐνης συγκέντρωσης 0.5mM υπό ακτινοβολήση.



Σχήμα20: Φάσμα UV–Vis του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ συγκέντρωσης 10^{-5}M σε αναλογία διαλυτών $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ 45:1 παρουσία δότη ηλεκτρονίων TEOA συγκέντρωσης 0.5M υπό ακτινοβολήση.

Οι κορυφές του φάσματος δείχνουν μία πολύ μικρή μείωση με τη πάροδο του χρόνου χωρίς να έχουμε μετατόπιση της προς μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ο καταλύτης υπό την επίδραση ΤΕΟΑ δείχνει να παραμένει σταθερός μετά από 24h.

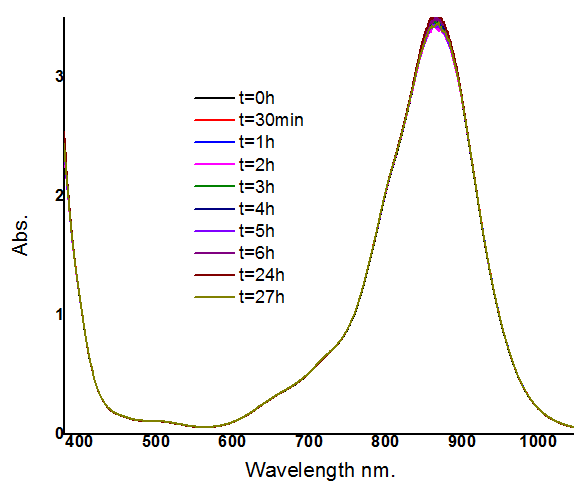


Σχήμα21: Φάσμα UV–Vis του $[Ni(pq)(qdt)]$ συγκέντρωσης 10^{-5} M σε αναλογία διαλυτών $H_2O:DMF$ 45:1 παρουσία δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ συγκέντρωσης 0.5M και φωτοευαισθητοποιητή 0.5mM υπό ακτινοβολήση.

Η κορυφή που οφείλεται στις LLCT μεταπτώσεις του καταλύτη αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και μετατοπίζεται ελαφρώς προς μεγαλύτερα μήκη κύματος ενώ η κορυφή που οφείλεται στην φλουορεσκείνη μειώνεται, γεγονός που δείχνει την καταστροφή της. Επίσης το σύμπλοκο σταθεροποιεί λίγο την φλουορεσκείνη, παρουσία ΤΕΟΑ. Δεν παρατηρούμε πλήρη καταστροφή της φλουορεσκείνης στις 24 ώρες ενώ από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε την πλήρη καταστροφή της στις 24 ώρες παρουσία ΤΕΟΑ και υπό ακτινοβολήση (70), (71).

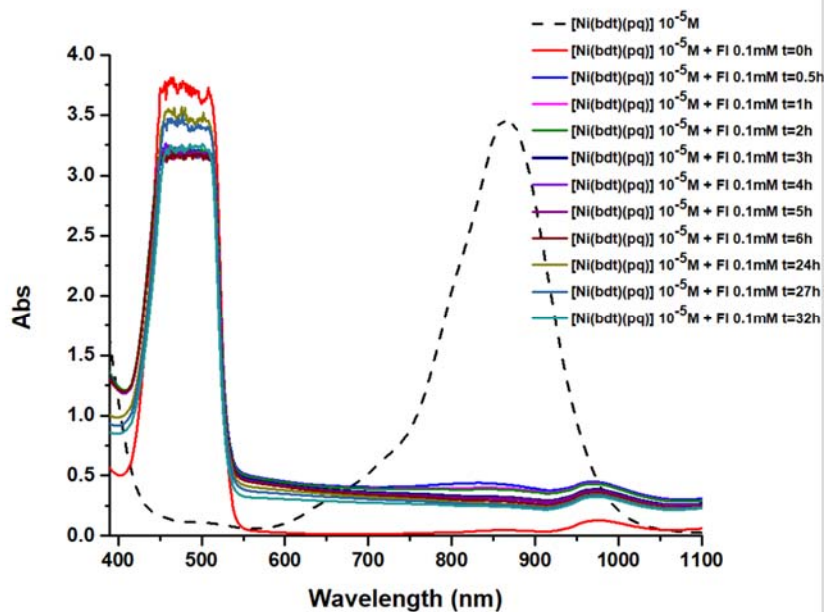
5.4.2 Φασματοσκοπική μελέτη του [Ni(pq)(bdt)]

Στη συνέχεια τα ίδια πειράματα επαναλήφθηκαν και για το σύμπλοκο [Ni(pq)(bdt)]. Στην αρχή εξετάσαμε τη σταθερότητα του συμπλόκου στον διαλύτη DMF με φάσματα UV-Vis θερμικά (χωρίς ακτινοβολία). Παρατίθενται στη συνέχεια τα φάσματα του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)] σε DMF όπου το σύμπλοκο εμφανίζεται πρακτικά σταθερό.

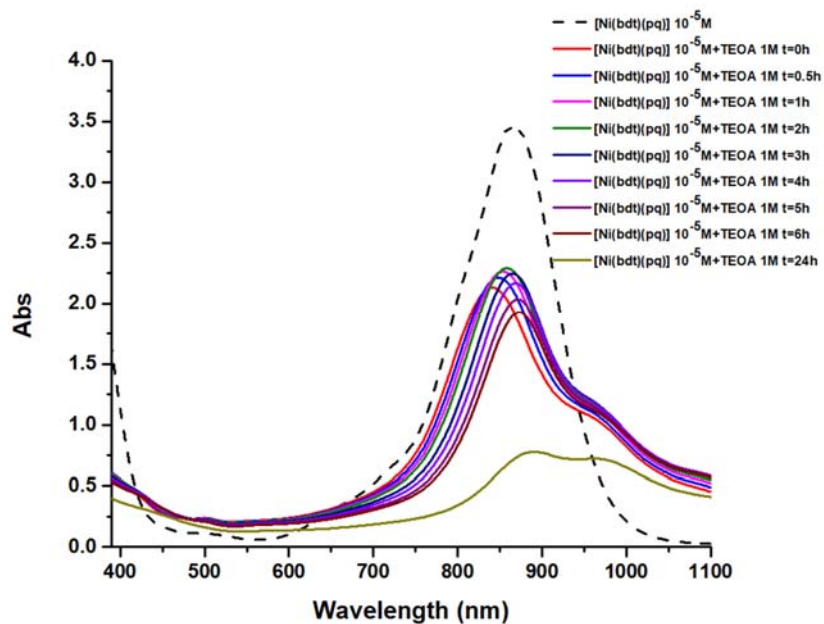


Σχήμα22: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10^{-5} M υπό σκίαση σε διαλύτη DMF.

Υπό την επίδραση φλουορεσκεΐνης οι κορυφές του φάσματος παρουσιάζουν αισθητή μείωση και μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος οι LLCT του συμπλόκου. Η κορυφή που οφείλεται σε μεταπτώσεις της φλουοσκεΐνης μειώνεται αρχικά ενώ παραμένει πρακτικά σταθερή από την 3^η ώρα.

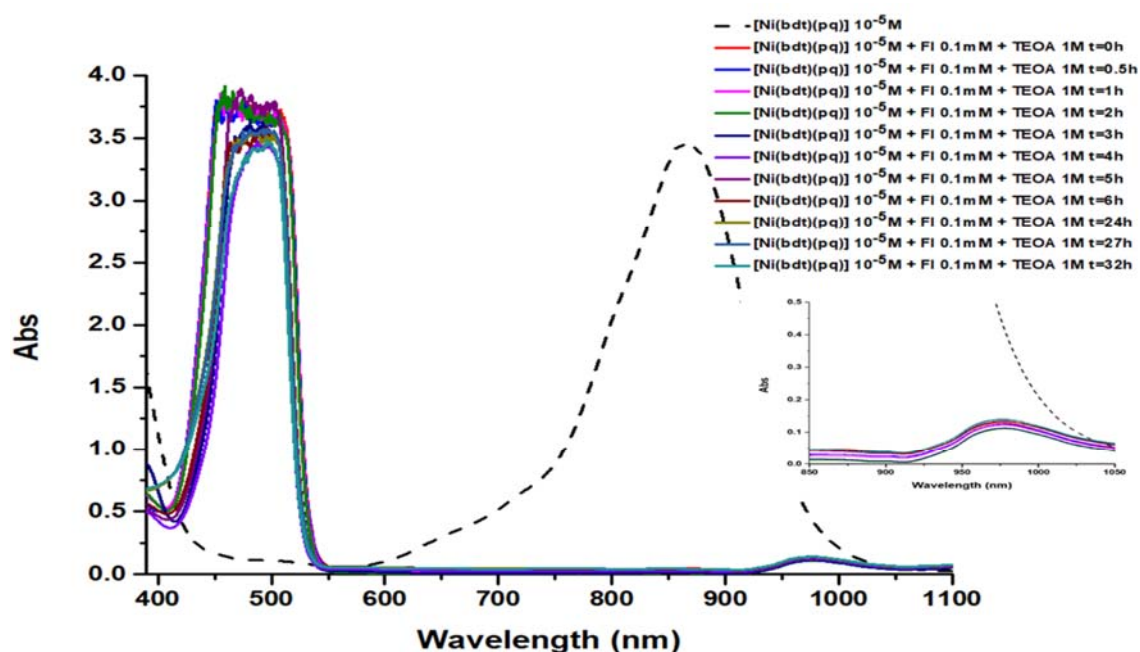


Σχήμα23: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10^{-5} M σε DMF:H₂O παρουσία φωτοευασθητοποιητή συγκέντρωσης 0.1mM υπό ακτινοβολήση.



Σχήμα24: Φάσμα UV–Vis του [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10^{-5} M σε διαλύτη DMF:H₂O παρουσία δότη ηλεκτρονίων TEOA συγκέντρωσης 1M υπό ακτινοβολήση.

Οι κορυφές του φάσματος υπό την επίδραση του ΤΕΟΑ εκτός από την μείωση δείχνουν και μετατόπιση τους προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Εμφανίζεται ένας ώμος παρουσία ΤΕΟΑ όπου με το πέρασμα των ωρών μειώνεται η μία κορυφή και φτάνει στην ίδια απορρόφηση με τον ώμο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ο δότης e^- ΤΕΟΑ μπορεί να δώσει e^- στον καταλύτη αλλά γενικά η αντίδραση είναι αργή χωρίς να φθάνει σε πλήρη αναγωγή του συμπλόκου. Επίσης έχουμε μία αύξηση της απορρόφησης μεταξύ της $t=6h$ και της $t=24h$ που μπορεί να οφείλεται σε πιθανή καταστροφή του συμπλόκου



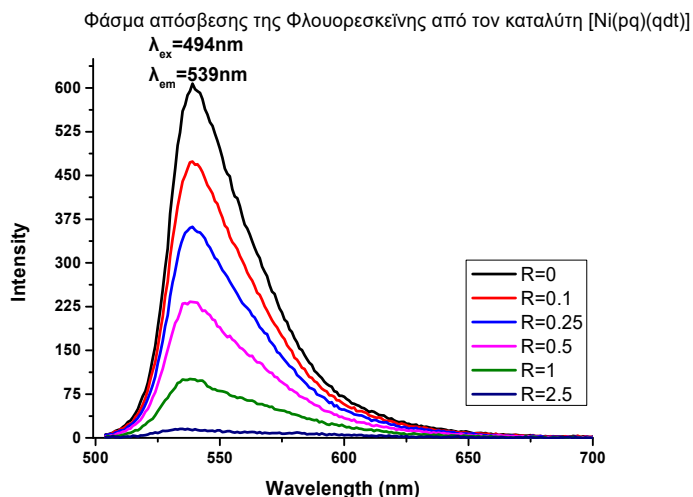
Σχήμα25: Φάσμα UV-Vis $[Ni(pq)(bdt)]$ συγκέντρωσης $10^{-5}M$ παρουσία φλουορεσκεΐνη $0.1mM$ και ΤΕΟΑ $1M$ σε διαλύτη $DMF:H_2O$ υπό ακτινοβολήση.

Η κορυφή που οφείλεται στις LLCT μεταπτώσεις του καταλύτη αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και μετατοπίζεται ελαφρώς προς μεγαλύτερα μήκη κύματος ενώ η κορυφή που οφείλεται στην φλουορεσκεΐνη μειώνεται, γεγονός που δείχνει την καταστροφή της. Επίσης το σύμπλοκο σταθεροποιεί λίγο την φλουορεσκεΐνη, παρουσία ΤΕΟΑ. Δεν παρατηρούμε πλήρη καταστροφή της φλουορεσκεΐνης στις 24 ώρες ενώ από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε την πλήρη καταστροφή της στις 24 ώρες παρουσία ΤΕΟΑ και υπό ακτινοβολήση (70),(71).

5.4.3 Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή με προσθήκη καταλύτη [Ni(pq)(qdt)]

Επίσης μελετήθηκε η απόσβεση του φωτοευαισθητοποιητή από τον καταλύτη με φασματοσκοπία εκπομπής. Για τη μελέτη φθορισμού της διεγερμένης κατάστασης της φλουορεσκεΐνης παρασκευάστηκε ένα διάλυμα φλουορεσκεΐνης σταθερής συγκέντρωσης σε DMF και απιονισμένο νερό. Βάλαμε 3mL αυτού του διαλύματος σε κυψελίδα και αφού το απαερώσαμε για 5 λεπτά μετρήσαμε το φθορισμό του. Στην συνέχεια μετρήσαμε το φθορισμό προσθέτοντας συγκεκριμένα ποσότητα καταλύτη και απαερώνοντας σε κάθε προσθήκη. Οι φθορισμοί των δύο καταλυτών έγιναν με σκοπό να δούμε αν μεταφέρεται το ηλεκτρόνιο από τον φωτοευαισθητοποιητή στον καταλύτη αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη σε κάθε μία μέτρηση.

Το φάσμα απόσβεσης της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)] φαίνεται στο Σχήμα 26. Όσο μεγαλύτερο το φαινόμενο της απόσβεσης τόσο πιο εύκολα μπορεί να γίνει η μεταφορά του ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή στο μόριο του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε σημαντική απόσβεση του φθορισμού του φωτοευαισθητοποιητή ακόμα και μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας καταλύτη. Αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη καταλυτικής δραστηριότητας του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] για να μπορέσει το σύστημα να εξεταστεί ως προς την παραγωγή υδρογόνου.

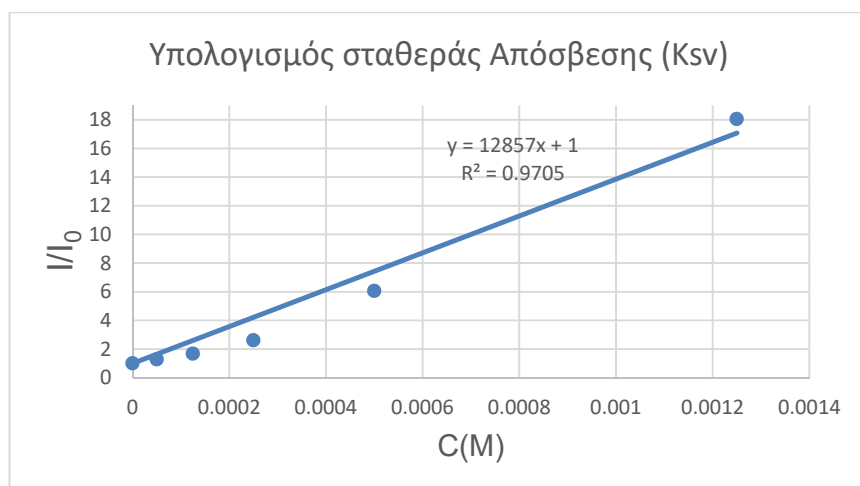


Σχήμα26: Αποδιέγερση της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη [Ni(pq)(qdt)] όπου R ο λόγος της συγκέντρωσης του συμπλόκου προς τη συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης.

Ταυτόχρονα εξήχθησαν δεδομένα ώστε να κατασκευαστεί το διάγραμμα Stern-Volmer από το οποίο μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά απόσβεσης του φωτοευαισθητοποιητή. Έτσι, για ένα σύμπλοκο-αποσβέστη μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά απόσβεσης (K_{sv}) ακολουθώντας τη γραμμική εξίσωση Stern-Volmer

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [\text{ένωση}]$$

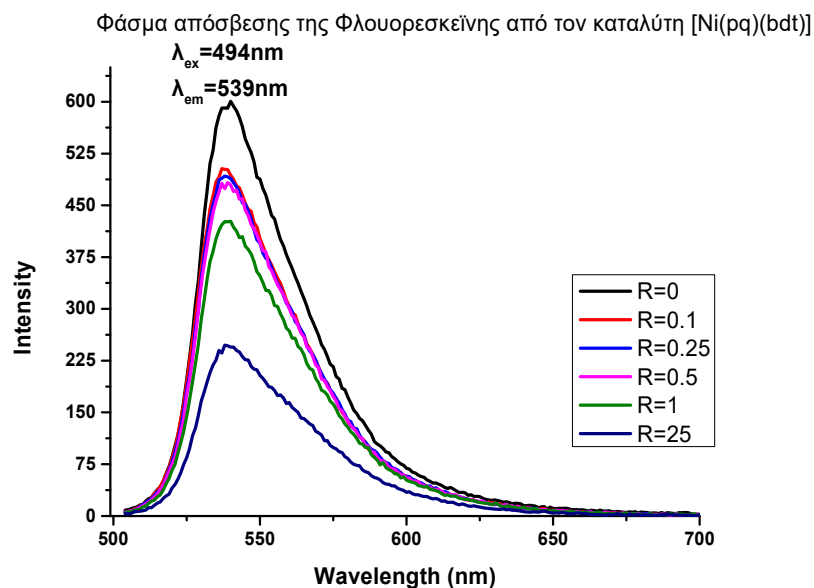
Από τον παραπάνω τύπο αντιλαμβανόμαστε ότι η σταθερά απόσβεσης λαμβάνεται από το συντελεστή διεύθυνσης της γραμμικής καμπύλης του διαγράμματος Stern-Volmer. Η σταθερά απόσβεσης K_{sv} υπολογίστηκε στη τιμή $1,29 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$.



Σχήμα27: Υπολογισμός σταθεράς απόσβεσης Stern-Volmer από τη γραφική παράσταση του λόγου I/I_0 συναρτήσει της συγκέντρωσης του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$.

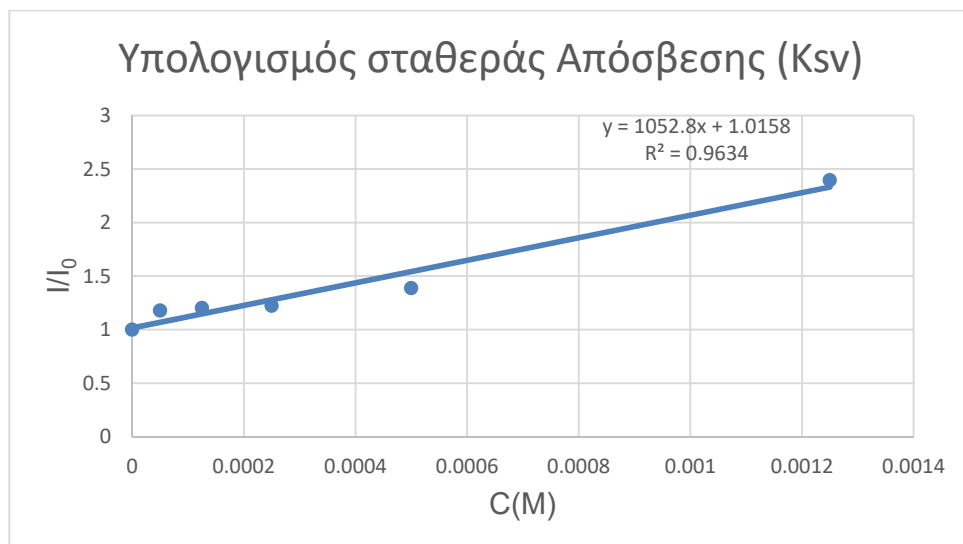
5.4.4 Πειράματα αποδιέγερσης του φωτοευαισθητοποιητή με προσθήκη καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$

Το φάσμα απόσβεσης της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ φαίνεται στο Σχήμα 28 όπου παρατηρείται σημαντική ικανότητα απόσβεσης του μορίου του φωτοευαισθητοποιητή από τον καταλύτη.



Σχήμα28: Αποδιέγερση της φλουορεσκεΐνης με προσθήκη [Ni(pq)(bdt)] όπου R ο λόγος της συγκέντρωσης του συμπλόκου προς τη συγκ.ντρωση της φλουορεσκεΐνης.

Πραγματοποιήθηκε και ο υπολογισμός της σταθεράς απόσβεσης K_{sv} με την προσθήκη του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)] σύμφωνα με τον τύπο SternVolmer όπως παραπάνω και βρέθηκε ίση με $K_{sv} = 1,05 \cdot 10^3 \text{M}^{-1}$.



Σχήμα29: Υπολογισμός σταθεράς απόσβεσης Stern-Volmer από τη γραφική παράσταση του λόγου I/I_0 συναρτήσει της συγκέντρωσης του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)].

Από την σύγκριση των δύο καταλυτών βρέθηκε ότι το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ αποσβαίνει καλύτερα αφού έχει μεγαλύτερο K_{sv} από το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$.

5.5 Μελέτες συστημάτων $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση

Όπως έχουμε αναφέρει προηγουμένως μελετούμε ένα σύστημα τριών συστατικών, που αποτελείται από τον φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη, τον καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και τον δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ σε διαλύτη DMF παρουσία νερού. Αφού μελετήσαμε την αλληλεπίδραση των συστατικών που απαρτίζουν το υπό εξέταση σύστημα, θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Η απόδοση του συστήματος ως προς την παραγωγή υδρογόνου εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τόσο του ευαίσθητοποιητή, όσο και του καταλύτη ενώ σημαντικό ρόλο στην καταλυτική απόδοση του συστήματος φαίνεται να έχουν τόσο η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων αλλά και η αναλογία των διαλυτών του συστήματος. Επιπλέον διεξήχθησαν πειράματα με προσθήκη Hg για την εξακρίβωση ότι το σύστημα μας είναι ομογενές.

Σε φιαλίδια όγκου 10 mL προσθέσαμε όλα τα συστατικά του συστήματος μας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ώστε να εξεταστεί η επίδραση του κάθε συστατικού στην παραγωγή υδρογόνου. Τα διαλύματα απασφραζόνταν υπό αργό για 15 min και τα φιαλίδια κλείνονταν με πλαστικό πώμα septum. Το μείγμα τοποθετείται για 24 ώρες υπό ανάδευση ανάμεσα σε δύο λάμπες LED με μαγνητικό αναδευτήρα. Διατηρούμε τη θερμοκρασία σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος με ανεμιστήρα. Παίρνουμε δείγμα του αερίου με σύριγγα 50μL διαπερνώντας το septum και εισάγουμε το δείγμα σε αέριο χρωματογράφο θερμικού ανιχνευτή για ανάλυση.

Πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών τους για να μελετήσουμε την εξάρτηση του συστήματος από αυτά ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Έτσι αρχικά κρατώντας σταθερές της συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης, ΤΕΟΑ και αναλογία διαλυτών δοκιμάσαμε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Στην συνέχεια κρατώντας την συγκέντρωση του καταλύτη 10^{-5} M πραγματοποιήσαμε πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης. Κατόπιν

αλλάξαμε τη συγκέντρωση του ΤΕΟΑ και τέλος την αναλογία διαλυτών. Άφου καταλήξαμε στο καλύτερο σύστημα ως προς την παραγωγή υδρογόνου προσθέσαμε Hg για να δούμε αν πρόκειται για ομογενή ή ετερογενή κατάλυση. Ο πίνακας που ακολουθεί είναι μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ώστε να καταλήξουμε στο καλύτερο σύστημα.

Πίνακας 4: Συνοπτική παρουσίαση μετρήσεων στις 24 h παραγωγής H₂ για το σύμπλοκο [Ni(pq)(qdt)] αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος.

[Ni(pq)(qdt)]	[FI]	[TEOA]	DMF:H ₂ O	TON (24h)	mLH ₂ (24h)
10 ⁻⁴ M	1mM	0.5M	1:2	278.05	6.23
10 ⁻⁵ M	1mM	0.5M	1:2	1189.43	2.66
10 ⁻⁶ M	1mM	0.5M	1:2	1048.19	0.23
10 ⁻⁵ M	0.3 mM	0.5M	1:2	2214.87	4.96
10 ⁻⁵ M	0.5 mM	0.5M	1:2	2264.09	5.07
10 ⁻⁵ M	0.8 mM	0.5M	1:2	2554.87	5.72
10 ⁻⁵ M	1mM	0.1M	1:2	2365.88	5.30
10 ⁻⁵ M	1mM	1M	1:2	4748.62	10.64
10 ⁻⁵ M	1mM	0.5M	1:2	4219.09	9.45
10 ⁻⁵ M	0.8 mM	1 M	1:40	3279.6	7.35
10 ⁻⁵ M + Hg	0.8 mM	1 M	1:40	3039.13	6.81

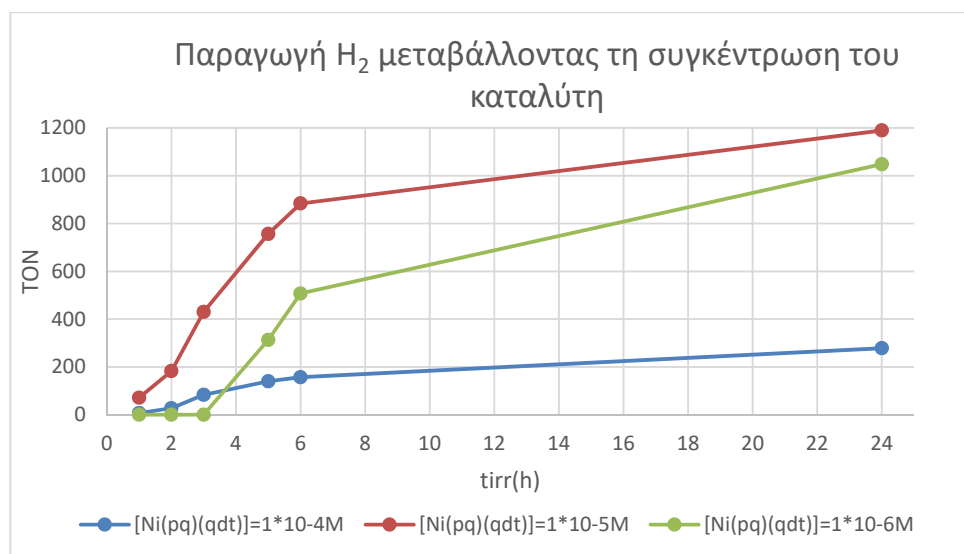
5.5.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)]

Αρχικά μελετήσαμε την εξάρτηση του συστήματος από τη συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)] σε αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2. Η συγκέντρωση των υπολοίπων συστατικών του συστήματος παραμένουν σταθερές δηλαδή της φλουορεσκεΐνης είναι $1 \cdot 10^{-3}$ M και η συγκέντρωση του TEOA είναι 0.5M. Οι συγκεντρώσεις του καταλύτη που δοκιμάστηκαν ήταν 10^{-4} M/ 10^{-5} M/ 10^{-6} M διατηρώντας σε κάθε περίπτωση σταθερά τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Από τα πειράματα αυτά είχαμε τα ακόλουθα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 5: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο [Ni(pq)(qdt)] με συγκεντρώσεις 10^{-4} M/ 10^{-5} M/ 10^{-6} M με συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 10^{-3} M, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2.

t_{irr}(h)[cat]	1*10⁻⁴M		1*10⁻⁵M		1*10⁻⁶M	
hours	TON	mLH₂	TON	mLH₂	TON	mLH₂
1	6.78	0.15	70.89	0.16	0	0
2	26.84	0.60	182.15	0.41	0	0
3	83.02	1.86	429.99	0.96	0	0
5	139.65	3.13	756.33	1.70	312.90	0.07
6	156.76	3.51	883.90	1.98	507.01	0.11
24	278.05	6.23	1189.43	2.66	1048.19	0.23

Παρακάτω παρουσιάζεται το συγκριτικό γράφημα της επίδρασης της συγκεντρώσεως του καταλύτη στην καταλυτική απόδοση ως προς τη παραγωγή υδρογόνου με το χρόνο. Η συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)] μεταβάλλεται σε 10^{-4} M, 10^{-5} M και 10^{-6} M ενώ οι συγκεντρώσεις του φωτοευαισθητοποιητή και του δότη ηλεκτρονίων παραμένουν σταθερές. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 30 απεικονίζονται τα αποτελέσματα TON του [Ni(pq)(qdt)] ως προς τον χρόνο τριών συστημάτων.



Σχήμα30: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁴M, 10⁻⁵M και 10⁻⁶M. Σύστημα 1:DMF:H₂O=1:2 [Fluorescein]=1*10⁻³M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁴, Σύστημα 2:DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=1*10⁻³M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁵. Σύστημα 3:DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=1*10⁻³M, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁶.

Συμπεραίνουμε μετά από μεταβολές της συγκέντρωσης του καταλύτη πως η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη είναι αυτή των 10⁻⁵M όπου σε 24 ώρες ακτινοβολήσης παρατηρείται ο μέγιστος αριθμός TON σε 1189.43 και μέγιστη παραγωγή υδρογόνου σε 2.66 ml.

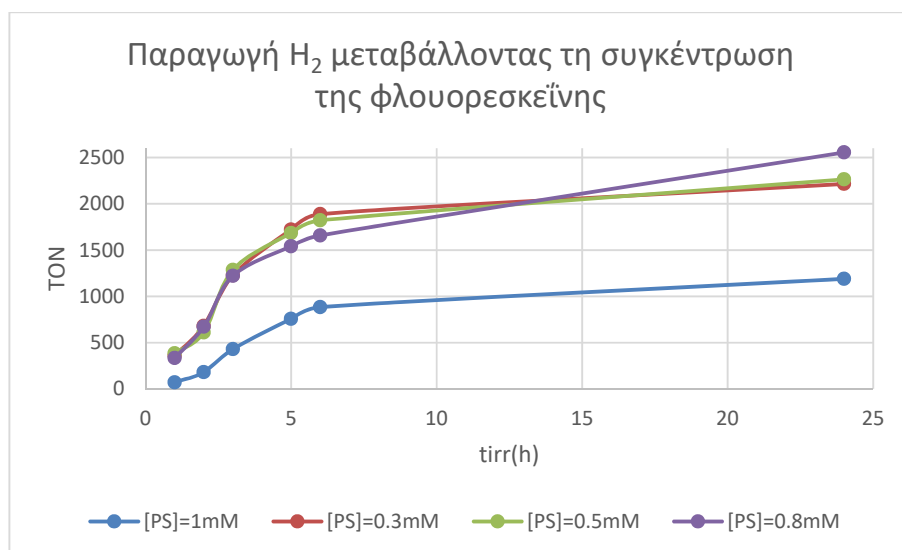
5.5.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή Φλουορεσκεΐνης

Στη συνέχεια εξετάσαμε το σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, ενώ οι συγκεντρώσεις του καταλύτη και του δότη ηλεκτρονίων διατηρήθηκαν σταθερές. Η συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)] ήταν 1*10⁻⁵M και η συγκέντρωση του δότη e⁻ (TEOA) ήταν 0.5 M. Η αναλογία των διαλυτών παρέμεινε η ίδια, δηλαδή DMF:H₂O 1:2. Γίνεται αντιληπτό πως όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή μέχρι τα 8*10⁻⁴M, η απόδοση του συστήματος αυξάνεται. Είναι αναμενόμενο καθώς μεγαλύτερη συγκέντρωση PS σημαίνει αυτόματα

και περισσότερα διεγερμένα μόρια φωτοευαισθητοποιητή τα οποία μπορούν να δώσουν ηλεκτρόνια προς την αναγωγή του νερού. Παρουσιάζονται τα συνοπτικά διαγράμματα TON για διάφορες συγκεντρώσεις του PS.

Πίνακας 6: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο [Ni(pq)(qdt)] με συγκέντρωση 10^{-5}M αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις της φλουορεσκεΐνης 10^{-3}M , $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2.

[PS] t_{irr}	1*10 ⁻³ M		3*10 ⁻⁴ M		5*10 ⁻⁴ M		8*10 ⁻⁴ M	
hours	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂
1	70.89	0.16	357.78	0.80	384.96	0.86	333.71	0.75
2	182.15	0.41	680.47	1.52	610.67	1.37	671.93	1.51
3	429.99	0.96	1226.54	2.75	1284.85	2.88	1221.73	2.74
5	756.33	1.70	1721.05	3.86	1684.40	3.77	1541.46	3.45
6	883.90	1.98	1888.37	4.23	1821.21	4.08	1658.16	3.71
24	1189.43	2.66	2214.87	4.96	2264.09	5.07	2554.87	5.72



Σχήμα 31: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης 1mM, 0.3mM, 0.5mM, 0.8mM. *Σύστημα 1:* DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=1mM, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 2:* DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=3*10⁻⁴M, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα3:* DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=5*10⁻⁴M, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 4:* DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=8*10⁻⁴M, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(qdt)]=10⁻⁵ M.

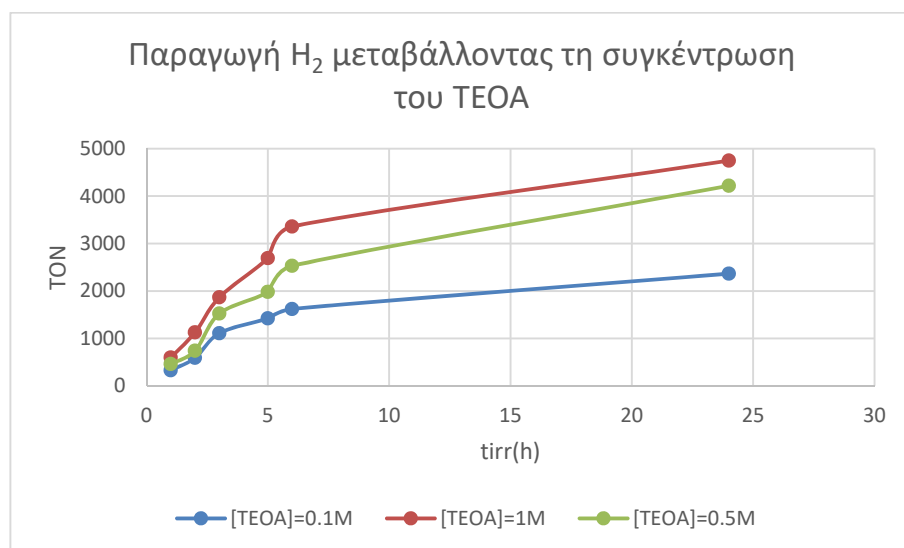
Από τα παραπάνω πειράματα φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή της φλουορεσκεΐνης είναι 0.8 mM.

5.5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ

Στη συνέχεια εξετάσαμε το σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη και της φλουορεσκεΐνης διατηρήθηκαν σταθερές. Η συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(pq)(qdt)] ήταν 1*10⁻⁵M και η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή 0.8mM. Η αναλογία των διαλυτών παρέμεινε η ίδια, δηλαδή DMF:H₂O ήταν 1:2.

Πίνακας 7: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ με συγκεντρώση 10^{-5}M , συγκέντρωση φλουορεσκείνης $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$, αναλογία διαλυτών $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}:2$ και διαφορετικές συγκεντρώσεις του δότη e- TEOA $10^{-1}\text{M} / 5 \cdot 10^{-1}\text{M} / 1\text{M}$.

[PS] t_{irr}	$1 \cdot 10^{-1}\text{M}$		$5 \cdot 10^{-1}\text{M}$		1M	
	TON	mLH_2	TON	mLH_2	TON	mLH_2
1	328.51	0.74	598.87	1.34	460.12	1.03
2	592.50	1.33	1128.32	2.53	740.88	1.66
3	1110.07	2.49	1866.25	4.18	1523.14	3.41
5	1421.89	3.19	2693.31	6.03	1980.23	4.44
6	1620.81	3.63	3358.64	7.52	2528.78	5.66
24	2365.88	5.30	4748.62	10.64	4219.09	9.45



Σχήμα32: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο $t(\text{h})$ σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA $0.1\text{M}/0.5\text{M}, 1\text{M}$. *Σύστημα 1:* $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:2$, $[\text{Fluorescein}]=0.8\text{mM}$, $[\text{TEOA}]=0.1\text{M}$, $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]=10^{-5}\text{M}$, *Σύστημα 2:* $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:2$, $[\text{Fluorescein}]=0.8\text{mM}$, $[\text{TEOA}]=0.5\text{M}$, $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]=10^{-5}\text{M}$, *Σύστημα 3:* $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:2$, $[\text{Fluorescein}]=0.8\text{mM}$, $[\text{TEOA}]=1\text{M}$, $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]=10^{-5}\text{M}$.

Από τα παραπάνω πειράματα φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του ΤΕΟΑ είναι 1 M.

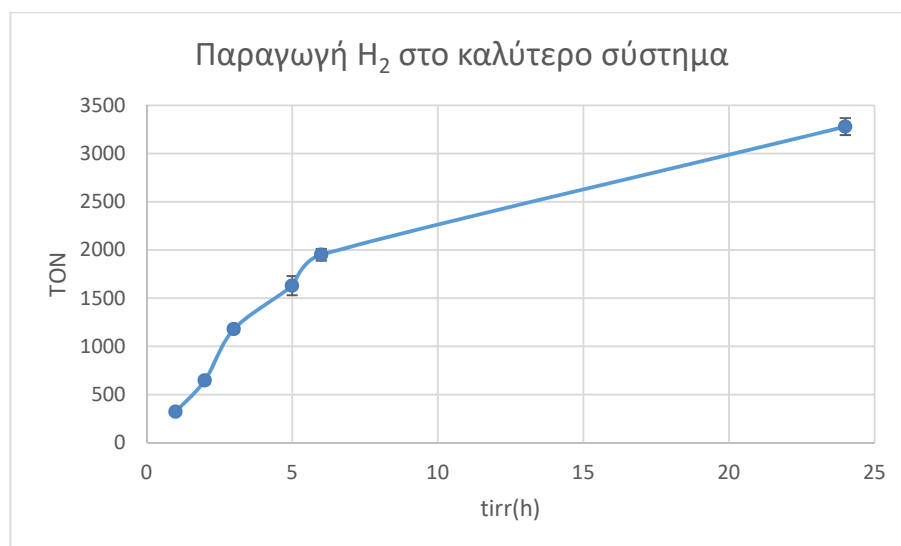
5.5.4 Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα

Στην προσπάθεια να κάνουμε το σύστημα φιλικότερο στο περιβάλλον χρησιμοποιήσαμε τον ελάχιστο δυνατό όγκο DMF. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα διαπιστώσαμε ότι το καλύτερο σύστημα του υδρογόνου είναι όταν ο καταλύτης $[Ni(pq)(qdt)]$ βρίσκεται σε συγκέντρωση $1 \cdot 10^{-5} M$, η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή, της φλουορεσκεΐνης είναι 0.8 mM και του δότη ηλεκτρονίων 1M. Σε αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε ο ελάχιστος δυνατός όγκος του DMF δηλαδή 40:1 $H_2O:DMF$.

Πίνακας 8: Παραγωγή υδρογόνου για το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε συγκέντρωση $10^{-5} M$, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM, συγκέντρωση ΤΕΟΑ 1M και αναλογία διαλυτών $DMF:H_2O 1:40$.

$t_{irr}[PS]$	1 ^ο Πείραμα		2 ^ο Πείραμα	
hours	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂
1	333.40	0.75	312.67	0.70
2	671.85	1.51	622.78	1.40
3	1202.70	2.69	1155.18	2.59
5	1699.78	3.81	1559.32	3.49
6	1993.74	4.47	1907.09	4.27
24	3342.33	7.49	3216.94	7.21

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα TON που παράχθηκαν για το καλύτερο σύστημα από το μέσο όρο των τιμών των δύο πειραμάτων.



Σχήμα33: Γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) για το το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ σε συγκέντρωση 10^{-5}M , συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM, συγκέντρωση TEOA 1M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O1:40.

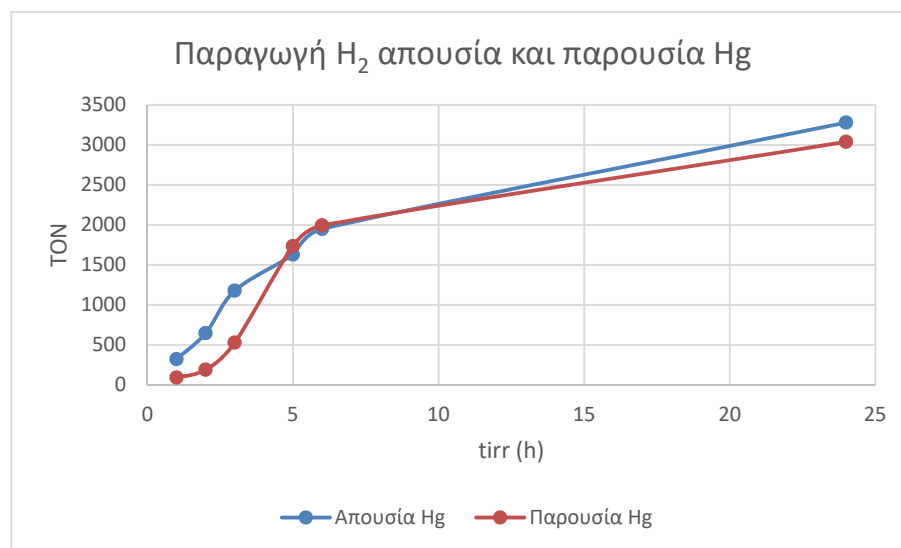
5.5.5 Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα παρουσία Hg

Επιπροσθέτως, διεξάγαμε φωτοκαταλυτικά πειράματα δηλητηριασμού του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ με προσθήκη μικρής ποσότητας υδραργύρου. Η προσθήκη του υδραργύρου γίνεται στην αρχή του πειράματος και παρατηρούμε τυχόν αλλαγές στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Μείωση στην απόδοση (TON, mL H₂, mol H₂) σημαίνει ότι ο υδράργυρος δημιουργεί συσσωματώματα αν υπάρχει στερεό. Εξετάζεται με αυτό τον τρόπο αν ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα υπόλοιπα συστατικά, δηλαδή εάν έχουμε ομογενή ή ετερογενή φωτοκατάλυση. Εάν τυχόν υπάρχουν νανοσωματίδια του καταλύτη, τότε αυτά αντιδρούν με αποτέλεσμα τη διακοπή καταλυτικής δραστηριότητας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα διαπιστώσαμε ότι το καλύτερο σύστημα του υδρογόνου είναι όταν ο καταλύτης $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ βρίσκεται σε συγκέντρωση $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$, η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, της φλουορεσκεΐνης είναι $8 \cdot 10^{-1}\text{M}$ και του δότη ηλεκτρονίων TEOA 1M. Στο καλύτερο σύστημα χρησιμοποιήθηκε αναλογία DMF:H₂O 1:40. Το σύστημα συνέχισε να δρα χωρίς να έχουν μειωθεί πολύ τα TON που παρήγαγε. Αυτό είναι ένδειξη ότι η παραγωγή του υδρογόνου οφείλεται σε ομογενή κατάλυση.

Πίνακας 9: Πειράματα παραγωγής υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα του συμπλοκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ σε συγκέντρωση 10^{-5}M , συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.8 mM , συγκέντρωση ΤΕΟΑ 1M και αναλογία διαλυτών $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ 1:40 σε σύγκριση με το ίδιο σύστημα παρουσία Hg .

$[\text{PS}]_{\text{tirr}}$	1 ^ο Πείραμα		2 ^ο Πείραμα		Μέσο Όρο Καλύτερο σύστημα		Μέσο Όρο Καλύτερο σύστημα με Hg	
hours	TON	mLH_2	TON	mLH_2	mLH_2	mLH_2	TON	mLH_2
1	333.40	0.75	312.67	0.70	323.0	0.73	92.01	0.21
2	671.85	1.51	622.78	1.40	647.3	1.46	190.38	0.43
3	1202.70	2.69	1155.18	2.59	1178.9	2.64	529.45	1.19
5	1699.78	3.81	1559.32	3.49	1629.6	3.65	1735.80	3.89
6	1993.74	4.47	1907.09	4.27	1950.4	4.37	1993.74	4.47
24	3342.33	7.49	3216.94	7.21	3279.6	7.35	3039.13	6.81



Σχήμα34: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο $t(\text{h})$ στο καλύτερο συστημα του συμπλοκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ συγκέντρωσης 10^{-5}M , $[\text{Fluorescein}]=0.8\text{mM}$, $[\text{TEOA}] =1\text{M}$, $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:40$ απουσία και παρουσία Hg .

5.6 Μελέτες συστημάτων $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ για παραγωγή υδρογόνου με φωτοκατάλυση

Το δεύτερο σύμπλοκο που μελετήθηκε ήταν το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ και ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πειραματική διαδικασία. Πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών τους για να μελετήσουμε την εξάρτηση του συστήματος από αυτά ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Έτσι αρχικά κρατώντας σταθερές της συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης, TEOA και αναλογία διαλυτών δοκιμάσαμε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Στην συνέχεια κρατώντας την συγκέντρωση του καταλύτη 10^{-5}M πραγματοποιήσαμε πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις φλουορεσκεΐνης. Κατόπιν αλλάξαμε τη συγκέντρωση του TEOA και τέλος την αναλογία διαλυτών. Άφου καταλήξαμε στο καλύτερο σύστημα ως προς την παραγωγή υδρογόνου προσθέσαμε Hg για να δούμε αν πρόκειται για ομογενή ή ετερογενή κατάλυση. Ο πίνακας που ακολουθεί είναι μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ώστε να καταλήξουμε στο καλύτερο σύστημα.

Πίνακας 10: Συνοπτική παρουσίαση μετρήσεων στις 24 h παραγωγής H_2 για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος.

$[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$	[FI]	[TEOA]	DMF:H ₂ O	TON(24h)	mLH ₂ (24h)
10^{-4}M	1mM	0.5M	1:2	265.48	5.95
10^{-5}M	1mM	0.5M	1:2	68.09	0.15
10^{-6}M	1mM	0.5M	1:2	0	0
10^{-5}M	1 mM	0.5M	1:2	68.09	0.15
10^{-5}M	2 mM	0.5M	1:2	332.94	0.75
10^{-5}M	5 mM	0.5M	1:2	842.59	1.89
10^{-5}M	8mM	0.5M	1:2	15.22	0.03
10^{-5}M	1mM	0.1M	1:2	1388.3	3.11
10^{-5}M	1mM	0.5M	1:2	872.65	1.96

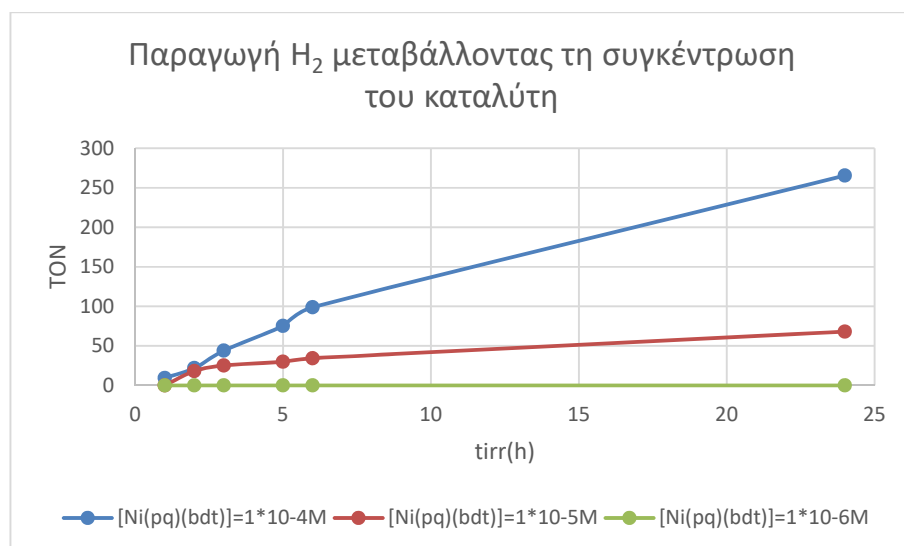
10^{-5} M	1mM	1 M	1:2	1575.95	3.53
10^{-5} M	1 mM	0.5 M	1:40	4392.93	9.84

5.6.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη [Ni(pq)(bdt)]

Αρχικά μελετήσαμε την εξάρτηση του συστήματος από τη συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(pq)(bdt)] σε αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2. Η συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης είναι 0.5mM και η συγκέντρωση του TEOA είναι 0.5M. Οι συγκεντρώσεις του καταλύτη που δοκιμάστηκαν ήταν 10^{-4} M / 10^{-5} M / 10^{-6} M διατηρώντας σε κάθε περίπτωση σταθερά τα υπόλοιπα συστατικά του συστήματος. Από τα πειράματα αυτά είχαμε τα ακόλουθα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 9 και Σχήμα 35. Παρατηρείται ότι η καλύτερη συγκέντρωση του καταλύτη είναι 10^{-4} M.

Πίνακας 11: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο [Ni(pq)(bdt)] με συγκεντρώσεις 10^{-4} M/ 10^{-5} M/ 10^{-6} M με συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 10^{-3} M, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2.

t_{irr}(h) [cat]	1*10⁻⁴M		1*10⁻⁵M		1*10⁻⁶M	
hours	TON	mLH₂	TON	mLH₂	TON	mLH₂
1	9,46	0,21	0	0	0	0
2	21,84	0,49	18,09	0,04	0	0
3	44,03	0,99	25,23	0,06	0	0
5	75,83	1,70	29,89	0,07	0	0
6	98,78	2,12	34,40	0,08	0	0
24	265,48	5,95	68,09	0,15	0	0



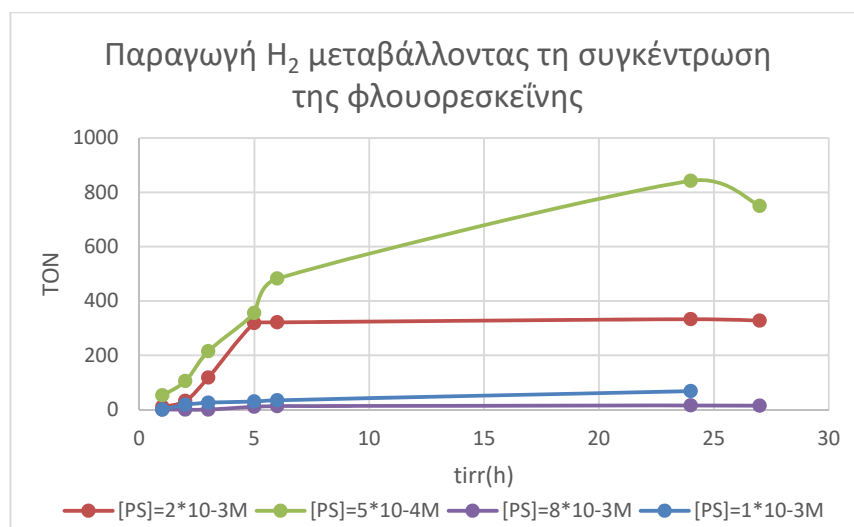
Σχήμα35: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση συμπλόκου $[Ni(pq)(bdt)]$ $10^{-4}M$, $10^{-5}M$ και $10^{-6}M$. *Σύστημα 1*: DMF:H₂O=1:2, [fluorescein]= $1 \cdot 10^{-3}M$, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-4}M$, *Σύστημα 2*: DMF:H₂O=1:2, [fluorescein]= $1 \cdot 10^{-3}M$, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-5}M$, *Σύστημα 3*: DMF:H₂O=1:2, [fluorescein]= $1 \cdot 10^{-3}M$, [TEOA] =0.5M, $[Ni(pq)(bdt)]=10^{-6}M$.

5.6.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή Φλουρεσκεΐνης

Στη συνέχεια εξετάσαμε το σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, ενώ οι συγκέντρωσεις του καταλύτη και του δότη ηλεκτρονίων διατηρήθηκαν σταθερές. Η συγκέντρωση του καταλύτη $[Ni(pq)(bdt)]$ ήταν $1 \cdot 10^{-5}M$ και η συγκέντρωση του δότη e^- (TEOA) ήταν 0.5M. Η αναλογία των διαλυτών παρέμεινε η ίδια, δηλαδή DMF:H₂O 1:2.

Πίνακας 12: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο [Ni(pq)(bdt)] με συγκέντρωση 10^{-5}M αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις της φλουορεσκεΐνης 10^{-3}M , $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2

[PS] t _{irr}	$1 \cdot 10^{-3}\text{M}$		$2 \cdot 10^{-3}\text{M}$		$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$		$8 \cdot 10^{-3}\text{M}$	
	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂
1	0	0	10,40	0,02	52,41	0,12	0	0
2	18,09	0,04	31,99	0,07	105,13	0,24	0	0
3	25,23	0,06	117,94	0,26	214,92	0,48	0	0
5	29,89	0,07	318,57	0,71	355,61	0,80	10,40	0,02
6	34,40	0,08	321,13	0,72	482,4	1,08	12,81	0,03
24	68,09	0,15	332,94	0,75	842,59	1,89	15,22	0.03
27			327,42	0,73	749,57	1,68	14,36	0.03



Σχήμα36: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵M με διαφορετική συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης 2 mM, 0.5mM, 8mM, 1mM. Σύστημα 1: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=2mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, Σύστημα 2: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=0.5mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, Σύστημα 3: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=8mM, [TEOA]=0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, Σύστημα 4: DMF:H₂O=1:2. [Fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵M.

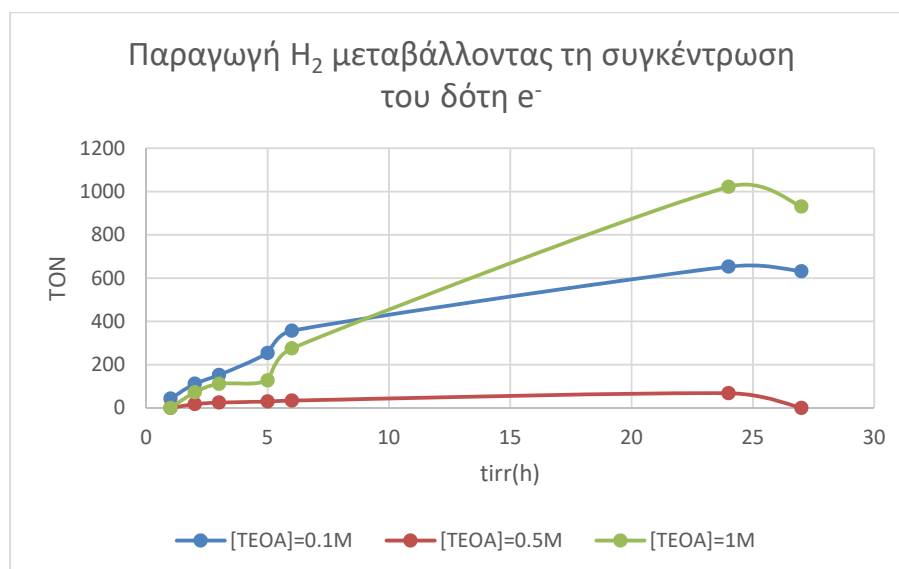
Παρατηρούμε ότι η καλύτερη συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης είναι 5*10⁻⁴M χωρίς να ακολουθείται κάποιο μοτίβο στην αύξηση της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου.

5.6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του δότη ηλεκτρονίων ΤΕΟΑ

Στη συνέχεια εξετάσαμε το σύστημα παραγωγής υδρογόνου όπου μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη και της φλουορεσκεΐνης διατηρήθηκαν σταθερές. Η συγκέντρωση του καταλύτη [Ni(qdt)(bdt)] ήταν 1*10⁻⁵M και η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή 1mM. Η αναλογία των διαλυτών παρέμεινε η ίδια, δηλαδή DMF:H₂O ήταν 1:2.

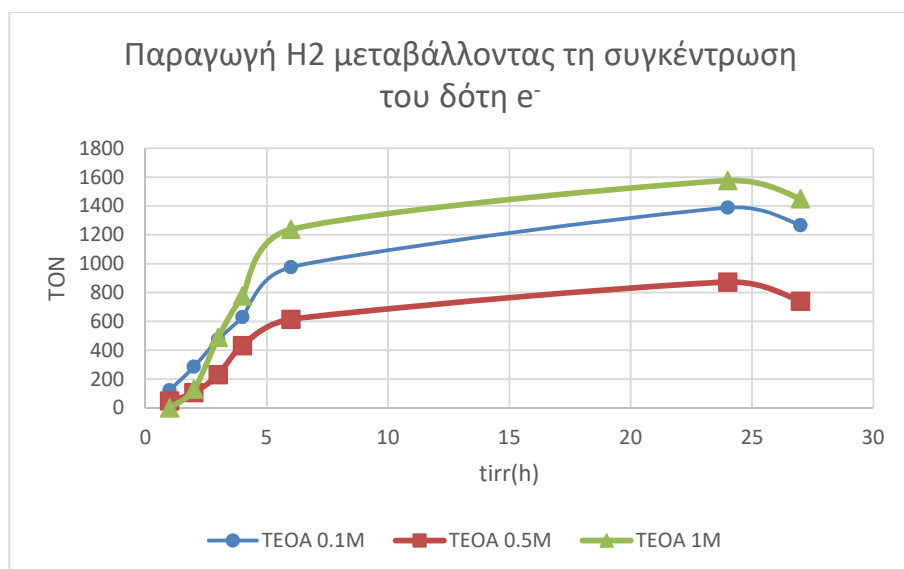
Πίνακας 13: Παραγωγή υδρογόνου για το σύμπλοκο [Ni(pq)(bdt)] με συγκεντρώση 10^{-5}M , συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 1mM , αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:2 και διαφορετικές συγκεντρώσεις του δότη e- TEOA 10^{-1}M / $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ / 1M .

[PS] t _{irr}	$1 \cdot 10^{-1}\text{M}$		$5 \cdot 10^{-1}\text{M}$		1M	
	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂
1	123.725	0.28	48.9	0.11	0	0
2	286.3	0.64	106.8	0.24	129.35	0.29
3	475.2	1.07	231.1	0.52	488.95	1.10
5	630.3	1.41	432.1	0.97	775.85	1.74
6	975.95	2.19	614.6	1.38	1237.6	2.77
24	1388.3	3.11	872.65	1.96	1575.95	3.53
27	1266.8	2.84	739.45	1.66	1449.4	3.25



Σχήμα 37: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο $t(h)$ σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M. *Σύστημα 1:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.1M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 2:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 3:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=1 mM, [TEOA]=1M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵M.

Επειδή μας προβλημάτισαν τα αποτελέσματα επαναλάβαμε τα πειράματα αλλάζοντας την συγκέντρωση της φλουορεσκείνης από 1mM σε 0.5mM για να δούμε αν ακολουθείται η ίδια συμπεριφορά ως προς την καταλυτική δράση. Τα νέα πειράματα έχουν επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα και ακολουθούν το ίδιο μοτίβο δηλαδή η συγκέντρωση TEOA 1M είναι η αποδοτικότερη για το σύστημα.



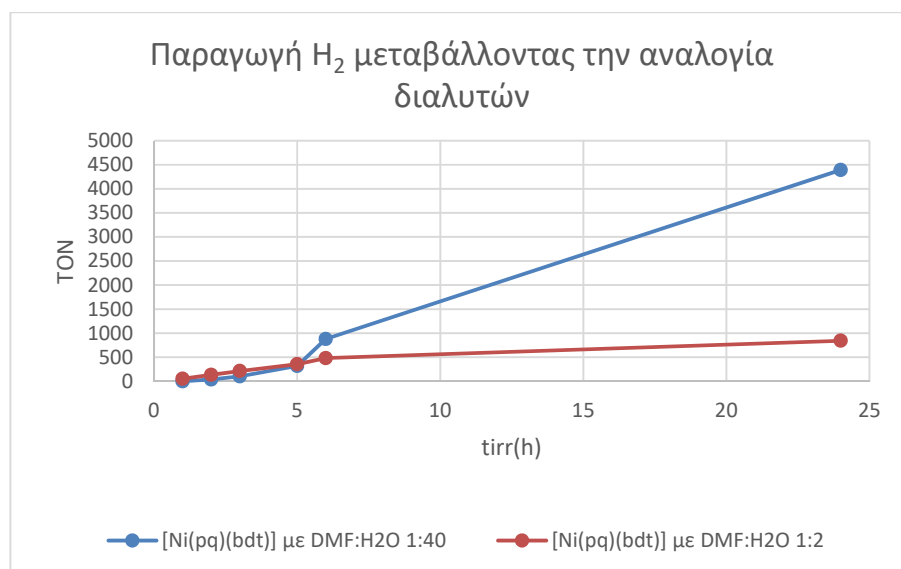
Σχήμα38: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα με διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M. *Σύστημα 1:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5mM, [TEOA] =0.1M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 2:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5 mM, [TEOA] =0.5M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵, *Σύστημα 3:* DMF:H₂O=1:2. [fluorescein]=0.5mM, [TEOA]=1M, [Ni(pq)(bdt)]=10⁻⁵M.

5.6.4 Παραγωγή υδρογόνου αλλάζοντας την περιεκτικότητα σε DMF

Στο παρακάτω πίνακα συγκρίναμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων με διαφορετική αναλογία διαλυτών DMF:H₂O=1:40 και DMF:H₂O 1:2 κρατώντας σταθερές την τις συγκεντρώσεις του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)] 10⁻⁵M, της φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, και του TEOA 0.5M.

Πίνακας 14: Παραγωγή υδρογόνου για το καλύτερο σύστημα του σύμπλοκου [Ni(pq)(bdt)] σε συγκέντρωση 10⁻⁵M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:40 συγκρινόμενα με DMF:H₂O 1:2.

t _{irr} [PS] hours	DMF:H ₂ O 1:40		DMF:H ₂ O 1:2	
	TON	mLH ₂	TON	mLH ₂
1	0	0	52.41	0.12
2	37.11	0.08	135.4	0.24
3	102.65	0.23	214.92	0.48
5	319.97	0.72	355.61	0.80
6	879.24	1.97	482.4	1.08
24	4392.93	9.84	842.59	1.89



Σχήμα39: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του σύμπλοκου [Ni(pq)(bdt)] σε συγκέντρωση 10⁻⁵M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM, συγκέντρωση TEOA 0.5M και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O 1:40 και. DMF:H₂O 1:2.

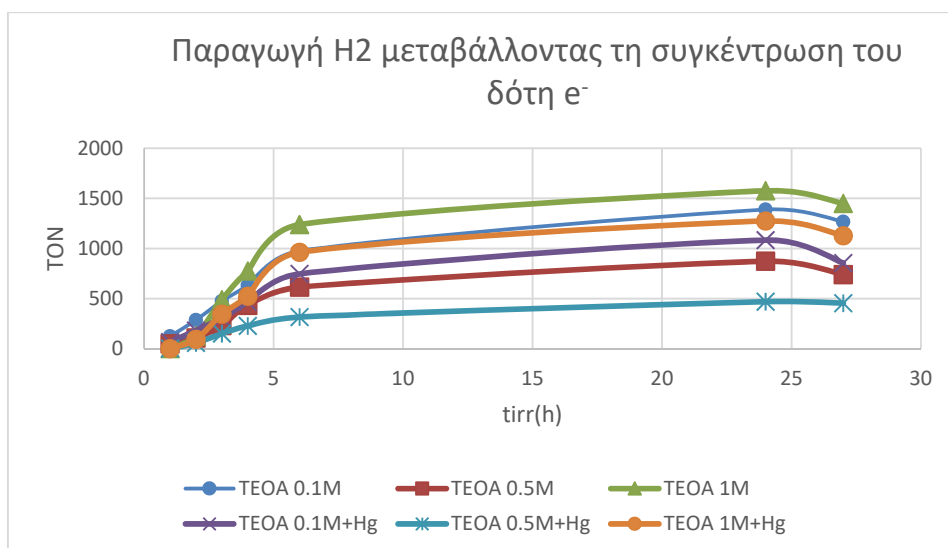
Παρατηρούμε πάλι ότι το ίδιο σύστημα με το πολύ νερό έχει πολύ καλύτερη απόδοση.

5.6.5 Παραγωγή υδρογόνου στο καλύτερο σύστημα παρουσία Hg

Στη συνέχεια στο καλύτερο σύστημα για την παραγωγή του υδρογόνου προσθέσαμε Hg. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα διαπιστώσαμε ότι το καλύτερο σύστημα του υδρογόνου είναι όταν ο καταλύτης [Ni(pq)(bdt)] βρίσκεται σε συγκέντρωση 1*10⁻⁵M, η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή, της φλουορεσκεΐνης είναι 5*10⁻⁴M και του δότη ηλεκτρονίων TEOA 1M. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι υπολογισμοί TON και ml H₂ για το σύστημα παρουσία Hg. Στο παρακάτω γράφημα έχουμε διαφορά στα αποτελέσματα με την προσθήκη Hg και είναι υπό εξέταση αν αυτό οφείλεται σε ομογενή ή ετερογενή σύστημα.

Πίνακας 15: Πειράματα παραγωγής υδρογόνου σε σύστημα του σύμπλοκου [Ni(pq)(bdt)] σε συγκέντρωση 10^{-5}M , συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5 mM , συγκέντρωση TEOA $0.1\text{M}/0.5\text{M}/1\text{M}$ και αναλογία διαλυτών DMF:H₂O $1:2$ παρουσία και απουσία Hg.

t_{irr} \ [PS]	TON		TON		TON	
hours	TEOA 0.1M	TEOA 0.1M+Hg	TEOA 0.5M	TEOA 0.5M+Hg	TEOA 1M	TEOA 1M+Hg
1	123.725	66.5	48.9	0	0	0
2	286.3	182.4	106.8	58.1	129.35	94.3
3	475.2	305.1	231.1	151.1	488.95	344.8
5	630.3	466.6	432.1	226.9	775.85	523.5
6	975.95	747.2	614.6	316.6	1237.6	962.2
24	1388.3	1083	872.65	468.9	1575.95	1274.4



Σχήμα40: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο t(h) σε συστήματα του συμπλόκου [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10⁻⁵M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 0.5mM διαφορετική συγκέντρωση του TEOA 0.1M/0.5M/1M παρουσίας και απουσίας Hg και αναλογία DMF:H₂O=1:2.

Από τα ανωτέρω αποτελέσματα μπορούμε να συμπεράνουμε μια μικρή μείωση παρουσία Hg αλλά όχι αρκετή ώστε να είναι ένδειξη ετερογενούς καταλυτικής δραστηριότητας του συμπλόκου.

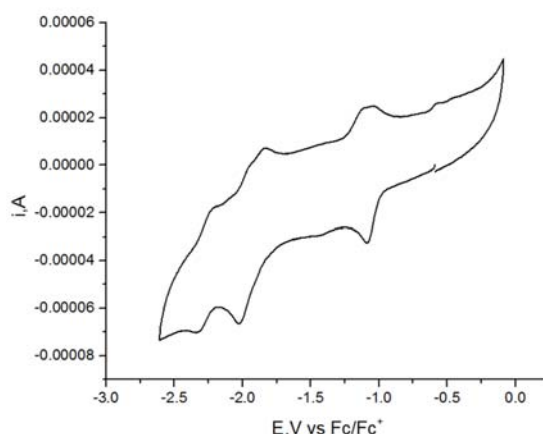
5.7 Ηλεκτροκαταλυτική μέθοδο για παραγωγή υδρογόνου

Παρασκευάσαμε δύο διαλύματα [Ni(pq)(qdt)] και [Ni(pq)(bdt)] συγκέντρωσης 10⁻³M σε DMF. Προσθέσαμε οξύ TFA ως δότη πρωτονίων και παρακολουθήσαμε την παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρολύτη TBAPF₆.

5.7.1 Μελέτες συστημάτων[Ni(pq)(qdt)] για παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτροκατάλυση

Η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των συμπλόκων μελετήθηκε με τη χρήση της κυκλικής βολταμμετρίας (CV). Στο Σχήμα 41 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του [Ni(pq)(qdt)], το οποίο λήφθηκε με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Παρατηρούμε ότι απουσία οξέος, εμφανίζονται 4 οξειδώσεις και 4 αναγωγές με

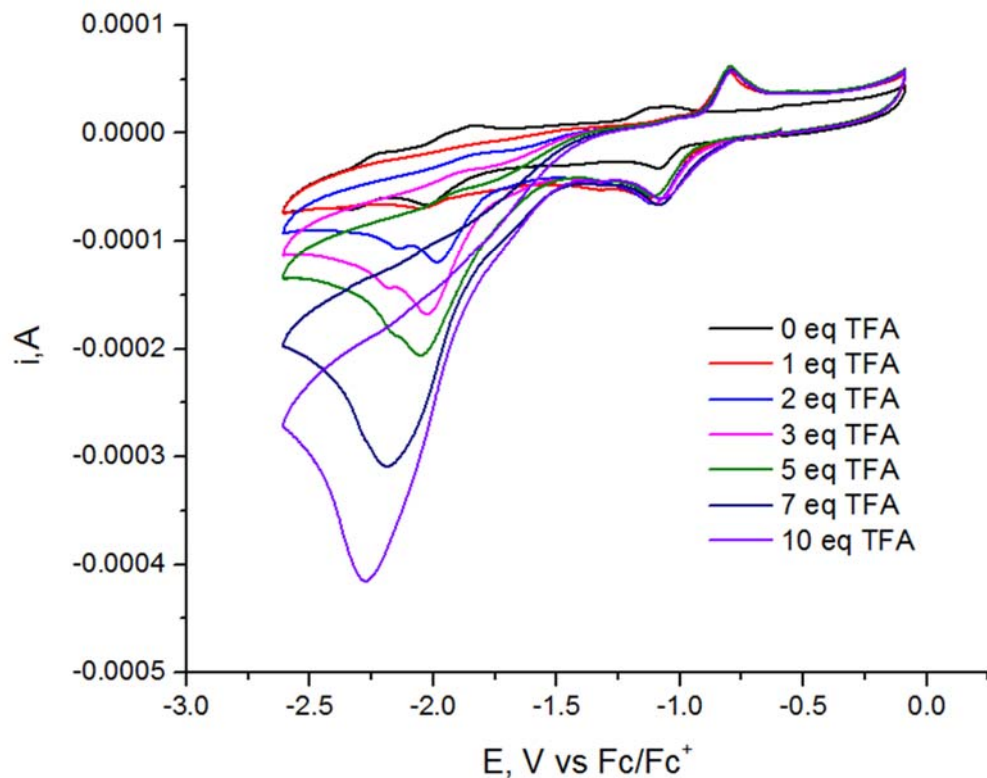
δυναμικά $E_1=-0.58\text{V}$, $E_2=-1.07\text{V}$, $E_3=-1.84\text{V}$, $E_4=-2.21\text{V}$, $E_5=-2.34\text{V}$, $E_6=-2.03\text{V}$, $E_7=-1.08\text{V}$ και $E_8=-1.43\text{V}$. Συγκεκριμένα παρατηρείται ένα ανοδικό κύμα με δυναμικό $E=-0.58\text{V}$ που αντιστοιχεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στην αναγωγή του Ni(II) σε Ni(I) (72). Επίσης παρατηρείται στο δυναμικό $E=-1.08\text{V}$ και φαίνεται να αντιστοιχεί στην αποπρωτονίωση του pq ενώ το $E=-1.84$ αντιστοιχεί στην πρωτονίωση του pq (73). Το δυναμικό $E=-1.08$ αντιστοιχεί στην αναγωγή του qdt . Καμία μεταβολή δεν βρέθηκε αντιστρεπτή.



Σχήμα41: Κυκλικόβολταμογράφημα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+/Fc).

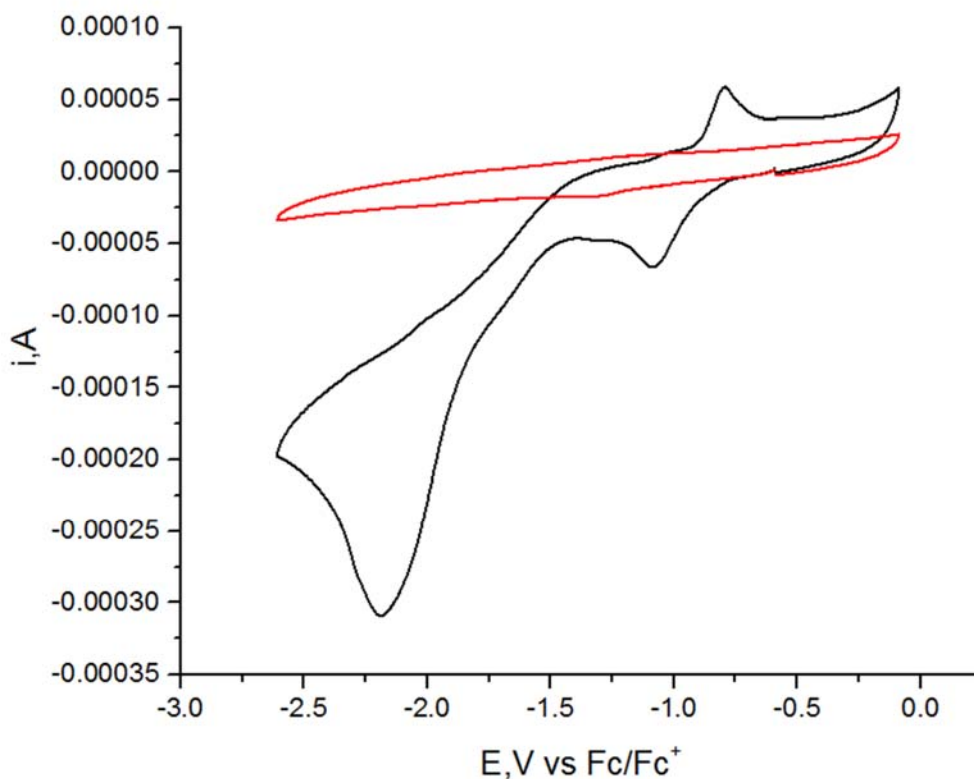
Τοτριφθοροοξικό οξύ (TFA, $\text{pK}_a=6.0$ σε DMF) έχει χρησιμοποιηθεί ως πηγή πρωτονίων στην έκλυση υδρογόνου για τον καταλύτη $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$. Η προσθήκη TFA σε διάλυμα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ πυροδοτεί την εμφάνιση καταλυτικών κυμάτων που αναπτύσσονται σε δυναμικό -1.75 και -1.9V (74). Έτσι αμέσως μετά την προσθήκη της πρώτης ποσότητας οξέος, παρατηρούμε μεταβολή του βολταμογραφήματος προς τις αρνητικότερες τιμές του ρεύματος. Ταυτόχρονα παρατηρούμε την εμφάνιση ενός νέου κύματος αναγωγής το οποίο οφείλεται στην αναγωγή των πρωτονίων από το TFA προς κύμα παραγωγής υδρογόνου (75). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος TFA βλέπουμε την αναγωγή να αυξάνεται σε εύρος και να μετακινείται σε πιο αρνητικές τιμές ως προς την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Διαπιστώνουμε λοιπόν την ύπαρξη καταλυτικού ρεύματος με τη χρήση του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και παραγωγή

υδρογόνου. Μάλιστα σε αυτό το κύμα εμφανίζεται μετά την πρωτονίωση του ρq, δείχνοντας ότι το σύμπλοκο μας είναι ο προκαταλύτης.



Σχήμα42: Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου $[Ni(\rho q)(qdt)]$ με προσθήκη TFA (0-10 ισοδύναμα) ως δότη πρωτονίων με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και τα διαλύματα ήταν απαερωμένα ύπο Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^{+}/Fc).

Στην συνέχεια τοποθετήσαμε τα ηλεκτρόδια μέσα σε καινούργιο διάλυμα DMF για να δούμε τυχόν επικαθίσεις του συμπλόκου στα ηλεκτρόδια (rinsetest), όπου δεν παρατηρούμε να επικάθεται σύμπλοκο πάνω στο ηλεκτρόδιο μία ακόμα ένδειξη της ομογενούς καταλυτικής δράσης του συμπλόκου.

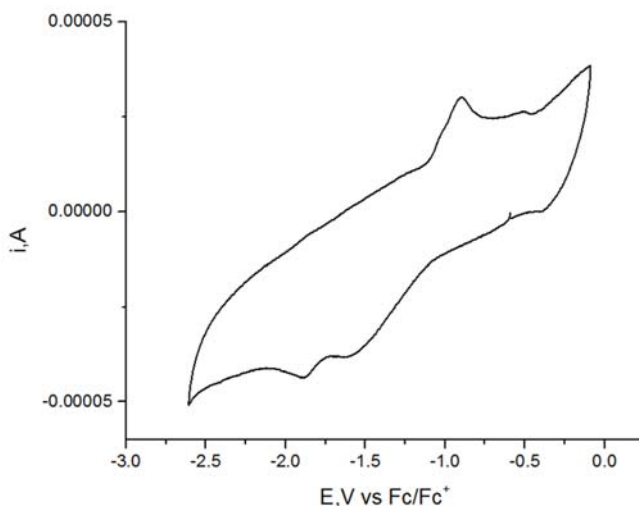


Σχήμα43:Μαύρο :Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+ / Fc).Κόκκινο:Δοκιμή ξεπλύματος του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+ / Fc).

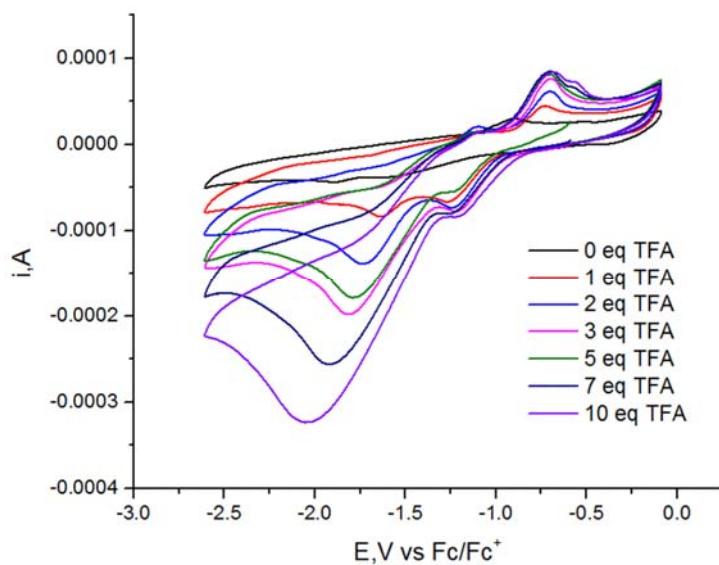
5.7.2 Μελέτες συστημάτων $[Ni(pq)(bdt)]$ για παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτροκατάλυση

Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του $[Ni(pq)(bdt)]$, το οποίο λήφθηκε με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Παρατηρούμε ότι απουσία οξέος, εμφανίζονται 2 οξειδώσεις και 2 αναγωγές με δυναμικά $E_1 = -0.9V$, $E_2 = -0.5V$, $E_3 = -1.6V$, $E_4 = -1.9V$, που αποδίδονται το $E = -1.9V$ αποδίδεται στο ζεύγος $pq^{-I/-II}$ (76). Επίσης κατά την

ηλεκτροκατάλυση παρατηρείται το κύμα παραγωγής υδρογόνου σε θετικότερα δυναμικά σε σχέση με το πρώτο σύμπλοκο.

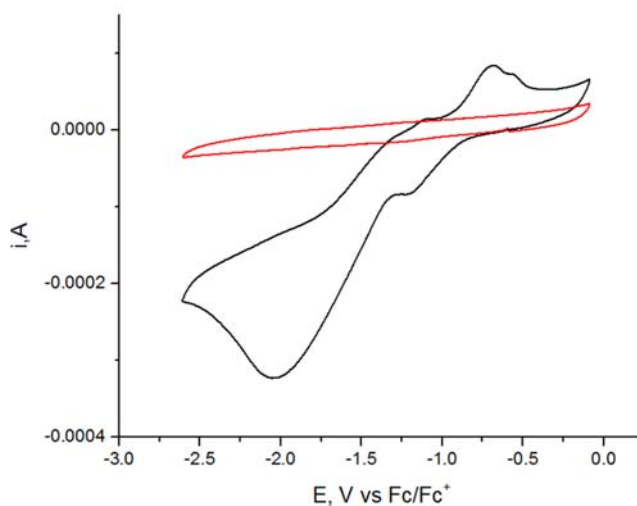


Σχήμα44:Κυκλικόβολταμογράφημα του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+/Fc).



Σχήμα45:Ηλεκτροκατάλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ με προσθήκη TFA (0-10 ισοδύναμα) ως δότη πρωτονίων με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και τα διαλύματα ήταν απαρωμένα υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+/Fc).

Στην συνέχεια τοποθετήσαμε τα ηλεκτρόδια μέσα σε καινούργιο διάλυμα DMF για να δούμε τυχόν επικαθίσεις του συμπλόκου στα ηλεκτρόδια (δοκιμές έκπλυσης), όπου δεν παρατηρούμε να επικαθεται ούτε αυτό το σύμπλοκο πάνω στο ηλεκτρόδιο μία ακόμα ένδειξη της ομογενούς καταλυτικής δράσης του συμπλόκου.

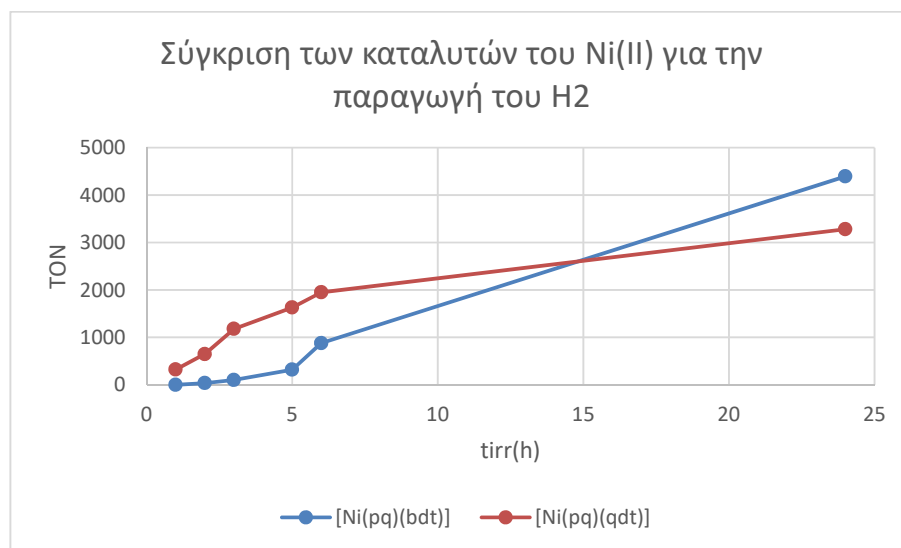


Σχήμα 46: Μαύρο: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ σε διαλύτη DMF με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+ / Fc). Κόκκινο : Δοκιμή ξεπλύματος του συμπλόκου $[Ni(pq)(qdt)]$ με φέροντα ηλεκτρολύτη 0.1M TBAPF₆, υαλώδους άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου (Pt) ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s και το διάλυμα ήταν απαρωμένο υπό Ar. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+ / Fc).

Κεφάλαιο 6

6. Σύγκριση των δύο καταλυτών

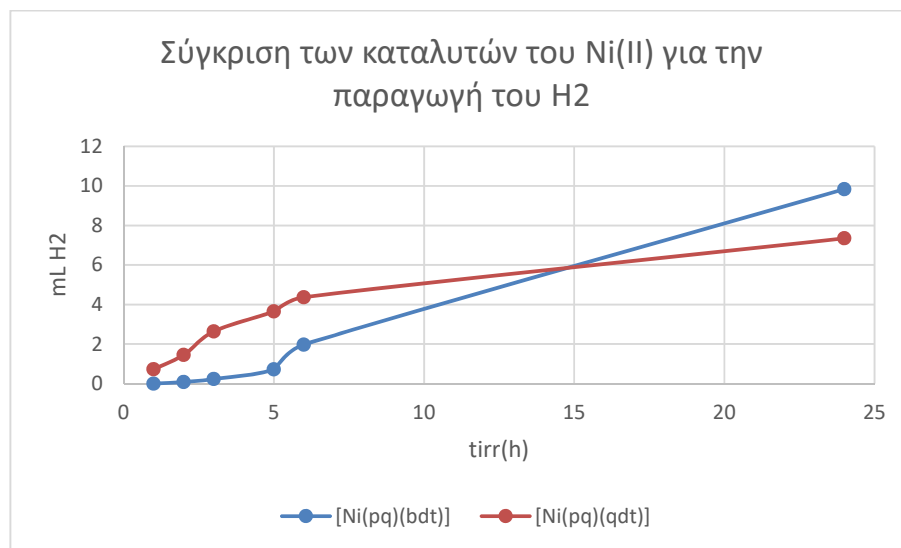
Τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ μπορούν να δράσουν ως καταλύτες τόσο φωτοκαταλυτικά όσο και ηλεκτροκαταλυτικά. Συγκρίνοντας τα δύο σύμπλοκα δεν παρατηρήσαμε μεγάλη διαφορά στην καταλυτική τους δράση κάτι αναμενόμενο αφού όπως περιγράψαμε στην αρχή του πειραματικού μέρους έχουν παρόμοια δομή. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο $t(\text{h})$ για τα καλύτερα συστήματα των δύο συμπλόκων. Το καλύτερο σύστημα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ είναι συγκέντρωσης 10^{-5}M , η συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης είναι 0.8 mM και του δότη ηλεκτρονίων 1 M και αναλογία $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:40$, ενώ το σύστημα του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ είναι συγκέντρωσης 10^{-5}M , η συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης είναι 0.5 mM και του δότη ηλεκτρονίων 0.5M και αναλογία $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}=1:40$. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ παράγει πολύ πιο συντομα υδρογόνο αλλά μετά τοπέρασ του χρόνου σε 24 ώρες αποδίδει λιγότερα TON σε σχέση με το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ αλλά η διαφορά αυτή δεν είναι πολύ σημαντική.



Σχήμα 47: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής (TON) ως προς τον χρόνο $t(\text{h})$ στα καλύτερα συστήματα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και του $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$.

Το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ ξεκινάει να παράγει από τις 3 ώρες και μετά ενώ το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ παράγει από την πρώτη ώρα. Παρόλα αυτά στις 24 ώρες το $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ αποδίδει περισσότερο. Η

διαφορά αυτή των δύο καταλυτών θα μπορούσε να αποδοθεί στο διαφορετικό διθειολενικό υποκαταστάτη και υποδηλώνει διαφορετικό καταλυτικό μηχανισμό. Ακολουθεί το διάγραμμα παραγωγής υδρογόνου σε mL.



Σχήμα 48: Συγκριτικό γράφημα της παραγωγής H₂ σε ml ως προς τον χρόνο t(h) στα καλύτερα συστήματα του συμπλόκου [Ni(pq)(qdt)] και του [Ni(pq)(bdt)].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ και $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ με φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού (UV-Vis) και με κυκλική βολταμμετρία(CV). Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν σε φωτοχημικά συστήματα για την παραγωγή υδρογόνου και ως καταλύτες ώστε να διαπιστωθεί η σταθερότητα των συστημάτων αυτών και να υπολογιστεί η σταθερά απόσβεσης Stern-Volmer.

Το πρώτο σύστημα παραγωγής υδρογόνου περιείχε το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{qdt})]$ ως καταλύτη, τη φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και το ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων σε αναλογία διαλυτών DMF:H₂O. Το σύστημα δοκιμάστηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη, φωτοευαισθητοποιητή, δότη ηλεκτρονίων και αναλογίες διαλυτών. Το δεύτερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου περιείχε το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{pq})(\text{bdt})]$ ως καταλύτη, τη φλουορεσκεΐνη ως φωτοευαισθητοποιητή και το ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων σε διαλύτη DMF:H₂O. Το σύστημα δοκιμάστηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη, φωτοευαισθητοποιητή, δότη ηλεκτρονίων και αναλογίες διαλυτών

Όλα τα συστήματα παραγωγής υδρογόνου μελετήθηκαν με αέριο χρωματογράφο θερμικού ανιχνευτή ανάλυσης. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των TON και mL H₂ με την φωτοκαταλυτική διάσπαση με τη βοήθεια των δύο αυτών συμπλόκων και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα.

Τέλος έγιναν πειράματα ηλεκτροκατάλυσης όπου τα σύμπλοκα δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου και με βάση τις δοκιμές έκπλυσης και τα πειράματα δηλητηρίασης με Hg φαίνεται ότι η δράση τους είναι ομογενής. Θα γίνουν περαιτέρω μελέτες για διευκρίνιση του μηχανισμού αλλά και της απόδοσης της ηλεκτροκατάλυσης.

Βιβλιογραφία

- 1.Α.Μ. Παπαδόπουλος, *Οικονομική Ανάλυση Ενεργειακών Συστημάτων*. Θεσσαλονίκη, 2002 p.32.
2. Α. Πατσούρα, *Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας*.Διδακτορική Διατριβή.Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2007, p 22..
3. N. Armaroli and V. Balzani The Future of Energy Supply: Challenges and Oppurtunities. *Angewandte Chemie International* ,vol. 46, no 1-2, 2007, pp 52-66.
- 4.N.S. Lewis and D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. vol. 103, no 43, 2006, pp 15729-15735.
5. C.H. Liao, C.W. Huang, and J.C.S. Wu, Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts*. vol. 2, no 4, 2012,pp. 490-516.
6. M.Ni, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 11,no 3, 2007,pp. 401-425.
7. R. Boyle, *Tracts written by the Honourable Robert Boyle containing new experiments, touching the relation be twixt flame and air*. London, England, 1672,pp1627-1691.
8. M.Winter,*Hydrogen: historical information*. WebElements Ltd. Retrieved 2008-02-05.
9. A. Stwertka,*Guide to the Elements*. : Oxford University Press, 2018,pp.263.
10. Κ.Ρ.Παπαζήσης, *Τα ονόματα των χημικών στοιχείων*.: Εκδόσεις Σαββάλα, 2012 pp 60.
11. G. Antonopoulou,I. Ntaikou, K. Stamatelatou and G. Lyberatos *Biofuels from chemical and biochemical conversion processes and technologies: Biological and fermentative production of hydrogen*. 2010, pp.10-15.
12. Σ.Βουτετάκης Ε. Κικκινίδης, Γ. Μαρνέλλος, Λ. Ντζιαχρήστος, Ι. Παναπακίδης. *Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος" - H₂*.: TEE-TKM, 2010 pp.1-118..
13. R. Cammack, M. Frey and R. Robson, Hydrogen as a fuel, and the prospects for a cleaner planet. 2001, London & New York: Taylor & Francis, pp. 19-30

14. M. Momirlan and T.N. Veziroglou, Current status of hydrogen energy. *Reweable and sustainable enrgy reviews*. vol. 6, 2002, pp. 141-179.
15. S. Hocevar and W. Summers *Hydrogen technology*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008b. chapter 3-4.
16. Μ.Φούντη, Γ.Βουρλιωτάκης, *Θεωρία καύσης και συστήματα καύσης: οικονομία και τεχνολογία υδρογόνου*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2007 pp 1-126.
17. A. Fujishima, and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. vol.. 238, 1972, pp. 37-38.
18. S.A.Grigoriev, V.I.Poremsky abd V.N.Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 31, no 2, 2006, pp. 171-175.
19. T.Bak, et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*.vol. 27, no 10, 2002, pp.921-1092.
20. P.F. Weaver, S.Lien M. Seibert, Photobiological production of hydrogen. *Solar Energy*. vol. 24, no 1, 1980, pp. 3-45.
21. A.Melis et al., Sustained Photobiological Hydrogen Gas Production upon Reversible Inactivation of Oxygen Evolution in the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiology*. vol. 122, no1, 2000, pp. 127-136.
22. J.Rupprecht et al., Perspectives and advances of biological H₂ production in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*. vol. 72, no 3, 2006, pp. 442-449.
23. D.Das, and T.N. Veziroğlu, Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 26, no 1, 2001, pp. 13-28.
24. M.W. Adams, The structure and mechanism of iron-hydrogenases. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. vol. 1020, 1990 pp.115-145.
25. A.G. Volkov et al., Nanodevices in nature: Electrochemical aspects. *Electrochimica Acta*. vol. 52, no 8, 2007, pp. 2905-2912.
26. H.Engels et al., Thermochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*., vol. 12, no 5, 1987, pp. 291-295.

27. C. Perkins and A.W.,Weimer Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 29, no 15, 2004, pp. 1587-1599.
28. E.J.Funk Thermochemical hydrogen production: past and present. *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 26, no 3, 2001, pp. 185-190.
- 29.A.Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Solar Energy*., vol. 78, no 5, 2005, pp. 603-615.
30. J.R. Bolton, Solar photoproduction of hydrogen: A review. *Solar Energy*. 1996, vol. 57, no 1,pp.37-50.
- 31.A.J.Nozik, Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals. *Nature*. vol. 257, no 5525, 1975, pp. 383-386.
- 32.P.Cuendet, and M. Grätzel. Artificial photosynthetic systems. *Experientia*. vol. 38,no 2, 1982 , pp.223-238.
33. E.Ζαντήρης Τεχνολογίας παραγωγής βιοϋδρογόνου, τρέχουσα τεχνολογική στάθμη-οικονομικές, πολιτικές και κοινωνικές προοπτικές και επιπτώσεις.Διπλωματική ΕργασίαΤμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Κοζάνη, 2013.
34. J.D., Holladay, et. al. An overview of hydrogen production technologies. *CatalysisToday*. vol. 139, no 4, 2009 pp.244-260.
35. M.Carmo et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 38, no 12, 2013, pp. 4901-4934.
36. P.H.Floch, S.Gabriel,C.Mansilla and F. Werkoff.On the production of hydrogen via alkaline electrolysis during off–peak periods. *International Journal of Hydrogen Energy* . vol. 32, 2007, pp.4641-4647.
- 37.A.Σεφερλής, Μελέτη και ανάπτυξη φωτοευαίσθητω νηλεκτροδίων για την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού. Πάτρα, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΠανεπιστήμιοΠατρών, 2009.
38. D. B. Levin, L. Pitt, and M. Love,Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application . *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 29, no 2, 2004, pp.173-185.
39. A.Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda. Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell. *J. Electrochem. Soc*. vol. 122, no 11, 1975, pp.1487-1489.

40. N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Diimine–Dioxime Complexes. *Acc. Chem. Res.* vol. 48, no 5, 2015, pp.835-843.
41. A. Mills and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* vol. 108, no 1, 1997, pp. 1-35.
42. S.Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.* London : IWA Publishing, 2004.
43. R.Abe,Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology.* vol. 11, no 4, 2010, pp. 179-209.
44. Μ. Αντωνιάδου *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες /οργανικές διατάξεις.* Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών Πάτρα, 2012.
45. L. Ge, and C. Han, Synthesis of MWNT s/g-C₃N₄ composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity. *Applied Catalysis B: Environmental.* vol. 117– 118, no 18, 2012, pp.1-398.
46. Κ. Δημάδης και Α.Κοκολάκης, Οργανομεταλλική - Καταλυτική Χημεία., Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Κρήτη, 2015.
47. J.R. Keefe, et. al. Excited-State Photochemistry in the Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-Sulfite System. *Journal of the American Chemical Society.* vol. 101, no 5, 1979, pp.968-978.
48. C.V.Krishnan, N. Sutin. Homogeneous Catalysis of the Photoreduction of Water by Visible Light. 2. Mediation by a Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-Cobalt(II). *J. Am. Chem. Soc.* vol. 103, no 8, 1981, pp. 2141-2142.
49. V. Caspar and T.Meyer, Photochemistry of Ru(bpy)₃²⁺. Solvent Effects. *American Chemical Society.* vol. 105, no 17, 1983, pp. 5583-5590.
50. T. Banerjee, F. Haase, G. Savasci, K. Gottschling, C.Ochsenfeld, B.V. Lotsch, Single Site Photocatalytic H₂ Evolution from Covalent Organic Frameworks with Molecular Cobaloxime Co-catalysts. *Journal of the American Chemical Society.* vol. 139, no 45, 2017, pp. 16228–16234.
51. C.Wang, S. Cao W.F. Fu. A stable dual-functional system of visible-light-driven Ni(II) reduction to a nickel nanoparticle catalyst and robust in situ hydrogen production. *Chem. Commun.* vol. 49, no 96, 2013, pp. 11251.

52. P. Maruthamuthu, M. Ashokkumar, K. Gurunathan, M.V. Subramanian C. Sastri, Hydrogen evolution from water with visible radiation in presence of Cu(II)/WO₃ and electron relay. *Int. J. Hydrogen Energy*. vol. 14, no 8, 1989, pp. 525-528.
53. E.D. Cline, S.E. Adamson, S. Bernhard, Homogeneous Catalytic System for Photoinduced Hydrogen Production Utilizing Iridium and Rhodium Complexes. vol. 47, no 22, 2008, pp. 10378-10388.
54. E. Amouyal, Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. vol. 38, no 1-4, 1995, pp. 249-276.
55. Δ. Κατάκης et. al., *Ανόργανη Χημεία Β: Ταστοιχεία*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, 2002 pp.38.
56. M. Wang, Y. Na, M. Gorlovb, L. Sun, Light-driven hydrogen production catalysed by transition metal complexes in homogeneous systems. *Dalton Transactions*. vol 33, 2009, pp.13004-13021.
57. P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst. *Journal of American Chemical Society*. vol. 130, no 38, 2008, pp. 12576–12577.
58. K. Sakai, H. Ozawa, Homogeneous catalysis of platinum(II) complexes in photochemical hydrogen production from water. *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 251, no 21-24, 2007, pp. 2753-2766.
59. S. Losse, J.G. Vos, S. Rau, Catalytic hydrogen production at cobalt centres. *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 254, no 21-22, 2010, pp. 2492–2504.
60. B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, Photocatalytic H₂ Production from Water with Rhenium and Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.*, vol. 50, no 8, 2011, pp. 3404–3412.
61. S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, Photocatalytic Production of Hydrogen by Disproportionation of One-Electron-Reduced Rhodium and Iridium–Ruthenium Complexes in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol 50, no 3, 2011, pp. 728 –731.
62. P. Du, R. Eisenberg, Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges. *Energy Environ. Sci.* vol. 5, no 3, 2012, pp. 6012.

63. E. Λύρης Photocatalytic oxidation of water.: synthesis and study of new photocatalysts - catalysts. Αθήνα: 1998.
64. C.A.Mitsopoulou, Synthesis of dithiolenes complexes of tungsten and molybdenum and study of photocatalytic and catalytic action of the complexes tris [1:(4-methoxydphenylo)-2-phenylo-1,2-ethylenodithiolen-s, s'] tungsten. Αθήνα, 1990.
65. A. Zarkadoulas, E. Koutsourikαi C.A., Mitsopoulou, A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 256, no 21-22, 2012, pp. 2424– 2434.
66. E. Koutsouri, A. Zarkadoulas, C. Kefalidi, C. Papatriantafyllopoulou and C.A. Mitsopoulou, Establishing Structure–Activity Relationships in Photocatalytic Systems by Using Nickel Bis(dithiolene) Complexes as Proton Reduction Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* vol. 2019, no 46, pp. 4908-4919
67. A., Das, Z. Han, W. Brennessel, P.L., Holland and R., Eisenberg Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen production from Water. *ACS Catalysis.*, vol. 5, 2015, pp. 1397-1406.
68. C.A. Mitsopoulou Identifying of charge-transfer transitions and reactive centers in M(diimine)(dithiolate) complexes by DFT techniques. *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 254, no 13-14, 2010, pp. 1448–1456.
69. T.S. Teets and D.G. Nocera Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*. vol. 16, no 3, 2013, pp. 561-575.
70. Z. Han, W.R. McNamara, M.S. Eum., P.L. Holland R. Eisenberg, A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 51, no 7, 2012, pp. 1667–1670.
71. H. Rao, H.Q. Yu, J. Zheng Y. Bonin, T. Fan and H.W. Hou Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from nickel quinolinethiolate complexes under visible light irradiation. *J. Power Sources*. vol. 324, 2016, pp. 253–260.
72. K.C. Skyrianou, C.P. Raptopoulou and V. Psycharis. Structure, cyclic voltammetry and DNA-binding properties of the bis(pyridine)bis(sparfloxacinato)nickel(II) complex. *Polyhedron*. vol. 28, 2009, pp. 83-94.
73. A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C. Kefalidi and C.A. Mitsopoulou, Rhenium complexes in homogenous hydrogen evolution. *Coordination chemistry reviews*. vol. 304, 2015, pp. 55-72.

74. A. Vogler, H. Kunkely, J. Hlavatch and A..Merzl, Mixed ligand 1,2-diimine thylene 1-2-dithiolate complexes of nickel, palladium and platinum. *Inorganic chemistry*. vol. 23, 1984,pp. 506-509.
75. A.Z. Haddad, S.P. Cronin, M. Mashuta and C.A. Grapperhaus. Metal assisted Ligand Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution upon Reduction of a Bis(thiosemic or carbazonato) Cu (II) complex . *Inorg Chem* . vol. 56, no18, 2017, pp.11254-11265.
76. C.Kefalidi, E. Koutsouri, L. Marchiò, A. Zarkadoulas,S. Efstathiadou. Synthesis, characterization and crystal structure of rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes coupled with their efficiency in producing hydrogen in a catalytic system. *Polyhedron*. vol. 110, 2016, pp 157-164.
77. R.Sjöback, J. Nygren, and M. Kubista, Absorption and fluorescence properties of fluorescein. . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. vol. 51,no 6, 1995 ,pp.L7-L21.
78. A.Ravve, Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers. Consultant Niles USA, 2006.
79. Energy.U.S. department of Office of Efficiency and Renewable Energy.