



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Διθειολενικών
Σύμπλοκων Νικέλιου(II) και Εφαρμογή τους στη
Φωτοκαταλυτική και Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή
Υδρογόνου

ΚΟΥΤΣΟΥΡΟΥΜΠΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ
ΜΑΙΟΣ 2021

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΘΕΙΟΛΕΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II)
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

**ΚΟΥΤΣΟΥΡΟΥΜΠΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

A.M.: 191805

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια

Ι. Παπαευσταθίου, Καθηγητής

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

17 Μαΐου 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΘΕΙΟΛΕΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II) ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η παρούσα εργασία διενεργήθηκε στα πλαίσια εκπόνησης ερευνητικής διπλωματικής εργασίας στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Στόχος της είναι η μελέτη φωτοκαταλυτικών συστημάτων παραγωγής υδρογόνου με ομογενή φωτοκάταλυση χρησιμοποιώντας τις φασματοσκοπικές μεθόδους UV-Vis, IR, NMR όπως και κυκλική βολταμετρία. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας έγιναν δοκιμές για ανίχνευση H₂ σε συστήματα όπου η χρωστική φλουορεσκεΐνη ή το σύμπλοκο [Ru(bpy)₃Cl₂] χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοευαίσθητοποιητές (PS), σύμπλοκα Νικελίου ως καταλύτες (Cat.), η τριαιθανολαμίνη (TEOA) ή ρυθμιστικό διάλυμα ασκορβικού οξέος/ασκορβικού νατρίου ως δότες ηλεκτρονίων (D), και τέλος, ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν το διμεθυλοφουράνιο (DMF) και το νερό (DMF:H₂O). Για την ανίχνευση του H₂ χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Τέλος, εξετάστηκε και η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου των καταλυτών.

Θεματική περιοχή: Ανόργανη Χημεία, Φωτοχημεία, Φωτοκάταλυση,
Ηλεκτροκάταλυση

Λέξεις – κλειδιά: Υδρογόνο, Διθειολενικά Σύμπλοκα, Νικέλιο, Φωτοκάταλυση,
Ηλεκτροκάταλυση

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF DITHIOLENE NICKEL (II) COMPLEXES AND THEIR APPLICATION IN PHOTOCATALYTIC AND ELECTROCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

This work was conducted within the postgraduate thesis, at the Inorganic Laboratory of the Chemistry Department, UoA. The goal of this thesis is the study of systems for hydrogen production in homogeneous catalysis, as also the study of the systems using UV-Vis, IR and NMR spectroscopy and cyclic voltammetry. An effort was conducted to detect hydrogen in systems composed of fluorescein or $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2]$ used as a photosensitizers (PS), nickel complexes as catalysts (Cat.), triethanolamine (TEOA) or a ascorbic acid/ sodium ascorbate buffer solution as electron donor (ED) and dimethylfurane (DMF) plus water (DMF:H₂O) as solvents. For hydrogen detection we used a gas chromatographer (GC) equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Moreover, the complexes' electrocatalytical hydrogen production was studied.

Subject area: Inorganic chemistry, Photochemistry, Photocatalysis, Electrocatalysis

Keywords: Hydrogen, Dithiolene complexes, Nickel, Photocatalysis, Electrocatalysis

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη καθηγήτρια μου Χ.Α. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια Ανόργανης Χημείας, για την ανάθεση του θέματος της ερευνητικής εργασίας, την επιστημονική καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και τη πολύτιμη υποστήριξη και ενθάρρυνση σε όλα τα φοιτητικά μου χρόνια.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστήριο Ανόργανης Χημείας για τη φιλοξενία, το ακαδημαϊκό προσωπικό του τομέα, τους καθηγητές μου και τα μέλη που συμμετείχαν στη τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Αθανάσιο Ζαρκαδούλα και Δρ. Ευγενία Κουτσούρη και την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου, συγκεκριμένα τον υποψήφιο διδάκτωρ Φώτη Καμάτσο για τη συνεχή και πρόθυμη καθοδήγηση, όπως και τους υποψήφιους διδάκτορες Γιώργο Ιωαννίδη, Ευτυχία Λιώλη, Σοφία Μπάλου, Μαρία Δρόσου και Μάρω Κουρμούση για τη βοήθεια, συμπαράσταση και τις γνώσεις που μου παρείχαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για τη στήριξη κατά την διάρκεια των σπουδών μου τη συμπαράσταση στο να εκπληρώσω τους στόχους μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	14
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	16
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	20
1.1 Γενικά στοιχεία για το Υδρογόνο.....	20
1.2 Γενικές εφαρμογές του Υδρογόνου.....	21
1.3 Το Υδρογόνο ως καύσιμο.....	22
1.3.1. Οικονομία Υδρογόνου- Πλεονεκτήματα.....	24
1.3.2. Κυψέλες καυσίμου (FuelCells).....	26
1.3.3. Προβλήματα στην υλοποίηση μιας οικονομίας υδρογόνου.....	27
1.3.4 Το Ευρωπαϊκό Green Deal.....	29
1.4 Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου.....	31
1.4.1. Παραγωγή από τα ορυκτά καύσιμα.....	31
1.4.2. Παραγωγή από τη βιομάζα.....	32
1.4.3. Παραγωγή από το νερό.....	33
1.5 Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	41
2.1 Τι είναι η Φωτοκατάλυση.....	41
2.2 Ομογενής Φωτοκατάλυση.....	41
2.3 Γενικά σχήματα παραγωγής υδρογόνου.....	42
2.4 Φωτοευαισθητοποιητές.....	45
2.5 Δότες ηλεκτρονίων.....	49
2.6 Ομογενείς Καταλύτες.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	53
3.1 Γενικά στοιχεία για το Νικέλιο.....	53
3.2 Φωτοκαταλύτες. Γιατί Νικέλιο;.....	55
3.3 Χαρακτηριστικά διθειολενικών υποκαταστατών.....	56
3.4 Ομολυπτικά διθειολενικά σύμπλοκα του Νικελίου.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	73
4.1 Όργανα.....	73

4.2 Αντιδραστήρια.....	73
4.3 Περιγραφή μεθόδων.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	75
5.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη.....	75
5.2. Σύμπλεξη με το νικέλιο.....	75
5.3.Χαρακτηρισμός του Συμπλόκου 1.....	76
5.4.Συστήματα Κρυστάλλωσης.....	80
5.5 Φασματοσκοπική μελέτη σταθερότητας του συμπλόκου.....	81
5.6 Δοκιμή διαφορετικής συνθετικής πορείας για το σύμπλοκο 1.....	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	83
6.1 Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης καταλύτη.....	85
6.2 Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης φωτοευαίσθητοποιητή.....	88
6.3 Τελικά πειράματα και συμπεράσματα.....	94
6.4 Φασματοσκοπική μελέτη συστήματος φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.....	96
6.5 Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του συμπλόκου 1.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	102
7.1. Σύνθεση υποκαταστάτη.....	102
7.2 Σύμπλεξη με το Νικέλιο.....	102
7.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου 2.....	103
7.4. Φασματοσκοπική μελέτη της σταθερότητάς του σύμπλοκου 2.....	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	105
8.1 Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης καταλύτη.....	105
8.2 Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης φωτοευαίσθητοποιητή.....	111
8.3 Τελικά πειράματα και συμπεράσματα.....	111
8.4. Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.....	113
8.5 Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.....	115
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	115
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ- ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ- ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	118

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	120
-------------------	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Το Υδρογόνο (Hydrogen) στο περιοδικό πίνακα[].....	20
Εικόνα 2 Βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber- Bosch [5]	22
Εικόνα 3 Παρουσίαση της οικονομίας υδρογόνου από το κράτος της Ιαπωνίας στο EXPO 2017, Καζακιστάν- Φωτογραφία προσωπικού αρχείου	24
Εικόνα 4 TOYOTA mirai- FCEV. Τιμή εμπορίου στη Γερμανία (Αύγουστος 2020): 60,000 ευρώ	26
Εικόνα 5 Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου, αποτελούμενη από μεμβράνη διαπερατή στα πρωτόνια[]	26
Εικόνα 6 Σταθμός γεμίματος υδρογόνου στη Καλιφόρνια.....	29
Εικόνα 7 Αριστερά: Ενεργειακοί φορείς για το 2018. Δεξιά: Αντίστοιχος στόχος για το 2050.	30
Εικόνα 8 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό[11]	31
Εικόνα 9 Αντιδράσεις της water-gas shift reaction[11].....	32
Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοσύνθεσης, με τα PSII, PSI, την αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων και το κέντρο παραγωγής οξυγόνου (OEC). SED= θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, SEA= θυσιαζόμενος δέκτης ηλεκτρονίων.[29].....	35
Εικόνα 11 Γενική σχηματική αναπαράσταση της τεχνητής φωτοσύνθεσης, με P=σημείο απορρόφησης φωτός, WOC= καταλυτής οξειδωσης νερού, SED= θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, HEC= καταλύτης παραγωγής υδρογόνου, CRC=καταλύτης αναγωγής CO ₂ , SEA=θυσ. δέκτης ηλεκτρονίων[29].....	35
Εικόνα 12 Φωτογραφία του τεχνητού φύλλου του Nocera.....	36
Εικόνα 13 Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου[]	37
Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση της αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια[33]	39
Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς φωτοκατάλυσης[]	42
Εικόνα 16 Κυκλικοί μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής παραγωγής H ₂ σε σύστημα PS/R/cat/D. (a) Οξειδωτικής αποδιέγερσης (b) Αναγωγικής αποδιέγερσης[9]	44
Εικόνα 17 Μηχανισμός οξειδωτικής και αναγωγικής αποδιέγερσης σε σύστημα τριών συστατικών[38].....	45
Εικόνα 18 Φάσμα απορρόφησης (συνεχής γραμμή) και εκπομπής (διακεκομμένη) του [Ru(bpy) ₃] ²⁺ σε ακετονιτρίλιο και θερμοκρασία δωματίου[49]	46
Εικόνα 19 Αριστερά: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων για το [Ru(bpy) ₃] ²⁺ . Απεικονίζεται μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση (¹ GS) σε (¹ MLCT) και διαεσωτερική μετατροπή σε (³ MLCT). k _{isc} = σταθερά ταχύτητας για τη διαεσωτερική μετατροπή ή αλλιώς ενδοσυστημική διάσχιση, k _r = σταθερά καταστροφής της ένωσης με εκπομπή ακτινοβολίας, k _{nr} =σταθερά καταστροφής χωρίς εκπομπή, k _{rxn} =σταθερά αντίδρασης[49] Δεξιά: Επεξηγηματικό διάγραμμα Jablonski	47
Εικόνα 20 Διανιονική μορφή της φλουορεσκεΐνης	48
Εικόνα 21 Φάσμα απορρόφησης της φλουορεσκεΐνης σε pH>8[].....	48
Εικόνα 22 Δομή της τριαιθανολαμίνης.....	49
Εικόνα 23 Μηχανισμός καταστροφής της τριαιθανολαμίνης[55]	51
Εικόνα 24 Το νικέλιο (Nickel) στον περιοδικό πίνακα[]	53
Εικόνα 25 Πλάκες Νικελίου ^(φωτ. εμπορικής αλυσίδας)	54

Εικόνα 26 Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου στο ενεργό κέντρο της [Ni- Fe] υδρογενάσης[]	55
Εικόνα 27 Παράδειγμα διθειολενικού συμπλόκου	56
Εικόνα 28 Ανιοντικές μορφές διθειολενίων[]	57
Εικόνα 29Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου (C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH ₆ σε ακετονιτρίλιο[74].....	60
Εικόνα 30: Σύμπλοκο 2 με το μεθυλιωμένο παράγωγο του bdt.....	60
Εικόνα 31Διθειολενικό σύμπλοκο 3	61
Εικόνα 32Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου 2(C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH ₆ σε ακετονιτρίλιο[74].....	61
Εικόνα 33Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου 3(C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο Πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH ₆ σε ακετονιτρίλιο[74].....	62
Εικόνα 34Σύμπλοκα που μελετήθηκαν από τους Koutsouri et. al[75].....	62
Εικόνα 35Παραγωγή υδρογόνου με τους διαφορετικούς καταλύτες. [cat]=6.4μM, [PS]=0.5mM, [TEOA]=1M, [AcOH]= 0.1M υπο ακτινοβόληση 5 ωρών[75]	63
Εικόνα 36Υπολογισμένα με τη μέθοδο DFT ενδιάμεσα του προτεινόμενου μηχανισμού για το σύμπλοκο 1[68].....	65
Εικόνα 37Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, όπου δότης TEA (10% v/v), PS παράγωγο εοσύνης (0.4mM), καταλύτης νικελίου ή κοβαλτίου (0.1mM), βέλτιστο pH= 10, διαλύτες ακετονιτρίλιο/ νερό 1:1. (i) Αναγωγική αποδιέγερση, (ii) Υπερμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου και (iii)Καταλυτική αναγωγή πρωτονίου.....	66
Εικόνα 38 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με το παραπάνω σύστημα σε διάφορα pH.....	66
Εικόνα 39Αλκυλιωμένοδιθειολενικό σύμπλοκο του νικελίου	67
Εικόνα 40Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου του παραπάνω συστήματος.....	67
Εικόνα 41 Αλκυλιωμένο διθειολενικό σύμπλοκο 1	68
Εικόνα 42 Κυκλικό βολταμογράφημα του 1 σε πολλά scan rates και διαλύτη DMF με TBAPH ₆ ως ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο Πλατίνας.....	68
Εικόνα 43 Κυκλικό βολταμογράφημα του 1 παρουσία αυξανόμενων ισοδύναμων TFA	69
Εικόνα 44 Προτεινόμενος μηχανισμός για το σύμπλοκο 1.....	70
Εικόνα 45 Δομές θειολικών καταλυτών νικελίου[72]	70
Εικόνα 46Μοριακή δομή συμπλόκου 1	75
Εικόνα 47UV-Vis φάσμα του συμπλόκου 1 σε διαφορετικούς διαλύτες. Συγκέντρωση 2mg/10mL(C=5.5*10 ⁻⁴ M)πλην εξαιρέσεων.....	77
Εικόνα 48UV-VIS φάσμα του συμπλόκου παραπροϊόντος σε διαφορετικούς διαλύτες. Συγκέντρωση 2mg/10mL.....	77

Εικόνα 49Φάσμα IR του συμπλόκου 1 (κόκκινο) και του χακί παραπροϊόντος (μαύρο)	78
Εικόνα 50Φάσμα ¹ H- NMR του συμπλόκου 1	79
Εικόνα 51: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1 στο σκοτάδι και σε διαλύτη DMFκαι συγκέντρωση 10 ⁻⁴ M κατά το πέρασ 27h	81
Εικόνα 52Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1 σε διαλύτη DMF υπό ακτινοβολία και συγκέντρωση 10 ⁻⁴ M κατά το πέρασ 27h	82
Εικόνα 53: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	85
Εικόνα 54: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁵ M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	86
Εικόνα 55: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	87
Εικόνα 56: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2, pH=10,55	88
Εικόνα 57.Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5MDMF: H ₂ O 1:2 pH=10,55	89
Εικόνα 58.Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 2mM σε υδατικό διάλυμα TEOA 0,5M, DMF: H ₂ O 1:2, pH=10,55	90
Εικόνα 59Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις συμπλόκου 1	91
Εικόνα 60Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις PS	92
Εικόνα 61Σύγκριση απόδοσης σε TON /24h για 1=0,1M, 2=0,5 και 3=1M TEOA	93
Εικόνα 62Σύγκριση αποτελεσμάτων για 1= H ₂ O/DMF 1:1, 2=H ₂ O/DMF2:1, 3= H ₂ O/DMF4:1	93
Εικόνα 63Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος Cat 10 ⁻⁴ , φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA 0,5M και H ₂ O:DMF 4:1 ως διαλύτης, στο σκοτάδι	95
Εικόνα 64Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος Cat 10 ⁻⁴ , φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA 0,5M και αναλογία διαλυτών H ₂ O:DMF4:1, υπό ακτινοβολία	96
Εικόνα 65CV του συμπλόκου 1 σε συγκέντρωση 10 ⁻³ M σε DMFκαι TBAPF ₆ 0,1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc ⁺	97
Εικόνα 66Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου 1 σε DMF, συγκέντρωση 0,3M και TBAPF ₆ 0,1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc ⁺	98
Εικόνα 67Κυκλικές βολταμετρικές αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης με το παραπάνω σύστημα	98
Εικόνα 68Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου σε συγκέντρωση 10 ⁻⁴ με προσθήκη ποσοτήτων TFA	99
Εικόνα 69 Μοριακή δομή συμπλόκου 2	100
Εικόνα 70Φάσμα H-NMR του συμπλόκου 2	101
Εικόνα 71Φασματοσκοπική μελέτη UV-Vis του συμπλόκου 2 σε συγκέντρωση 10 ⁻⁴ και διαλύτη DMF	102
Εικόνα 72Cat. 10 ⁻⁴ M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M:DMF 2:1	105

Εικόνα 73: Cat. 10^{-5} M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M:DMF 2:1	106
Εικόνα 74: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10^{-6} M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1	107
Εικόνα 75 Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις συμπλοκου 1	108
Εικόνα 76 Σύγκριση απόδοσης σε TON /24h για 1: pH=4, 2: pH=2 και 3: pH=6	109
Εικόνα 77 Σύγκριση αποτελεσμάτων για 1: C=0,1M, 2: C=0.05M 1:2, 3: C=0.2M ρυθμιστικού διαλύματος.....	109
Εικόνα 78 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος [Cat] 0.75×10^{-5} M, [PS] 10^{-4} M, ρυθμιστικού διαλύματος [0.1M] και αναλογία διαλυτών νερό: DMF 2:1, στο σκοτάδι	111
Εικόνα 79 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος [Cat] 0.75×10^{-5} M, [PS] 10^{-4} M, ρυθμιστικού διαλύματος [0.1M] και αναλογία διαλυτών νερό: DMF 2:1, υπό ακτινοβολία.....	112
Εικόνα 80 CV του συμπλόκου 2 σε συγκέντρωση 10^{-3} M σε DMF και TBAPF ₆ 0.1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc+	113
Εικόνα 81 Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου 2 σε DMF, συγκέντρωση 0,3M και TBAPF ₆ 0,1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc+	114
Εικόνα 82 Κυκλικές βολταμετρικές αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης με το παραπάνω σύστημα	114
Εικόνα 83 Προκύπτων φάσμα πειράματος ογκομέτρησης με TFA.....	115

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Υδρογόνου[,]	20
Πίνακας 2 Συνολική αντίδραση του στοιχείου και ημιαντιδράσεις	27
Πίνακας 3 Εκτιμήσεις εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα με ή χωρίς CCS. (Αναλογία=μάζα Άνθρακα/μάζα παραγόμενου Υδρογόνου).....	32
Πίνακας 4 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Νικελίου[3,]	53
Πίνακας 5: Αποτελέσματα Bulk ηλεκτρόλυσης σε DMF στα -1.67V vs Fc, [cat]=1mM, [TFA]=50mM, ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, και το υδρογόνο ποσοτικοποιήθηκε με GC	64
Πίνακας 6 Συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκου 1.....	80
Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης για το σύμπλοκο 1	84
Πίνακας 8: Αποτελέσματα 1 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	85
Πίνακας 9: Αποτελέσματα 1 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	87
Πίνακας 10: Αποτελέσματα 2 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	88
Πίνακας 11: Αποτελέσματα 3 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2	89
Πίνακας 12: Αποτελέσματα 4 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁴ M, φλουορεσκεΐνη 2mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H ₂ O 1:2 , pH=10,55.....	90
Πίνακας 13 Σύγκριση αποδόσεων στις 24h.....	91
Πίνακας 14 Σύγκριση αποδόσεων στις 24h.....	92
Πίνακας 15 Μελέτη καλύτερων συστημάτων και πειράματος δηλητηρίασης του καταλύτη με υδράργυρο.....	94
Πίνακας 16 Μη αποδοτικό σύστημα για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου στο σύμπλοκο 2	103
Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης για το σύμπλοκο 2.....	104
Πίνακας 18: Αποτελέσματα 1 ^{ου} πειράματος- Cat 10 ⁻⁴ M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1	105
Πίνακας 19: Αποτελέσματα 1 ^{ου} πειράματος- Cat. 10 ⁻⁶ M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1	107
Πίνακας 20 Σύγκριση αποτελεσμάτων στις 26h.....	108
Πίνακας 21 Μελέτη καλύτερων συστημάτων και δηλητηρίασης του καταλύτη με υδράργυρο	110
Πίνακας 22: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	117
Πίνακας 23: Συντημήσεις- Αρτικόλεξα- Ακρωνύμια.....	118

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο υλικός πολιτισμός και η τεχνολογία του σήμερα βασίζονται στα ορυκτά καύσιμα. Οι συνέπειες της μαζικής χρήσης των ορυκτών καυσίμων έχουν γίνει πλέον αισθητές με την εκτεταμένη ρύπανση σε έδαφος, νερό και αέρα. Μία βασική αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι η μαζική χρήση των μηχανών καύσης πετρελαίου και παράγωγων του, με τις οποίες απελευθερώνονται μεταξύ άλλων και αέρια του θερμοκηπίου. Ταυτόχρονα, τα παγκόσμια αποθέματα ορυκτών καυσίμων εξαντλούνται σταδιακά, ενώ ή ενεργειακές ανάγκες αυξάνονται κατακόρυφα σε συνάρτηση με την αύξηση του πληθυσμού.

Μια εξαιρετική λύση στο πρόβλημα θα μπορούσαν να αποτελέσουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική, που είναι φιλικές προς το περιβάλλον και μη εξαντλούμενες. Δεν είναι όμως εφικτό να αντικαταστήσουν πλήρως τα ορυκτά καύσιμα. Ιδιαίτερα, είναι δύσκολα εφαρμόσιμες στη περίπτωση των μεταφορών (π.χ. Cargo πλοία, αεροπλάνα), όπου είναι απαραίτητη η αποθήκευση της ενέργειας, όπως και σε τομείς της βαρέας- υψηλών θερμοκρασιών- βιομηχανίας (π.χ. χάλυβα, σιδήρου).

Το υδρογόνο, ως μία εξαιρετική αποθήκη ενέργειας, θα μπορούσε να αντικαταστήσει τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, σε εφαρμογές που οι υπόλοιπες λύσεις δεν είναι πρακτικές. Το μοναδικό καυσαέριο που παράγει όταν καταναλώνεται στις κυψέλες καυσίμου είναι το νερό, καθιστώντας τη καύση του «καθαρή». Οι υποστηρικτές του υδρογόνου φαντάζονται μια κοινωνία όπου το υδρογόνο θα έχει και αυτό ένα ρόλο στην αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Με τα σημερινά δεδομένα όμως το υδρογόνο δεν είναι ακόμη «πράσινη» τεχνολογία, ούτε πλήρως ανταγωνιστική λύση. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν έχει βρεθεί ακόμη μια εύκολα εφαρμόσιμη λύση για τη καθαρή παραγωγή του, ιδανικά από το νερό. Επίσης, η αποθήκευσή του είναι δύσκολη, ενεργειακά δαπανηρή και μη πρακτική.

Η σημερινή έρευνα έχει στραφεί στο να δώσει λύση στα προβλήματα αξιοποίησης του υδρογόνου, ώστε μελλοντικά να αποτελέσει ένα επιπλέον «εργαλείο» υπέρ μας, στην προσπάθεια για μια ολική στροφή προς ανανεώσιμη ενέργεια, μαζί με τις μπαταρίες, τα καύσιμα, την ηλιακή και την αιολική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Υδρογόνο

1.1 Γενικά στοιχεία για το Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 1 και σύμβολο H. Είναι το ελαφρύτερο στοιχείο, με ατομική μάζα 1,00794 amu και τοποθετείται πρώτο στο περιοδικό πίνακα. Το Υδρογόνο- 1 είναι το αφθονότερο στοιχείο στο σύμπαν, με συνολική αφθονία 75% της βαρυονικής μάζας.

1
H
Hydrogen
1.00794

Εικόνα 1 Το Υδρογόνο (Hydrogen) στο περιοδικό πίνακα[1]

Πίνακας 1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Υδρογόνου[2,3]

Ατομικός αριθμός	1	Αλλοτροπικές μορφές	H ₂
Ομάδα	1	Σημείο τήξης, K	13,99
Περίοδος	1	Σημείο βρασμού, K	20,271
Ηλεκτρονιακή δομή	1s ²	Πυκνότητα, g cm ⁻³	0,000082
Ατομική μάζα, amu	1,00794	Ισότοπα	¹ H, ² H, ³ H
Ατομική ακτίνα (μη δεσμική), Å	1,10	Ομοιοπολική ακτίνα (μήκος δεσμού), Å	0,32
Ηλεκτρονιακή συγγένεια, kJmol ⁻¹	72,769	Ηλεκτραρνητικότητα, (κλίμακα Pauling)	2,20
Ενέργεια ιοντισμού (1 ^η), kJmol ⁻¹	1312,05	Οξειδωτικές Καταστάσεις	+1, -1

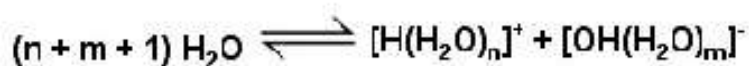
Στις αρχές του 16^{ου} αιώνα, ο αλχημιστής Paracelsus παρατήρησε ότι οι φυσαλίδες που παράγονται όταν έριχνε ρινίσματα σιδήρου σε θειικό οξύ ήταν εύφλεκτες. Την ίδια παρατήρηση έκανε και ο Robert Boyle το 1671. Αυτός όμως που συνειδητοποίησε ότι το αέριο που παράγεται ήταν ένα άγνωστο μέχρι τότε στοιχείο, ήταν ο Henry Cavendish (1766). Αργότερα έδειξε πως με τη καύση του υδρογόνου παράγεται νερό, με αποτέλεσμα να αποδείξει λανθασμένη τη μέχρι τότε αντίληψη ότι το νερό είναι στοιχείο. Το στοιχείο ονομάστηκε υδρογόνο, που σημαίνει «Αυτό που σχηματίζει νερό», από τον Antoine Lavoisier.[2]

Σε φυσιολογικές συνθήκες (STP), δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, το μοριακό υδρογόνο είναι ένα διατομικό αέριο που είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, πρακτικά αδιάλυτο στο νερό και μη τοξικό. Δεν θεωρείται ιδιαίτερα δραστικό στοιχείο σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της μεγάλης ενέργειας διάσπασης του δεσμού H-H (ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση). Σε συγκεκριμένο εύρος αναλογιών οξυγόνου: υδρογόνου είναι πολύ εύλεκτο και αντιδρά εκρηκτικά. Κατά την καύση του με το οξυγόνο σχηματίζει νερό, σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



Το υδρογόνο σχηματίζει περισσότερες ενώσεις από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Αντιδρά με μέταλλα και αμέταλλα σχηματίζοντας ενώσεις ομοιοπολικού χαρακτήρα, όπως για παράδειγμα οι οργανικές ενώσεις που απαρτίζουν την έμβια και άβια ύλη, ή και ιοντικού χαρακτήρα, με μέταλλα ως ανιόν υδριδίου (H⁻). Στη Γη συναντάται σχεδόν αποκλειστικά σε ενώσεις.[4]

Μια σημαντική πτυχή της χημείας του αφορά τα πρωτικά οξέα και τα υδατικά διαλύματα του κατιόντος υδρογόνου H⁺. Στη πραγματικότητα το υδρογονοκατιόν στο νερό είναι πάντα επιδιαλυτωμένο, για παράδειγμα το οξόνιο (H₃O⁺), όπως φαίνεται στη παρακάτω ισορροπία αυτοϊοντισμού του νερού:

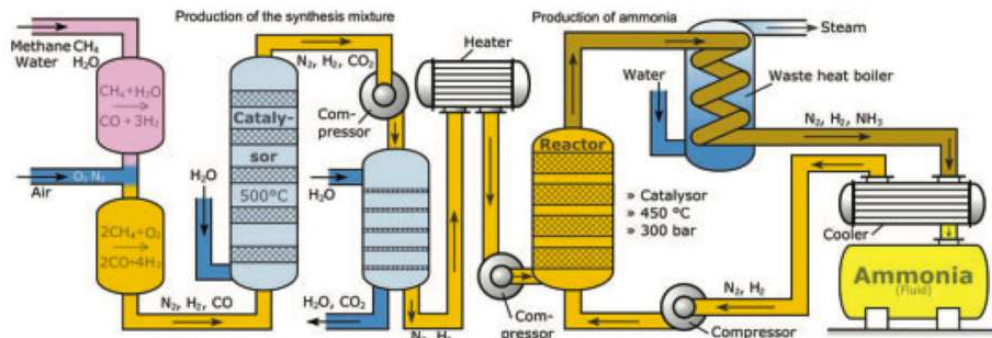


Η έκταση του αυτοϊοντισμού του νερού είναι μικρή, όπως φαίνεται από τη μικρή τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K_{298K}=55,56).[4]

1.2 Γενικές εφαρμογές του Υδρογόνου[2,5]

Το υδρογόνο σήμερα έχει ευρεία ποικιλία εφαρμογών στη βιομηχανία, όπως:

- Βιομηχανική παραγωγή της αμμωνίας, με τη Μέθοδο Haber-Bosch, η οποία σε πρώτο στάδιο παράγει υδρογόνο και άζωτο και τα συνδυάζει έπειτα για να παράγει αμμωνία, χρήσιμη μεταξύ άλλων στη παραγωγή λιπασμάτων.



Εικόνα 2Βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber- Bosch [5]

- Βιομηχανική παραγωγή χημικών, όπως π.χ. κυκλοεξανίου και μεθανόλης, που χρησιμοποιούνται στη παραγωγή πλαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων.
- Στις βιομηχανίες ηλεκτρονικών, γυαλιού, και μεταλλουργίας μια κύρια χρήση του είναι ως αδρανές αέριο για δημιουργία προστατευτικής ατμόσφαιρας.
- Στη βιομηχανία τροφίμων, πολύ μεγάλες ποσότητες υδρογόνου αξιοποιούνται για την υδρογόνωση των ακόρεστων λιπών σε κορεσμένα, όπως στο παράδειγμα της μαργαρίνης.
- Στη πετρελαιοβιομηχανία, για την βελτιστοποίηση του πετρελαίου με αποθείωση του.

1.3 Το Υδρογόνο ως καύσιμο

Από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα (αρχή της βιομηχανικής επανάστασης) μέχρι και σήμερα, κύρια πηγή ενέργειας παγκοσμίως είναι τα ορυκτά καύσιμα. Η καύση κάρβουνου, παράγωγων του πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι εξαιρετικά αποδοτική ενεργειακά και εύκολα αξιοποιήσιμη. Το τίμημα όμως της εκτεταμένης χρήσης ορυκτών καυσίμων είναι πλέον φανερό σε παγκόσμιο επίπεδο, με φαινόμενα όπως οι σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής και της οξέωσης των ωκεανών, αλλά και τοπικά, με την όξινη βροχή και το φωτοχημικό νέφος των μεγαλουπόλεων. Σήμερα, παγκόσμιες συμφωνίες (Συμφωνία του Παρισιού, 2016), το European Green Deal (2020) και τοπικές νομοθεσίες λειτουργούν ως κίνητρα για να περιοριστούν οι επιβλαβείς για το κλίμα εκπομπές.

Το 84.3% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών για το 2020 καλύπτεται από τη αξιοποίηση ορυκτών καυσίμων.[6] Παράλληλα με την συνεχή αύξηση του πληθυσμού, εκτιμάται 50% αύξηση των ενεργειακών αναγκών μέχρι το 2050.[7] Την ίδια στιγμή, η τιμή των ορυκτών καυσίμων αυξάνεται ραγδαία από χρόνο σε χρόνο, λόγω της σταδιακής εξάντλησής τους.

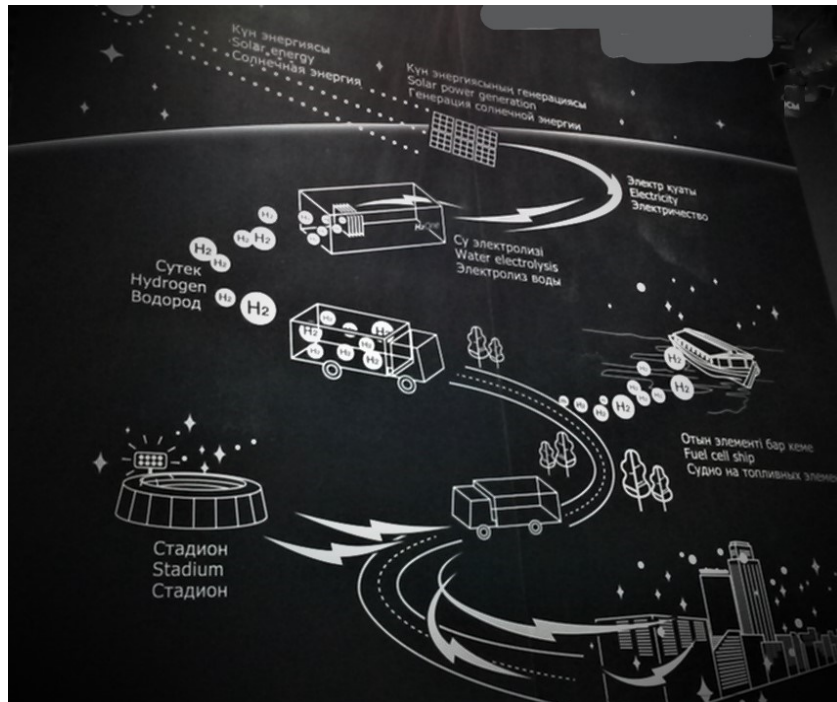
Η τωρινή λοιπόν ενεργειακή πολιτική, ως μη βιώσιμη, καθιστά αναγκαία τη στροφή προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τη κατανάλωση καυσίμων όλο και μικρότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα.[8] Η περιεκτικότητα σε άνθρακα (carbon footprint) είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις εκπομπές σε αέρια θερμοκηπίου μίας πηγής ενέργειας, κυρίως όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα. Αναφέρεται σε όλα τα στάδια, από την παραγωγή/εξαγωγή, τη μεταφορά μέχρι και τη χρήση του καυσίμου.

Το υδρογόνο είναι ένας υψηλής ποιότητας δευτερογενής ενεργειακός μεταφορέας, και όχι ένα πρωτογενές καύσιμο όπως είναι το πετρέλαιο και τα παράγωγά του. Δηλαδή, παράγεται από πρωτογενείς ενεργειακές πηγές (θερμική, ηλεκτρική ενέργεια κ.α.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας της ενέργειας που δόθηκε για την παραγωγή του, σαν μία μπαταρία. Αυτή την ενέργεια θα απελευθερώσει κατά την χρήση του ως καύσιμο.

Μια ιδιαίτερα υποσχόμενη λύση στο ενεργειακό πρόβλημα θα μπορούσε να αποτελέσει η αποθήκευση καθαρής ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως είναι η ηλιακή ενέργεια, στο υδρογόνο και η χρήση του ως καύσιμο. Η ιδέα αυτή αποτελεί μια από τις σημαντικότερες επιστημονικές και τεχνολογικές προκλήσεις των τελευταίων δεκαετιών. Κατά τη καύση του υδρογόνου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παράγεται νερό, σε αντίθεση με τα βλαπτικά για το περιβάλλον αέρια που παράγονται από τη καύση των ορυκτών καυσίμων, ιδιαίτερα η μαζική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα.

Το υδρογόνο, λόγω του μικρού του μεγέθους, έχει ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας ανά γραμμάριο 119000 J g^{-1} , που είναι πολύ μεγάλη. Συγκριτικά το αντίστοιχο μέγεθος για το πετρέλαιο είναι 40000 J g^{-1} . Δηλαδή, το υδρογόνο όταν καίγεται μπορεί να απελευθερώσει ενέργεια τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του πετρελαίου.[9]

1.3.1 Οικονομία Υδρογόνου- Πλεονεκτήματα



Εικόνα 3 Παρουσίαση της οικονομίας υδρογόνου από το κράτος της Ιαπωνίας στο EXPO 2017, Καζακιστάν- Φωτογραφία προσωπικού αρχείου

Η μελέτη του υδρογόνου ως καύσιμο επικεντρώνεται προς τη κατεύθυνση της επίλυσης του ενεργειακού προβλήματος με τη καθιέρωση μιας Οικονομίας Υδρογόνου. “Οικονομία Υδρογόνου”, αποκαλείται ένα διεθνές οικονομικό και κοινωνικό καθεστώς όπου το υδρογόνο θα διαδραματίζει τον καίριο ρόλο που σήμερα έχει το πετρέλαιο, ιδιαίτερα όσον αφορά τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τα μέσα μετακίνησης. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τη General Motors το 1970, αναφερόμενοι στις μετακινήσεις.[10]

Οι μετακινήσεις σήμερα ευθύνονται για το 25% της συνολικής κατανάλωσης και οι περισσότερες εκπομπές ρύπων οφείλονται στα οχήματα.[8] Το υδρογόνο καθιστά εξαιρετική εναλλακτική για τον τομέα των μετακινήσεων, καθώς:[11,12]

- Είναι καθαρό στη καύση του, όταν αυτή γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (για αποφυγή εκπομπής οξειδίων του αζώτου) και μελετώνται τρόποι να γίνει καθαρό και στη παραγωγή του.
- Είναι ελαφρύ και με τριπλάσια περιεκτικότητα σε ενέργεια από τη βενζίνη κατά βάρος. Με ένα γέμισμα, το αμάξι διανύει περισσότερα χιλιόμετρα από ένα

βενζινοκίνητο. Η εμπειρία γεμίσματος είναι παρόμοια με τα συμβατικά αυτοκίνητα.

- Μία σύγχρονος αλλά ενεργοβόρος μέθοδος παραγωγής του, η μέθοδος ηλεκτρόλυσης νερού, είναι απλή και απαιτεί μόνο περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας.
- Μπορεί να αποθηκευτεί σε δεξαμενές υπό πίεση και να μεταφερθεί, σε αντίθεση με άλλες απολύτως καθαρές πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια. Επίσης μελετώνται τρόποι αποθήκευσης, οι οποίοι να είναι ελαφρύτεροι από τις δεξαμενές. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε ένα όχημα γεμίζοντας το ντεπόζιτο είναι πολύ γρήγορη (3-5 λεπτά), προσομοιώνοντας την εμπειρία των συμβατικών αυτοκινήτων.
- Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση θεωρείται αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή ακόμα και με μαζική χρήση του.
- Έχει πολύ χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης. Το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να αναφλεγεί το υδρογόνο είναι λιγότερο από αυτό που απαιτείται για τη βενζίνη. Αυτό επιτρέπει στις μηχανές υδρογόνου να εξασφαλίσουν γρήγορη ανάφλεξη.
- Μηχανές εσωτερικής καύσης (Internal Combustion Engines, ICE) που κινούνται με συμπιεσμένο υδρογόνο είναι πιο αποδοτικές (25% απόδοση στη καύση) από τους κινητήρες βενζίνης (18-20%), αν και η τεχνολογία των κινητήρων εγκαταλείπεται χάρη στις ακόμη καλύτερες κυψέλες καυσίμου (60%)

Σήμερα ήδη κυκλοφορούν (είναι διαθέσιμα σε συγκεκριμένες αγορές) αυτοκίνητα που λειτουργούν με υδρογόνο και βασίζονται στη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου (fuel cells). Συχνά αποκαλούνται FCEV- Fuel Cell Electric Vehicle- Ηλεκτρικά αυτοκίνητα κυψέλης καυσίμου. Έχουν αποδειχθεί ασφαλή και παράγουν πολύ λίγο θόρυβο. Διαθέσιμα μοντέλα παράγονται από πολλές ιαπωνικές κατασκευαστικές εταιρίες όπως η TOYOTA, HYUNDAI, HONDA, ενώ πολλές επιπλέον εταιρίες έχουν πρότυπα μοντέλα σε ερευνητικό στάδιο. Συνολικά το 2011 είχαν κατασκευαστεί περισσότεροι από 70 μοντέλα. Το κόστος τους μειώνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια.[13]

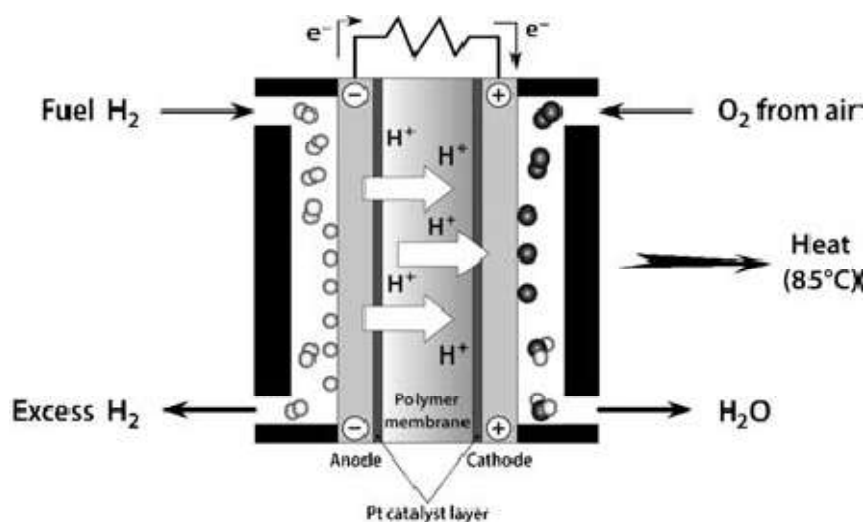
Η συνεισφορά και επένδυση της Ιαπωνίας[14] στην πιθανή υλοποίηση μιας τέτοιας οικονομίας, παρόλο που φαντάζει ακόμη μακρινή, είναι αρκετά σημαντική για να αναφερθεί στην ετήσια παγκόσμια ανάλυση για τις εκτιμώμενες ενεργειακές ανάγκες του μέλλοντος.[7] Η Ιαπωνία σχεδιάζει μια ολόκληρη πόλη που θα τροφοδοτείται ενεργειακά από υδρογόνο, το οποίο θα παράγεται με πράσινες μεθόδους σε κοντινό εργοστάσιο.[15] Ιδιαίτερα πρωτοπόρα είναι και η Γερμανία, όπου κυκλοφορούν

περισσότερα από 40 λεωφορεία υδρογόνου. ενώ πρόσφατα (Χειμώνας 2018) άρχισε να βρίσκεται σε κυκλοφορία το πρώτο Intercity τρένο που λειτουργεί αποκλειστικά με κυψέλες υδρογόνου και αποθηκεύει επιπλέον ενέργεια σε μπαταρίες λίθου, ενώ από αποδοτικής άποψης είναι ισάξιο με τα τρένα πετρελαίου.[16] Εκτός αυτού, στα σχέδια είναι μελλοντικά να παράγεται υδρογόνο σε ηλιόλουστες χώρες (π.χ. Ισπανία, Πορτογαλία) και να μεταφέρεται μετά σε πιο βόρειες χώρες.[17]



Εικόνα 4 TOYOTA mirai- FCEV. Τιμή εμπορίου στη Γερμανία (Αύγουστος 2020): 60,000 ευρώ

1.3.2 Κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells)

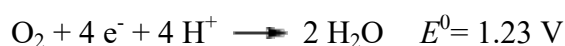
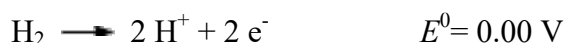


Εικόνα 5 Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου, αποτελούμενη από μεμβράνη διαπερατή στα πρωτόνια[18]

Στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες κυψέλες καυσίμου, το υδρογόνο που εισέρχεται στη κυψέλη ιοντίζεται στη άνοδο γραφίτη με τη βοήθεια ενός καταλύτη πλατίνας. Τα πρωτόνια μεταφέρονται στη κάθοδο γραφίτη διαμέσου μιας πολυμερικής μεμβράνης, συνήθως από υπερφθοροσουλφωνικό οξύ, διαπερατή

μόνο από αυτά, ενώ τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται λόγω εφαρμογής διαφοράς δυναμικού σε ένα εξωτερικό κύκλωμα (ηλεκτρική ενέργεια). Στη κάθοδο, τα πρωτόνια και ηλεκτρόνια συνδυάζονται και αντιδρούν με τη βοήθεια καταλύτη πλατίνας με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δίνοντας νερό ως καυσαέριο.[10]

Πίνακας 2 Συνολική αντίδραση του στοιχείου και ημιαντιδράσεις



Το θεωρητικό δυναμικό της κυψέλης θα έπρεπε να είναι 1.23V, όμως λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης, της μικρής ταχύτητας μεταφοράς μάζας και λόγω της αντίστασης και των θερμικών απωλειών, είναι μικρότερο.

Η τεχνολογία κυψελών καυσίμου χρησιμοποιείται στους πυραύλους και η NASA την αξιοποίησε για το διαστημικό λεωφορείο (Space shuttle). Το νερό που παρήγαγε ως παραπροϊόν ήταν πόσιμο και χρησιμοποιούταν από το πλήρωμα.[19] Επιπλέον, το 2020 η Microsoft δοκίμασε τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου επιτυχώς επί 48 ώρες για τη τροφοδοσία των κέντρων δεδομένων της, στα πλαίσια του στόχου να γίνει εταιρεία με μηδενικούς (ή και αρνητικούς) ρύπους άνθρακα μέχρι το 2030.[20]

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να λειτουργήσουν σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες και φτάνουν στη μισή ισχύ τους απευθείας, ενώ σε πλήρη ισχύ μέσα σε 3 λεπτά. Είναι ασφαλείς να χρησιμοποιηθούν και δεν χρειάζονται σημαντική συντήρηση.[12]

1.3.3 Προβλήματα στην υλοποίηση μιας οικονομίας υδρογόνου

Παρόλα τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου, σήμερα δεν είναι ακόμη διαδεδομένη η χρήση του. Η αξιοποίηση του προαπαιτεί τη λύση πολλών προβλημάτων, όπως:

1. Παραγωγή

Ενώ κατά τη καύση του το υδρογόνο δεν είναι ρυπογόνο, σήμερα δεν μπορεί να χαρακτηριστεί απολύτως “καθαρό”. Ο κύριος τρόπος παραγωγής του, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, είναι από το φυσικό αέριο, σε μια διαδικασία που εξαντλεί τους φυσικούς πόρους και ταυτόχρονα απελευθερώνει αέρια του θερμοκηπίου. Με αυτά τα δεδομένα, το αποτύπωμα άνθρακα (carbon footprint) ενός οχήματος κυψέλης

καυσίμου σήμερα δεν είναι ακόμη μηδενικό. Δεύτερος τρόπος παραγωγής προτείνεται η ηλεκτρόλυση του νερού- τρόπος που είναι όσο “καθαρός” όσο και το ρεύμα που χρησιμοποιείται. Ακόμη και αν χρησιμοποιηθούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για τη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, η μετατροπή του νερού σε υδρογόνο έχει μικρή απόδοση (40-60%). Συμφέρει περισσότερο να διοχετευτεί το ρεύμα με σχεδόν 100% απόδοση σε μια μπαταρία.[18] Ταυτόχρονα, η παραγωγή αυτή σήμερα καθιστά τη τιμή του αρκετά πιο υψηλή από αυτή του πετρελαίου ή της βενζίνης. Όμως, τα χιλιόμετρα που μπορεί να διανύσει το μεταφορικό μέσο κυψέλης υδρογόνου με ένα γέμισμα είναι ελαχίστως περισσότερα από αυτά ενός συμβατικού οχήματος.

Από οικονομικής απόψεως, με τα σημερινά δεδομένα το υδρογόνο δεν συμφέρει ούτε τον καταναλωτή, ούτε τον επενδυτή της κατασκευαστικής εταιρίας. Μελλοντικά, αν η ηλεκτρόλυση γίνει φθηνότερη από τη χρήση συμβατικών καυσίμων, και αξιοποιείται η ηλιακή ενέργεια, οι ενεργειακές αυτές απώλειες θα φαίνονται λιγότερο σημαντικές.[21] Εξάλλου το ηλιακό φως είναι άφθονο.

2. Αποθήκευση

Η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα είναι ενεργειακά δαπανηρή και μη πρακτική. Για την αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή, η πυκνότητα ενέργειας ανά λίτρο είναι εξαιρετική, αλλά απαιτούνται τεράστια ποσά ενέργειας και υλικά που κρατούν τη θερμοκρασία κάτω από τους -253°C . Για την αποθήκευση υπό αέρια μορφή απαιτούνται τεράστιες πιέσεις, όμως εφικτές. Οι περισσότεροι κατασκευαστές αυτοκινήτων FCEV χρησιμοποιούν 350 bar ενώ η TOYOTA 700 bar. Σε εφαρμογές στα αεροπλάνα, εξετάζονται πιέσεις μέχρι και 5000psi.[22] Το πρόβλημα εδώ είναι η πυκνότητα ενέργειας ανά λίτρο, η οποία είναι πολύ μικρότερη όταν το υδρογόνο είναι σε αέρια μορφή από αυτή των συμβατικών καυσίμων (όμως μεγαλύτερη των μπαταριών). Αποθήκευση σε μεταλλικά υδρίδια καθιστά βαρύ το μεταφορικό μέσο. Η επιστημονική κοινότητα μελετά λύσεις και νέα υλικά για να βρεθεί λύση στο πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου.[18]

3. Πρακτικότητα

Σε αντίθεση με τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, όπου μπορούν να φορτιστούν στο σπίτι του κατόχου, δεν υπάρχουν παγκοσμίως υποδομές σταθμών γεμίματος υδρογόνου. Το κόστος κατασκευής ενός τέτοιου δικτύου υπολογίζεται στα 3 εκατ. για το κάθε σταθμό (αν και πολλοί σημειώνουν εδώ ότι το αντίστοιχο κόστος αναβάθμισης το ηλεκτρικού δικτύου ώστε όλοι να φορτίζουν τα αυτοκίνητα στο σπίτι θα ήταν μεγαλύτερο). Σήμερα

εκτεταμένο δίκτυο υπάρχει μόνο στη Καλιφόρνια, όπου και κυκλοφορούν αυτοκίνητα κυψελών καυσίμου.[23]



Εικόνα 6 Σταθμός γεμίσματος υδρογόνου στη Καλιφόρνια

Εκτός αυτού, στη κοινή γνώμη επικρατεί η άποψη ότι το υδρογόνο είναι εξαιρετικά επικίνδυνο και ευάλωτο σε εκρήξεις, έπειτα από τη καταστροφή του αερόπλοιου Hindenburg, αν και η υπάρχει η θεωρία ότι δεν οφειλόταν η έκρηξη στο υδρογόνο αλλά σε κεραυνό, όπως και στη καύση των εξαρτημάτων του αερόπλοιου. Επίσης έχει πειραματικώς αποδειχθεί ότι όλο το υδρογόνο φεύγει γρήγορα προς τα πάνω και μια τέτοια φωτιά δεν θα ήταν όσο επικίνδυνη όσο της βενζίνης ή του φυσικού αερίου.[9,11]

Τέλος, η κυψέλη καυσίμου περιέχει ως καταλύτη λευκόχρυσο (Pt), που είναι ευγενές μέταλλο και αρκετά ακριβό. Σήμερα ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται στους καταλύτες αυτοκίνητων, αλλά σε αρκετά μικρότερη ποσότητα από αυτή που απαιτούν οι κυψέλες καυσίμων.[18]

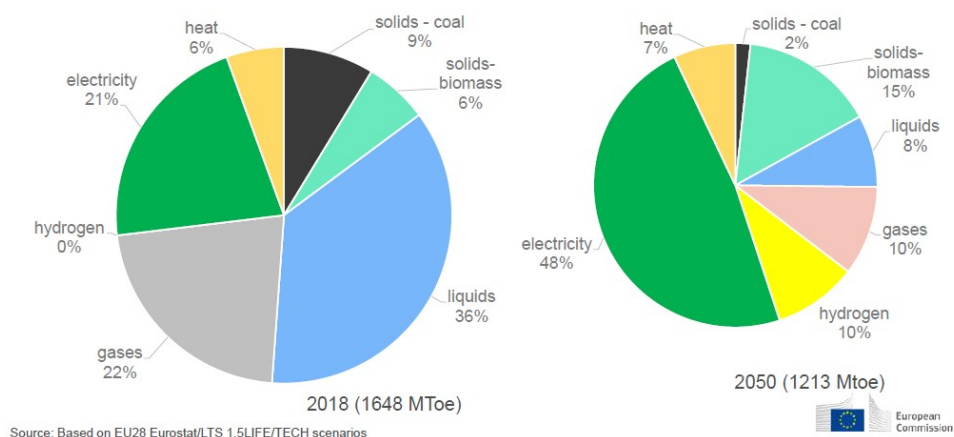
1.3.4 Το Ευρωπαϊκό Green Deal[24]

“Το υδρογόνο είναι ένα ζωτικό κομμάτι του πάζλ, το οποίο μας λείπει τώρα, που θα μας βοηθήσει να φτάσουμε ένα βαθύ άπο-ανθρακισμό (decarbonisation)”

Επίτροπος ενέργειας, Ευρωπαϊκή Ένωση, 8/7/2020.

Η Ευρωπαϊκή ένωση παρουσίασε στις 8/7/2020 τη στρατηγική υλοποίησης του European Green Deal, δηλαδή το πλάνο για μια βιώσιμη οικονομία, με κεντρικό άξονα την αντιμετώπιση των κλιματικών και περιβαλλοντικών προκλήσεων. Στόχος είναι η κλιματική ουδετερότητα (carbon neutrality) μέχρι το 2050 και για την επίτευξή του γίνονται επενδύσεις σε νέες θέσεις εργασίας και στην υποστήριξη της έρευνας.

Changing energy carriers



Εικόνα 7 Αριστερά: Ενεργειακοί φορείς για το 2018. Δεξιά: Αντίστοιχος στόχος για το 2050.

Το υδρογόνο προσφέρει μια ευελιξία, που δεν την έχουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ή οι μπαταρίες, οπότε μπορεί να αξιοποιηθεί παράλληλα με αυτές σε εφαρμογές που δύσκολα μπορούν να απαλλαγούν από τον άνθρακα (π.χ. πλοία, αεροπλάνα).

Η βιομηχανία χημικών και σιδήρου είναι δύο τομείς που εκτιμάται ότι θα ωφεληθεί από την ευρεία διάθεση του “καθαρού” υδρογόνου. Για τη παραγωγή του, θα συνεχιστεί η χρηματοδότηση του CCS (Carbon Capture Technology= Τεχνολογία δέσμευσης Άνθρακα με τη μορφή διοξειδίου του Άνθρακα) και της τεχνολογίας πυρόλυσης, όμως μόνο ως μεταβατική περίοδος και στη συνέχεια θα δοθεί βάση στην ηλεκτρόλυση με χρήση της ηλιακής ενέργειας για τη παραγωγή του απαιτούμενου ρεύματος.

Οι στόχοι είναι:

- Από το 2020 μέχρι το 2024, θα επιδοτηθεί η εγκατάσταση μηχανών ηλεκτρόλυσης τουλάχιστον 6 gigawatts στην Ευρώπη και η παραγωγή μέχρι ενός εκατομμυρίου τόνων πράσινου Υδρογόνου.
- Από το 2025 μέχρι το 2030, το Υδρογόνο θα πρέπει να έχει διεισδύσει στο ενεργειακό μας σύστημα, ενώ θα υπάρχουν τουλάχιστον 40 gigawatts ηλεκτρολυτών και θα παράγονται μέχρι 10 εκατομμύρια τόνοι Υδρογόνου
- Από το 2030 μέχρι το 2050, οι τεχνολογίες παραγωγής Υδρογόνου θα πρέπει να έχουν ωριμάσει και να εφαρμόζονται σε μεγάλη κλίμακα σε όλους τους τομείς που είναι δύσκολοι να από-ανθρακωθούν.

1.4 Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου

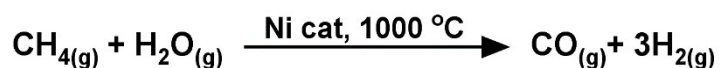
Το υδρογόνο στη φύση δεν συναντάται με τη μορφή διατομικού αερίου, καθώς είναι πολύ ελαφρύ και διαφεύγει από την ατμόσφαιρα. Συναντάται κυρίως σε ενώσεις, από τις οποίες πρέπει να απομονωθεί ως καθαρό αέριο. Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι μέθοδοι παρασκευής του.

1.4.1. Παραγωγή από τα ορυκτά καύσιμα

Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα με αναμόρφωση.

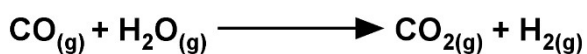
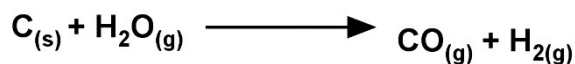
- Αναμόρφωση του μεθανίου (από το φυσικό αέριο) με ατμό (Steam reforming, SMR)
- Μερική οξείδωση (POX)
- Αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR)

Η αναμόρφωση των ορυκτών καυσίμων παράγει ένα μείγμα που αποτελείται από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Η **αναμόρφωση με ατμό** είναι η πιο διαδεδομένη και ανεπτυγμένη μέθοδος στη βιομηχανία. Είναι ενδόθερμη διαδικασία και απαιτεί εξωτερική πηγή θερμότητας. Δεν απαιτεί οξυγόνο, είναι αποδοτικότερη σε μικρότερες θερμοκρασίες και παράγει μεγαλύτερο κλάσμα H₂:CO από τις διεργασίες POX και ATR. Κύριο μειονέκτημα της είναι οι πολύ μεγάλες εκπομπές στην ατμόσφαιρα.[25]



Εικόνα 8 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό[11]

Μια παρόμοια διεργασία, που χρησιμοποιεί όμως άνθρακα ως αναγωγικό μέσο, είναι η **water– gas shift reaction**, όπου διοχετεύονται υδρατμοί σε στρώμα στερεού άνθρακα (κάρβουνο) υπό μορφή λεπτής σκόνης. Η διεργασία ήταν στο παρελθόν η κύρια πηγή του υδρογόνου και ίσως ξαναγίνει σημαντική στο μέλλον λόγω της μείωσης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων.[11, 18]



Εικόνα 9 Αντιδράσεις της water-gas shift reaction[11]

Κύριο μειονέκτημά της είναι η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (μη μηδενικό carbon footprint), οπότε μελετώνται τρόποι «αιχμαλώτισης» του εκπεμπόμενου CO₂, όπως ο CCS (Carbon Capturing and Storage).

Πίνακας 3 Εκτιμήσεις εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα με ή χωρίς CCS.
²⁶(Αναλογία=μάζα Άνθρακα/μάζα παραγόμενου Υδρογόνου)

Στάδιο Τεχνολογικής Ανάπτυξης	Τεχνολογία	Αναλογία χωρίς CCS	Αναλογία με CCS
Σήμερα	Αναμόρφωση φυσικού αερίου	2.51	0.42
	Αεροποίηση Άνθρακα	5.12	0.82
Πιθανό Μέλλον	Αναμόρφωση φυσικού αερίου	2.39	0.35
	Αεροποίηση Άνθρακα	4.56	0.60

Στη **μερική οξειδωση** οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται μερικώς με οξυγόνο, ενώ η πηγή της θερμότητας για αυτή τη διεργασία είναι η ίδια η αντίδραση της μερικής οξειδωσης (καύση). Δεν απαιτείται καταλύτης, οπότε και η ανοχή ως προς θείο είναι μεγαλύτερη από τις άλλες δύο μεθόδους. Τα μειονεκτήματά της είναι η πολύ μεγάλη θερμοκρασία λειτουργίας και η πολυπλοκότητα χειρισμού των συστημάτων της διεργασίας. Στη **αυτόθερμη αναμόρφωση** απαιτείται επίσης οξυγόνο και η θερμότητα για τη διάδοση της διεργασίας παράγεται από την ίδια την αντίδραση. Όμως υπάρχει λιγότερη εμπειρία στο χειρισμό της διεργασίας.[25,32]

1.4.2. Παραγωγή από τη βιομάζα

Ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε μια μεγάλη ποικιλία ανανεώσιμων υλικών, όπως γεωργικά και ζωικά κατάλοιπα, ξύλα και αφιερωμένες στη βιοενέργεια καλλιέργειες

που παράγονται από την ηλιακή ενέργεια. Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παράγωγή υγρών καυσίμων όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και το biodiesel, τα οποία επίσης αποτελούν υποψήφια εναλλακτικές των ορυκτών καυσίμων, όμως η εφαρμογή τους αντιμετωπίζει ακόμα προβλήματα (όπως για παράδειγμα η αποψίλωση του Αμαζόνιου για να βρεθεί καλλιεργήσιμη Γη). Οι βασικότερες μέθοδοι για τη παραγωγή του υδρογόνου από τη βιομάζα είναι:[27]

- Οι άμεσοι τρόποι (υδρόλυση, αεροποίηση της βιομάζας, πυρόλυση όμοια με αυτή του άνθρακα)
- Οι έμμεσοι τρόποι, δηλαδή η αναμόρφωση των παραγόμενων υγρών βιοκαυσίμων, με τις προαναφερθείσες τεχνικές.
- Το βιολογικό υδρογόνο όπου αξιοποιούνται μικροοργανισμοί.

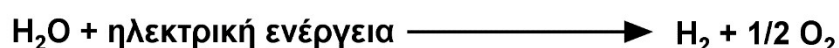
Συγκεκριμένα για το βιολογικό υδρογόνο, αφορά διεργασίες όπως σκοτεινή ζύμωση αναερόβιων μικροοργανισμών, όπου μεταβολίζεται οργανική ύλη, αλλά και φυσικές διεργασίες που εκτελεί η πράσινη άλγη ή τα κυανοβακτήρια, οργανισμοί οι οποίοι μπορούν να διασπάσουν φωτολυτικά το νερό και να μετατρέψουν το διοξείδιο του άνθρακα σε οργανική ύλη (γνωστή και ως άμεση φωτόλυση, direct photolysis) και έχουν αποτελέσει μία πηγή έμπνευσης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Η έρευνα στο πεδίο αυτό είναι εντατική, με στόχο κυρίως να ανακαλυφθούν περισσότεροι μικροοργανισμοί που μπορούν να παράγουν υδρογόνο, αλλά και να κατανοηθούν οι μεταβολικές ενζυμικές διεργασίες που εμπλέκονται.[27,28]

1.4.3. Παραγωγή από το νερό

Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των διεργασιών παραγωγής είναι ότι το νερό, ως πρώτη ύλη, είναι άφθονο και τα προϊόντα της διεργασίας του είναι καθαρά. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο βασικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από νερό.

1. Ηλεκτρόλυση του νερού

Η διάσπαση του νερού στα συστατικά του απαιτεί ενέργεια και παράγει αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Όταν η ενέργεια είναι με τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας, η διαδικασία καλείται ηλεκτρόλυση.



Σήμερα, η ηλεκτρόλυση του νερού είναι ακόμη ακριβή συγκριτικά με διαδεδομένες διεργασίες όπως η αναμόρφωση με ατμό, όμως χρησιμοποιείται παρόλα αυτά σε ένα μικρό ποσοστό (4%) στις απομακρυσμένες περιοχές που δεν υπάρχει διαθέσιμο

φυσικό αέριο, ή σε περιπτώσεις που ζητείται πολύ καθαρό υδρογόνο. Το αποτύπωμα σε άνθρακα καθορίζεται αποκλειστικά από το πόσο καθαρός είναι ο τρόπος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση. Αν το ρεύμα παραχθεί χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική, ή ακόμη και η πυρηνική ενέργεια, το αποτύπωμα σε άνθρακα της ηλεκτρόλυσης μειώνεται ραγδαία ή μηδενίζεται.[8,18]

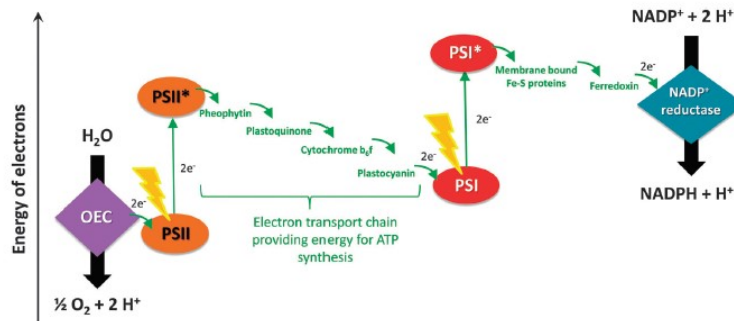
Φαίνεται παράλογο να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρικό ρεύμα για τη παραγωγή υδρογόνου και μετά το υδρογόνο να καταναλωθεί από τις κυψέλες καυσίμου για να δώσει πίσω πάλι ρεύμα. Σήμερα χρησιμοποιούνται μπαταρίες για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας. Ο μοναδικός λόγος να υιοθετηθεί η στρατηγική του υδρογόνου είναι ότι πρέπει να ξεπεραστούν ακόμη ορισμένα προβλήματα των μπαταριών, όπως το μικρό εύρος μετακίνησης πριν χρειαστεί επαναφόρτιση και ο χρόνος ζωής της μπαταρίας. Τα προβλήματα αυτά καθιστούν δύσκολη την υιοθέτηση μπαταριών στα πλοία (cargo) και στα αεροπλάνα.[18]

Η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης είναι αρκετά απλή και μελετημένη. Η τυπική απόδοση σε υδρογόνο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι 70-80% και μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας νερό υψηλής θερμοκρασίας ή υδρατμούς. Συνήθως χρησιμοποιείται αλκαλικό περιβάλλον (KOH) ώστε να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού. Η απόδοση μειώνεται καθώς το εναλλασσόμενο ρεύμα πρέπει να μετατραπεί σε συνεχές, με απώλειες. Προβλήματα της ηλεκτρόλυσης είναι το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος, ιδιαίτερα αν αυτό προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, οι οποίες έχουν πολύ μεγάλο κόστος κατασκευής, όπως και ο διαχωρισμός, αλλά και η αξιοποίηση του οξυγόνου που απελευθερώνεται.[18]

1. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού

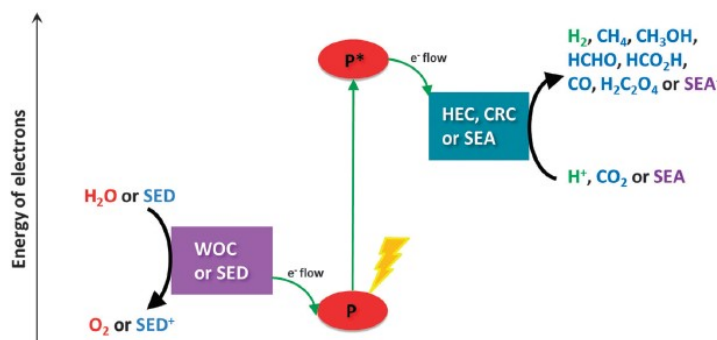
Η ηλιακή ενέργεια είναι πραγματικά ανεξάντλητη. Στη φύση, τα φυτά φωτοσυνθέτουν, δηλαδή μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική απορροφώντας φωτόνια με το φωτοσύστημα II (PSII) στους χλωροπλάστες, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό φορτίων (ζεύγη ηλεκτρονίων- οπών) και δίνει στο σύστημα την απαραίτητη ενεργειακή για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι οξειδωτικές οπές χρησιμοποιούνται για να ενεργοποιήσουν το κέντρο παραγωγής οξυγόνου (OEC- oxygen evolving center), το οποίο με τη σειρά του οξειδώνει το νερό. Τα ηλεκτρόνια περνούν στο δεύτερο φωτοσύστημα (PSI) και τελικά αξιοποιούνται για τη παραγωγή πλούσιων ενεργειακά αναγωγικών ενώσεων όπως το NADPH και το ATP. Αυτές οι ενώσεις χρησιμοποιούνται μετά στο κύκλο του Calvin με σκοπό να ανάγουν το ατμοσφαιρικό

διοξειδίο του άνθρακα σε υδατάνθρακες, που είναι το φυσικό καύσιμο. Η φωτοσύνθεση είναι απόλυτα κυκλική και ανανεώσιμη, όπως και εξαιρετικά αποδοτική.[29]



Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοσύνθεσης, με τα PSII, PSI, την αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων και το κέντρο παραγωγής οξυγόνου (OEC). SED= θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, SEA= θυσιαζόμενος δέκτης ηλεκτρονίων.[29]

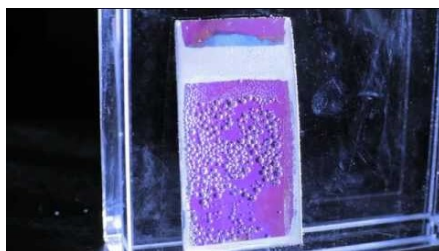
Με έμπνευση από τη φύση, οι ερευνητές προσπαθούν να αξιοποιήσουν την ηλιακή ενέργεια απευθείας για να διασπάσουν το νερό, δημιουργώντας συστήματα είτε ετερογενή, οπότε χρησιμοποιούν ημιαγωγικά υλικά παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά (όπως το TiO_2), είτε ομογενή, με επιδιαλυτωμένες φωτοενεργές ενώσεις. Η ιδέα ονομάζεται και τεχνητή φωτοσύνθεση και έχει χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή υδρογόνου όπως και άλλων μικρών ενώσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 11 Γενική σχηματική αναπαράσταση της τεχνητής φωτοσύνθεσης, με P=σημείο απορρόφησης φωτός, WOC= καταλυτής οξειδωσης νερού, SED= θυσιαζόμενος δότης ηλεκτρονίων, HEC= καταλύτης παραγωγής υδρογόνου, CRC=καταλύτης αναγωγής CO_2 , SEA=θυσ. δέκτης ηλεκτρονίων[29]

Ένα εντυπωσιακό παράδειγμα ετερογενούς κατάλυσης αποτελεί το φύλλο του καθηγητή Nocera.[30] Ένα δοχείο με νερό τοποθετείται σε φωτεινό μέρος. Ένα

λεπτό φύλλο πυριτίου καλυμμένο από καταλύτες διασπά το νερό έτσι ώστε από τη μία πλευρά να εμφανίζονται φυσαλίδες οξυγόνου και από την άλλη πλευρά υδρογόνου.



Εικόνα 12 Φωτογραφία του τεχνητού φύλλου του Nocera

Ο Nocera χαρακτηριστικά αναφέρει «Μπορείς να το ρίξεις [ενν. το τεχνητό φύλλο] σε ένα ποτήρι νερό και να το κρατήσεις κοντά σε ένα παράθυρο. Δεν χρειάζεται πιο πολύπλοκος μηχανικός σχεδιασμός»[31]

Ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα αποτελούν το κύριο μέρος αυτής της πτυχιακής και ενώσεις που εμπλέκονται θα μελετηθούν αναλυτικά σε επόμενα κεφάλαια.

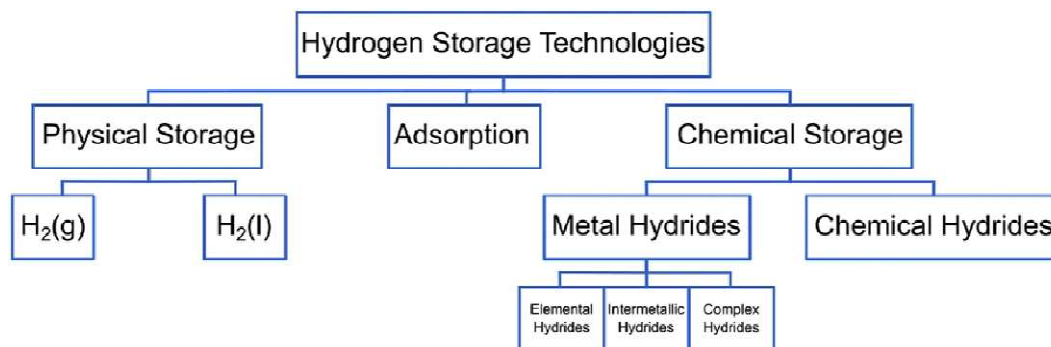
Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού πλεονεκτεί έναντι του βιολογικού υδρογόνου ή άλλων τεχνικών διάσπασης του νερού (π.χ. με θερμότητα), καθώς:

- Μπορεί να γίνει χαμηλού κόστους (με μείωση του κόστους των συστατικών του συστήματος)
- Έχει υψηλή απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ενέργεια αποθηκευμένη σε H_2
- Έχει δυνατότητα εύκολου διαχωρισμού του O_2 από το H_2
- Το μέγεθος που μπορεί να έχει ο “αντιδραστήρας” είναι αρκετά ευέλικτο και μπορεί η μέθοδος να εφαρμοστεί και σε χρήσεις μικρότερης κλίμακας.[32]

1.5 Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

Το πολύ μικρό βάρος και μέγεθος του υδρογόνου καθιστά πολύ δύσκολη την αποθήκευσή του, καθώς έχει τη τάση να διαφεύγει από τους πόρους των υλικών. Μια αντιστοιχία που θα μπορούσαμε να κάνουμε βασιζόμενοι στη καθημερινή ζωή είναι με το ήλιο στα μπαλόνια, τα οποία γρήγορα ξεφουσκώνουν, αφού το ήλιο διαφεύγει από τους πόρους του μπαλονιού.

Οι τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου κατηγοριοποιούνται σε φυσικές μεθόδους (υγρή ή αέρια μορφή ως καθαρή ένωση), μεθόδους προσρόφησης και σε μεθόδους χημικής αποθήκευσης (υδρίδια μετάλλων ή αμέταλλων), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 13 Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου[33]

1. Αποθήκευση με συμπίεση

Σήμερα, η κύρια μορφή αποθήκευσης του υδρογόνου για μεταφορά του αλλά και χρήση του στα οχήματα είναι αυτή του συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου (Compressed Gas Hydrogen- CGH₂), δεν είναι όμως ακόμη ικανοποιητική. Με το πέρασμα του χρόνου, οι δεξαμενές θα μπορούν να αντέξουν περισσότερη πίεση. Σήμερα το υδρογόνο αποθηκεύεται στις δεξαμενές είτε υπό 350 bar είτε υπό 700 bar και τα υλικά που απαρτίζουν τις δεξαμενές είναι νέα συνθετικά, ολοένα και πιο ελαφριά, όπως για παράδειγμα οι ίνες άνθρακα με μέταλλα (αλουμίνιο ή ασάλι) σε συνδυασμό με πολυμερικές επιστρώσεις (θερμοπλαστικά). Το μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος των υλικών αυτών. Είναι σημαντικό τα υλικά να μην επιτρέπουν τη διαρροή του υδρογόνου. Επιπλέον, ακόμη και στα 700 bar, η πυκνότητα του υδρογόνου ανά όγκο είναι 40 g/L, δηλαδή 4,6 φορές χαμηλότερη από αυτή της βενζίνης, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερες δεξαμενές από ότι είναι πρακτικό. Η πρακτικότητά τους είναι ακόμη μικρότερη λόγω του υποχρεωτικού κυλινδρικού σχήματός τους, ώστε να αντέχουν τις υψηλές πιέσεις. Εκτός αυτού, ένα 10-15% της ενέργειας ξοδεύεται για την συμπίεσή του σε αυτές τις δεξαμενές.[18] Τέλος, η κατασκευή δικτύου αγωγών υδρογόνου είναι περισσότερο δύσκολη από τη περίπτωση του φυσικού αερίου, λόγω ενός φαινομένου όπου το υδρογόνο αυξάνει την ευθραυστότητα του ατσάλιου και καταστρέφει με τη πάροδο του χρόνου τις σωληνώσεις.[33]

2. Αποθήκευση με υγροποίηση

Η κατ' όγκο πυκνότητα του υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί αποθηκεύοντάς το ως υγρό (Liquid hydrogen- LH_2). Η πυκνότητα αυξάνεται από 40 g/L για το αέριο υπό 700 bar και 300K, σε 70 g/L για το υγρό υπό 1 atm στους 20K. Όπως όμως φαίνεται ήδη, για να διατηρηθεί το υδρογόνο σε υγρή μορφή σε 1 atm, πρέπει η θερμοκρασία να παραμείνει κάτω από το σημείο βρασμού του (20K). Έτσι προκύπτει το πρόβλημα της σωστής θερμομόνωσης της δεξαμενής. Για αυτό το λόγο, τυπικά οι δεξαμενές LH_2 αποτελούνται από διπλά μεταλλικά τοιχώματα τα οποία ανάμεσά τους έχουν κενό αέρος. Παρόλα αυτά, οι δεξαμενές τέτοιου τύπου δεν χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς οι απώλειες από το βράσιμο υδρογόνου παραμένουν σημαντικές. Εκτός αυτού, απαιτείται για λόγους ασφάλειας το σύστημα να αερίζεται συνεχώς λόγω ακριβώς αυτών των απωλειών υδρογόνου, το οποίο σε κλειστούς χώρους μπορεί να δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες για ανάφλεξη. Τέλος ένα σημαντικό 30- 35% της ενέργειας δαπανείται για την υγροποίησή του. Λόγω όλων των μειονεκτημάτων, θεωρείται πιθανό η μέθοδος αποθήκευσης με υγροποίηση να μη γίνει ποτέ ικανοποιητικά πρακτική ώστε να εφαρμοστεί σε οχήματα. Για αυτό το λόγο μελετάται ο συνδυασμός συμπίεσης- υγροποίησης, με στόχο να ξεπεραστούν τα προβλήματα και των δύο προαναφερθεισών μεθόδων.[34]

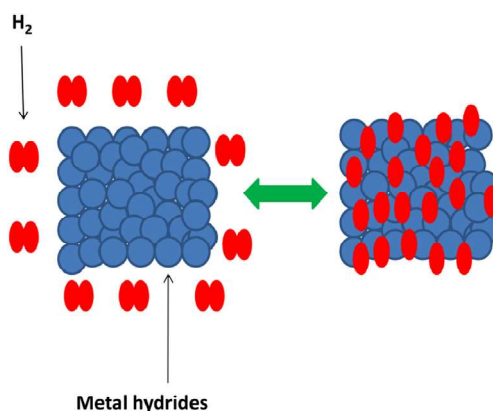
3. Αποθήκευση με προσρόφηση

Η αποθήκευση του υδρογόνου με προσρόφηση εκμεταλλεύεται τις van der Waals διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ του μοριακού υδρογόνου και υλικών με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια. Εξαιτίας των πολύ ασθενών αλληλεπιδράσεων, απαιτούνται επιπλέον χαμηλές θερμοκρασίες (της τάξης των $-196\text{ }^\circ\text{C}$ - Υγρό άζωτο) και αυξημένες πιέσεις (συνήθως 10-100 bar). Η χρήση πολύ μεγάλων πιέσεων δεν συμφέρει σε σύγκριση με τη μέθοδο συμπιεσμένου υδρογόνου καθώς το απορροφητικό υλικό μειώνει το διαθέσιμο χώρο της δεξαμενής. Ορισμένα απορροφητικά υλικά που έχουν προταθεί είναι πορώδη υλικά βασισμένα σε ενεργοποιημένο άνθρακα, μέταλλο-οργανικές κατασκευές (metal-organic frameworks, MOFs), πορώδη πολυμερικά υλικά και ζεολίτες, με τα πιο επιτυχημένα να είναι αυτά του ενεργού άνθρακα και τα MOF. Παρόλα αυτά, με τα σημερινά υλικά οι πυκνότητες του υδρογόνου κατ' όγκο είναι πολύ χαμηλότερες της μεθόδου συμπίεσης. Ένα κύριο πρόβλημα αποτελεί η θερμική αγωγιμότητα των υλικών, η οποία πρέπει να είναι μεγάλη ώστε να

απομακρύνει τη θερμότητα που παράγει η εξώθερμη προσρόφηση του Υδρογόνου στις επιφάνειες, αλλά και να απομονώνει το σύστημα από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων σήμερα, η απόδοση σε Υδρογόνο που ελευθερώνεται ξανά από τα υλικά είναι μικρότερη από 100%. [33]

4. Αποθήκευση σε υδρίδια

Η μέθοδος αποθήκευσης σε υδρίδια χαρακτηρίζεται ως χημική μέθοδος, καθώς το υδρογόνο δεσμεύεται χημικά στα υδρίδια, δηλαδή με δεσμούς πολύ ισχυρότερους από αυτούς στη προσρόφηση υδρογόνου.



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση της αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια [33]

Ιδιαίτερα στη περίπτωση των μεταλλικών υδριδίων, χρειάζεται πολλή περισσότερη ενέργεια για να απελευθερωθεί το αποθηκευμένο υδρογόνο. Από την άλλη πλευρά, οι ισχυρότεροι δεσμοί επιτρέπουν την αποθήκευση του υδρογόνου σε μεγαλύτερη πυκνότητα ακόμη και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η απελευθέρωση του υδρογόνου από τα μεταλλικά υδρίδια επιτυγχάνεται είτε με θερμόλυση είτε με υδρόλυση, αν και στη περίπτωση της υδρόλυσης η αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή και δεν προτιμάται, με εξαίρεση τη περίπτωση του NaBH_4 . [33] Άλλα μεταλλικά υδρίδια για αποθήκευση υδρογόνου και απελευθέρωση με θερμόλυση είναι υδρίδια και βορουδρίδια του αλουμινίου, του μαγνησίου, του λιθίου και της αμμωνίας και συνδυασμοί τους- όλα έχουν ικανοποιητική αποθηκευτική ικανότητα. Ιδιαίτερα αποτελεσματικό είναι το MgNiH_4 , καθώς έχει μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα, είναι πολύ φθηνό και μη τοξικό. Τα προβλήματα των υδριδίων συνοψίζονται στο ότι είναι πολύ δραστικά με την υγρασία του αέρα, είναι δύσκολα στο χειρισμό και προκαλούν ερεθισμούς, ανακυκλώνονται δύσκολα και, τέλος, λόγω απορρόφησης ρύπων, έχουν μικρό χρόνο ζωής. Οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την απελευθέρωση του υδρογόνου συχνά είναι υψηλές, με αποτέλεσμα να δαπανείται ενέργεια. [35]

Στη περίπτωση των αμέταλλων υδριδίων (chemical hydrides), αποτελούνται από ελαφρύτερα στοιχεία, οπότε συνήθως στις θερμοκρασίες δωματίου βρίσκονται σε υγρή μορφή, με αποτέλεσμα να απλοποιείται η μεταφορά τους αλλά και οι διαδικασίες υδρογονοποίησης και αποϋδρογονοποίησης. Οι κύριες ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι η αμμωνία, η μεθανόλη και το φορμικό οξύ, οι οποίες ήδη παράγονται μαζικά, μεταφέρονται εύκολα και είναι φθηνές, ενώ γίνεται ερευνά για τη παραγωγή τους με οικολογικούς τρόπους (π.χ. από υδρογόνο το οποίο έχει παραχθεί με ηλεκτρόλυση). Το υδρογόνο παράγεται από τις ενώσεις αυτές με διαφορετικές αποδόσεις και σε διαφορές συνθήκες, ενώ συνήθως απαιτείται καταλύτης.[33]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Φωτοκατάλυση και Ομογενή Φωτοκαταλυτικά Συστήματα Παραγωγής Υδρογόνου

2.1 Τι είναι η Φωτοκατάλυση[36]

Φωτοκατάλυση ορίζεται ως η προαγωγή μιας καταλυόμενης αντίδρασης παρουσία φωτός. Η καταλυτική διάσταση μπορεί να αναφέρεται είτε στην ποσότητα των απορροφημένων φωτονίων είτε στην ποσότητα της προστιθέμενης ουσίας.

Οι αντιδράσεις αυτές αναφέρονται και ως «αλυσιδωτές αντιδράσεις προκαλούμενες από μεταφορά ηλεκτρονίων» ή «Φωτοπαραγόμενες καταλύσεις».

Υπάρχουν δύο κατηγορίες φωτοκατάλυσης:

Η ομογενής, όπου ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και **η ετερογενής**, όπου καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα χαρακτηρίζονται από διαφορετικές φάσεις.

Ως καταλύτης χαρακτηρίζεται μία χημική ουσία που αυξάνει τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ίδια, για πολλούς καταλυτικούς κύκλους. Επιτρέπει να διεξαχθεί μια απλή ή μια πολυσταδιακή αντίδραση μέσω ενός νέου μηχανισμού που απαιτεί λιγότερη απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Μειώνει, δηλαδή, την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Οι συνήθεις καταλύτες ενεργοποιούνται θερμικά, ενώ οι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται με την απορρόφηση φωτονίου συγκεκριμένης ενέργειας.

Ένας καλός φωτοκαταλύτης:

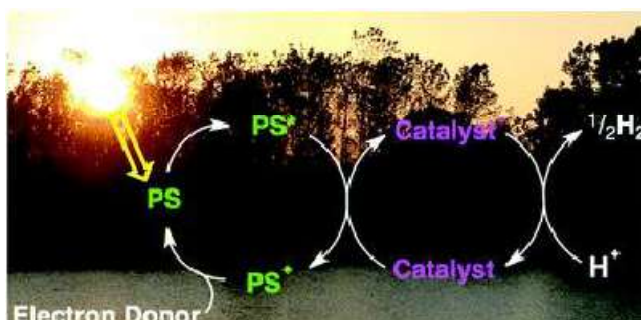
1. Αναγεννιέται μετά από κάθε κύκλο
2. Είναι φωτοσταθερός
3. Είναι φωτοενεργός και αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες.
4. Είναι χαμηλού κόστους
5. Είναι μη τοξικός
6. Είναι βιολογικά και χημικά αδρανής

2.2 Ομογενής Φωτοκατάλυση[9]

Στην ομογενή φωτοκατάλυση, ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση. Η φάση αυτή μπορεί να είναι ένα διάλυμα. Συνεπώς όλα τα συστατικά του συστήματος μαζί με το καταλύτη πρέπει να είναι διαλυτά σε κάποιο διαλύτη ή μείγμα διαλυτών.

Το σύστημα συνολικά μπορεί να απαρτίζεται από:

- **Φωτοευαισθητοποιητή**, ο οποίος εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το φως διεγείρεται, για να ακολουθήσει αυτοδιέγερση με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων (φωτοευαισθητοποίηση)
- **Μεσολαβητή δότη/ δέκτη ηλεκτρονίου**, για να επιτευχθεί η μεταφορά ηλεκτρονίου από/προς τον φωτοευαισθητοποιητή χωρίς η αντίδραση να γυρίσει πίσω
- **Καταλύτη**, για την προαγωγή της επιθυμητής αντίδρασης, εδώ η αναγωγή πρωτονίου
- **Θυσιαζόμενο δότη/δέκτη ηλεκτρονίου**, για την αναγέννηση του φωτοευαισθητοποιητή και τη δημιουργία μιας κυκλικής διαδικασίας.



Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς φωτοκατάλυσης[37]

Η παραπάνω συσκευή θα πρέπει να είναι ικανή να:

- Απορροφά το φως σε μια ευρεία περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος
- Αποθηκεύει την απορροφημένη ενέργεια για μια κατάλληλη χρονική περίοδο
- Μεταφέρει ηλεκτρόνια σε ένα ενεργό κέντρο
- Καταλύει μια κατάλληλη αντίδραση για την εκτέλεση του χημικού μετασχηματισμού.

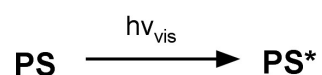
2.3 Γενικά σχήματα παραγωγής υδρογόνου

Στη περίπτωση της ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, ιδανικός διαλύτης του συστήματος είναι το νερό, αν και για να βελτιωθεί η διαλυτότητα, στη

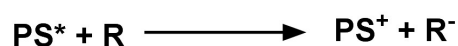
πλειονότητα της βιβλιογραφίας μέχρι σήμερα προστίθεται επιπλέον κάποιος οργανικός διαλύτης, όπως γίνεται φανερό από τα άρθρα ανασκόπησης.[38]

Η βασική δομή του συστήματος έχει παραμείνει ίδια με τη πάροδο του χρόνου, παρόλο που συνεχώς ανακαλύπτονται νέες ενώσεις που μπορούν να εκτελέσουν τις ίδιες λειτουργίες. Τα πολυμοριακά συστήματα απαρτίζονται:[9]

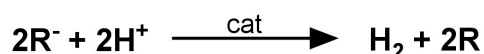
Από ένα φωτοευαισθητοποιητή (PS) που διεγείρεται (PS*), όπως φαίνεται στη παρακάτω αντίδραση:



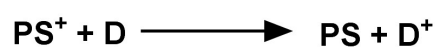
Επιπλέον, σε μερικά συστήματα ένα δεύτερο σύμπλοκο (R) μπορεί να αναχθεί ή να οξειδωθεί με αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης (PS*) με μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στο σχηματισμό ζεύγους μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση της **οξειδωτικής αποδιέγερσης** του PS, προϊόντα είναι τα PS⁺ και R⁻:



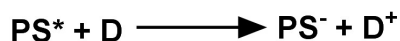
Τρίτη ένωση είναι ο καταλύτης, ρόλος του οποίου είναι να συλλέξει τα δύο ηλεκτρόνια που είναι απαραίτητα για την αναγωγή των πρωτονίων σε μοριακό υδρογόνο:



Στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, πρέπει να αποφευχθεί η αντίδραση επιστροφής των ηλεκτρονίων από το R⁻ στο PS⁺. Αυτό γίνεται εφικτό επιλέγοντας την ένωση R και τον καταλύτη έτσι ώστε τα δυναμικά αναγωγής τους να ευνοούν την αντίδραση προς τη κατεύθυνση παραγωγής Υδρογόνου. Εκτός αυτού, προστίθεται στο πολυμοριακό μείγμα και ένας θυσιαζόμενος δότης (D), ο οποίος, στη περίπτωση της οξειδωτικής αποδιέγερσης του PS, επιστρέφει ηλεκτρόνια στο PS⁺ και το αναγεννά, ενώ ο ίδιος σε ορισμένες περιπτώσεις αποικοδομείται:

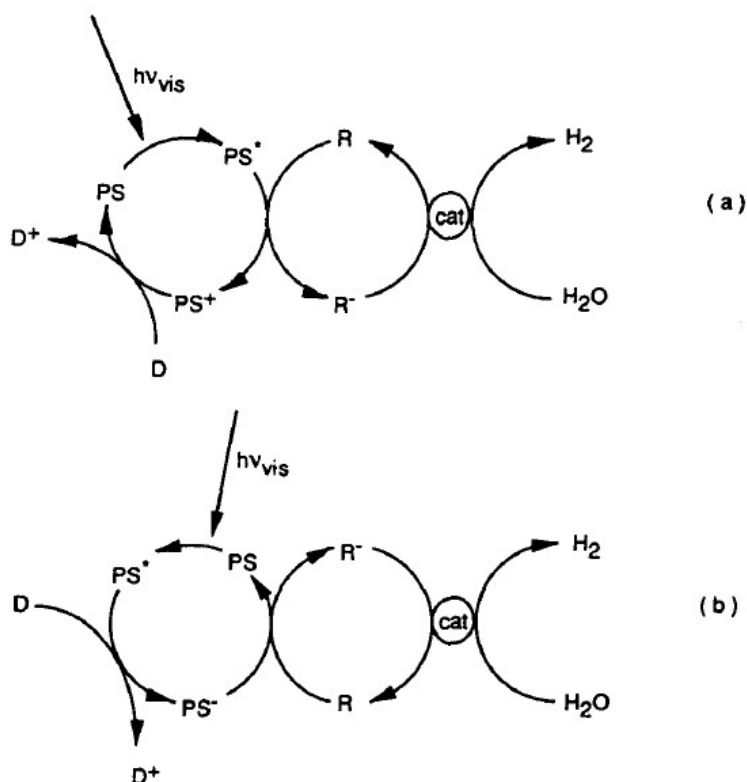


Στο μηχανισμό **αναγωγικής αποδιέγερσης** του φωτοευαισθητοποιητή, ο δότης ηλεκτρονίων δρα στον διεγερμένο φωτοευαισθητοποιητή, ο οποίος με τη σειρά του μεταφέρει τα ηλεκτρόνια στον αποδέκτη ως εξής:



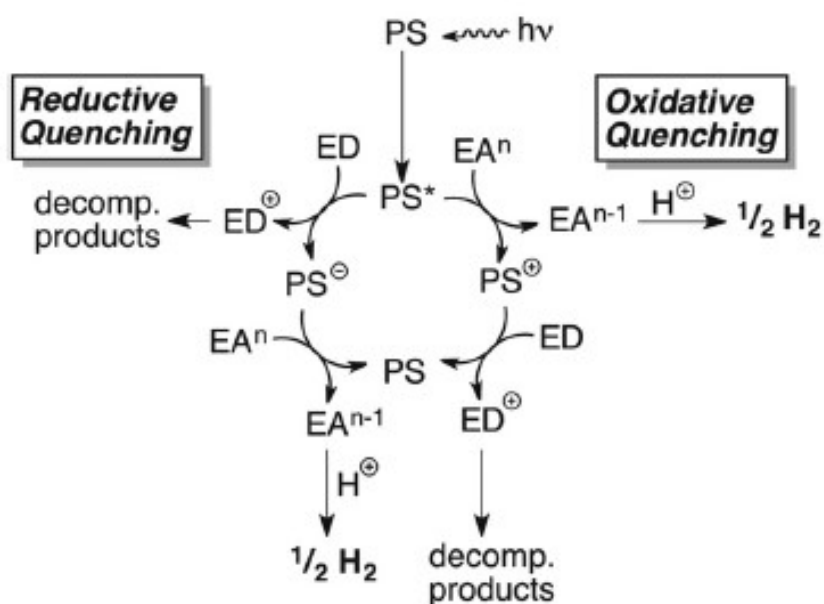
Η τελική αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου συνεχίζει όπως και στον μηχανισμό οξειδωτικής αποδιέγερσης.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 16Κυκλικοί μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 σε σύστημα PS/R/cat/D. (a) Οξειδωτικής αποδιέγερσης (b) Αναγωγικής αποδιέγερσης[9]

Περισσότερο συνήθη σήμερα είναι τα συστήματα που αποτελούνται από τρία είδη, PS/EA/D, όπου EA- ο αποδέκτης ηλεκτρονίων εδώ είναι ο καταλύτης. Ο μηχανισμός φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



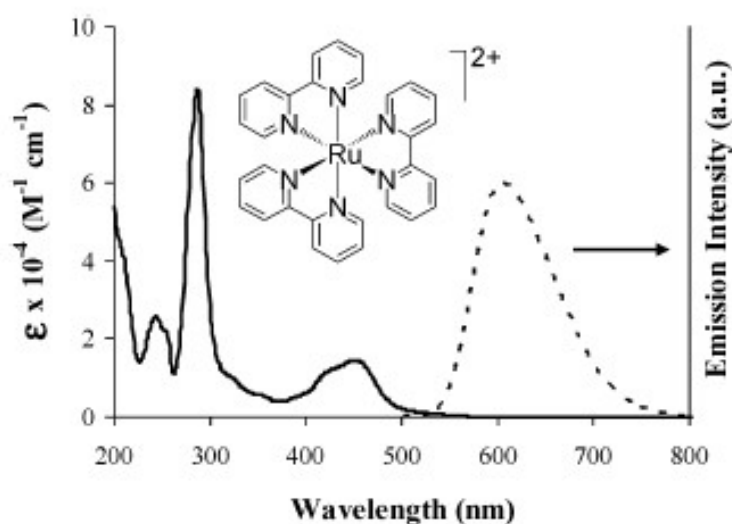
Εικόνα 17 Μηχανισμός οξειδωτικής και αναγωγικής αποδιέγερσης σε σύστημα τριών συστατικών[38]

Σύμφωνα με όλα τα προηγούμενα, ο φωτοευαισθητοποιητής, ο καταλύτης και ο δέκτης ηλεκτρονίων ακολουθούν καταλυτικούς κύκλους, ενώ ο δότης ηλεκτρονίων και το νερό (H^+) καταναλώνονται.

2.4 Φωτοευαισθητοποιητές

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[9], μερικές από τις πρώτες ενώσεις που ανακαλύφθηκε ότι μπορούν να δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές είναι σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως όπως Ru, Os, Cr, Ir, Pt[39,40] κ.α., μεταλλοπορφυρίνες και μεταλλοφθαλοκυανίνες[40,41] και βαφές ακριδίνης.[42,43,44] Η πιο μελετημένη ένωση είναι το σύμπλοκο ρουθινίου(II) συμπλεγμένο με τρεις 2,2'-διπυριδίνες (bpy): $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, το οποίο συμμετέχει σε οξειδωτικό μηχανισμό αποδιέγερσης. Είναι ένα πορτοκαλί-κόκκινο κρυσταλλικό στερεό με εξαιρετική διαλυτότητα σε ποικιλία διαλυτών, όπως και στο νερό. Σύμπλοκα αυτής της οικογένειας έχουν την ιδιότητα να απορροφούν φως με πολύ μεγάλη αποδοτικότητα στις περιοχές του ορατού και του υπεριώδους (UV), ενώ τα ακριβή μήκη κύματος απορρόφησης μπορούν να «ρυθμιστούν» συμπλέκοντας διαφορετικές πολυαζίνες με το ρουθίνιο. Για παράδειγμα, σύμπλοκα όπως το $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, όπου bpz=διπυραζίνη, θεωρούνται από τους καταλληλότερους φωτοευαισθητοποιητές για τον αναγωγικό μηχανισμό. [45,46] Επίσης, το $[Ru(bpy)2dppz]^{2+}$, όπου dppz=δι-πυρίδο-πυραζίνη, μπορεί να

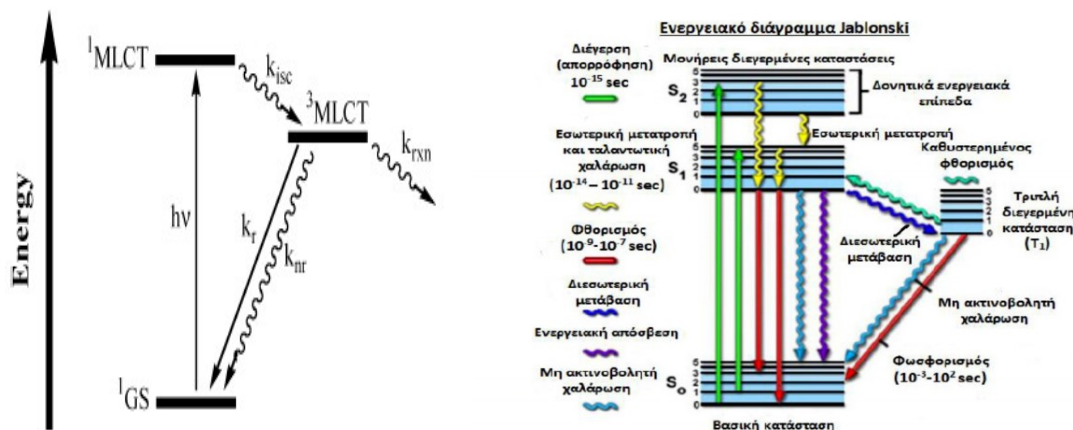
χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητής είτε σε οξειδωτικό μηχανισμό με EDTA ως δότη ηλεκτρονίων είτε σε αναγωγικό μηχανισμό με TEOA.[47,48]. Για το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ συγκεκριμένα, η απορρόφηση στο ορατό οφείλεται στη μετάβαση φορτίου μετάλλου προς υποκαταστάτη (metal to ligand charge transfer- MLCT), η οποία συμβολίζεται ως $\text{Ru}(\text{dπ}) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$, εμφανίζεται στα 450nm (διάλυμα ακετονιτριλίου) και έχει αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής, ενώ η απορρόφηση στο UV οφείλεται σε μεταβάσεις του υποκαταστάτη (intra- ligand transitions)[9,49]



Εικόνα 18 Φάσμα απορρόφησης (συνεχής γραμμή) και εκπομπής (διακεκομμένη) του $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ σε ακετονιτρίλιο και θερμοκρασία δωματίου[49]

Η διέγερση του συμπλόκου με το φως έχει ως αποτέλεσμα εσωτερική μετατροπή όπως και διεσωτερική μετάπτωση (intersystem crossing) σε τριπλή διεγερμένη κατάσταση $^3\text{MLCT}$, η οποία έχει μια ισχυρή εκπομπή στα 630 nm (ακετονιτρίλιο και έλλειψη οξυγόνου) με χρόνο ζωής τα 860 ns σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτή η κατάσταση δηλαδή έχει μεγάλο χρόνο ζωής και καθιστά το διεγερμένο σύμπλοκο εξαιρετικά καλό οξειδωτικό και αναγωγικό.[49]

Τα παραπάνω συνοψίζονται στην επόμενη εικόνα:

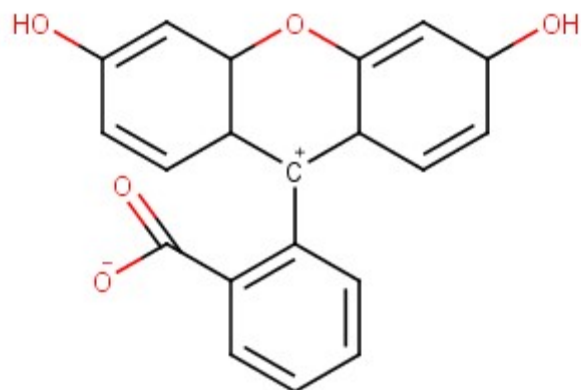


Εικόνα 19 Αριστερά: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων για το $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Απεικονίζεται μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση (1GS) σε (1MLCT) και διασωτερική μετατροπή σε (3MLCT). k_{isc} = σταθερά ταχύτητας για τη διασωτερική μετατροπή ή αλλιώς ενδοσυστημική διάσχιση, k_r = σταθερά καταστροφής της ένωσης με εκπομπή ακτινοβολίας, k_{nr} = σταθερά καταστροφής χωρίς εκπομπή, k_{rxn} = σταθερά αντίδρασης [49] Δεξιά: Επεξηγηματικό διάγραμμα Jablonski

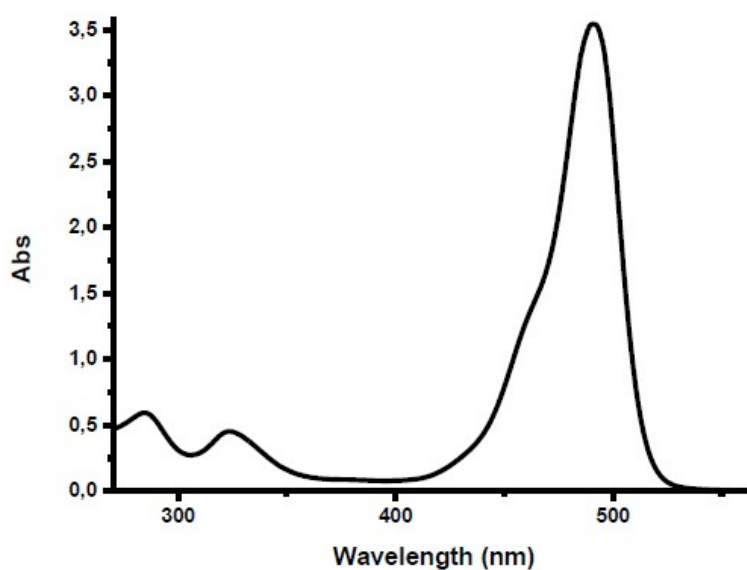
Συνοπτικά, τα d- σύμπλοκα θεωρούνται κατάλληλοι φωτοευαίσθητοποιητές, καθώς:

- Παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις
- Τα βαρέα μέταλλα ευνοούν την ενδοσυστημική διάσχιση (ISC) προς τριπλές καταστάσεις με υψηλές κβαντικές αποδόσεις.
- Οι τριπλές διεγερμένες καταστάσεις παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής
- Είναι φωτοχημικώς σταθερά ενώ είναι κινητικά ευκίνητα
- Παρουσιάζουν συνθετική ευκολία

Μια επιπλέον σημαντική κατηγορία φωτοευαίσθητοποιητών είναι οι οργανικές ενώσεις της οικογένειας της πολύ(πυριδίνης-2,5), με χαρακτηριστικά παραδείγματα να είναι η εοσίνη-Υ και η φλουορεσκεΐνη. Συγκεκριμένα η φλουορεσκεΐνη, αποτελείται από εκτεταμένο π- αρωματικό σύστημα, το οποίο της προσδίδει ενδιαφέρουσες φωτοχημικές ιδιότητες. Η φλουορεσκεΐνη εμφανίζει υψηλή απορρόφηση στα 488nm, χαρακτηρίζεται από υψηλές κβαντικές αποδόσεις και εξαιρετική σταθερότητα υπό ακτινοβολία. Υπάρχουν πολλές μορφές της, ορισμένες από τις οποίες είναι ενεργές, με καλύτερες φωτοχημικές ιδιότητες να έχει η μορφή διόντος (zwitterion). Οι μορφές εναλλάσσονται μεταξύ τους ανάλογα με το pH. [50]



Εικόνα 20 Διανιωνική μορφή της φλουορεσκεΐνης



Εικόνα 21 Φάσμα απορρόφησης της φλουορεσκεΐνης σε pH>8[51]

Σήμερα δοκιμάζονται ως φωτοευαισθητοποιητές ενώσεις όπως οι κβαντικές τελείες (ετερογενή) [52], αλογονομένα παράγωγα φλουορεσκεΐνης με μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διεγερμένης $^3\text{ππ}^*$ κατάστασης και φωτοευαισθητοποιητές ροδαμίνης όπου το οξυγόνο έχει αντικατασταθεί από θείο ή σελήνιο[53], ενώ προσπάθεια γίνεται να βρεθούν φωτοευαισθητοποιητές με αφθονότερα μέταλλα.[54]

2.5 Δότες ηλεκτρονίων

Οι δότες ηλεκτρονίων είναι θυσιαζόμενες ουσίες που έχουν το ρόλο να «κλείνουν» το κύκλο του συστήματος, επαναφέροντας τον φωτοευαισθητοποιητή στην αρχική του μορφή, ενώ αυτοί παραμένουν οξειδωμένοι/ανηγμένοι.

Για να είναι ένας δότης ηλεκτρονίων καλός, πρέπει να:[55]

- Ευνοείται θερμοδυναμικά η αντίδρασή του με τον φωτοευαισθητοποιητή
- Μη αντιστρεπτό μηχανισμό αποσύνθεσης σε αδρανή μόρια μετά την οξείδωση.
- Να έχει μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης αποσύνθεσης από τον ανασυνδυασμό φορτίου.

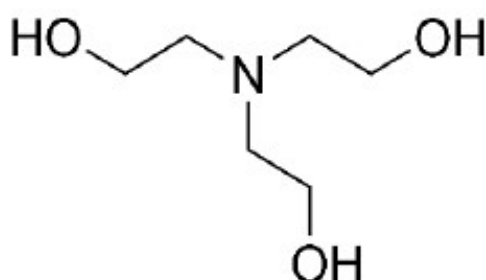
Ο δότης ηλεκτρονίων επηρεάζει το σύστημα διαφοροποιώντας τις εξής ιδιότητες:

- pH
- Ιξώδες
- Διηλεκτρική σταθερά

Οι ιδιότητες αυτές έχουν σημαντική επίδραση στη μεταφορά ηλεκτρονίων και στο σχηματισμό μεταλλοϋδριδίων κατά το μηχανισμό παραγωγής υδρογόνου, και συνεπώς επηρεάζουν τη ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης.

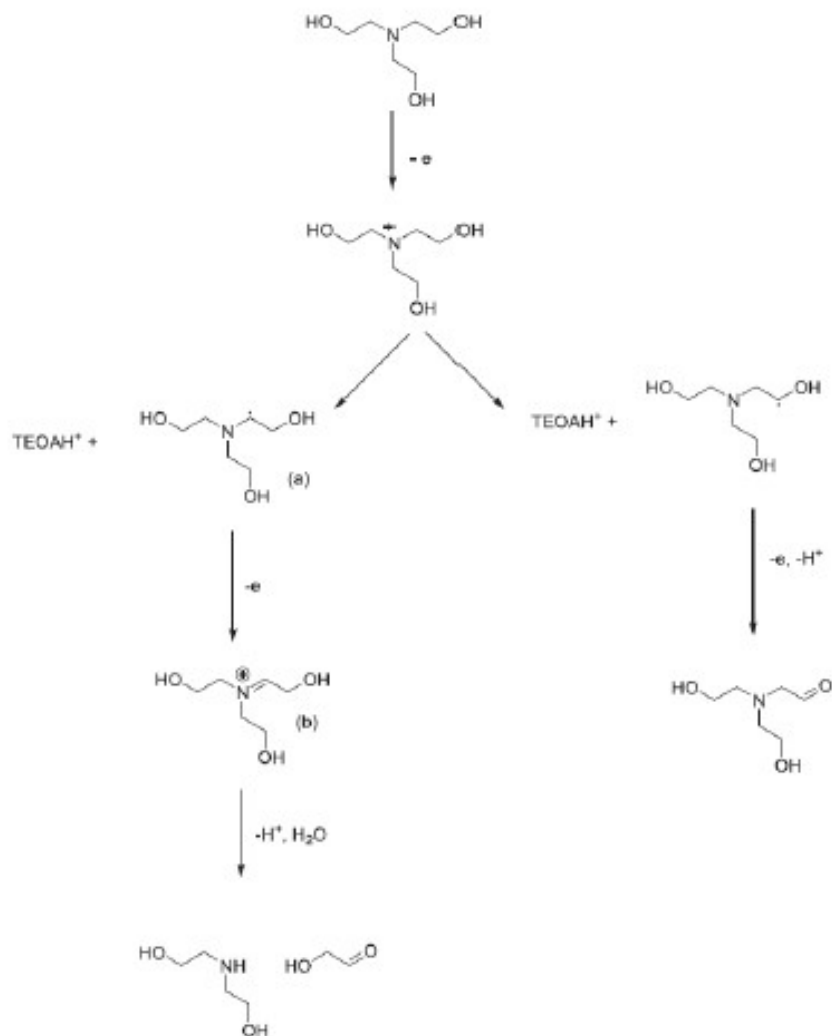
Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα δοτών ηλεκτρονίων είναι η τριαιθυλαμίνη (TEA), η τριαιθανολαμίνη (TEOA), η διαιθανολαμίνη, το EDTA, το NADH και το NADPH, το ασκορβικό οξύ.[56,57]

Συγκεκριμένα όσον αφορά την τριαιθανολαμίνη (TEOA), πρόκειται για ένα κατάλληλο δότη ηλεκτρονίων για βασικές συνθήκες. Είναι μια τριτοταγή αμίνη με τρεις υδροξυλομάδες.



Εικόνα 22 Δομή της τριαιθανολαμίνης

Η τριαιθανολαμίνη έχει δυναμικό οξειδωσης 0,7 V (vs SCE- ηλεκτρόδιο καλομέλανα), οπότε είναι δυνατό από θερμοδυναμικής απόψεως να συμμετέχει σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παρακάτω δίνεται ο μηχανισμός καταστροφής της ένωσης στο σύστημα.[58] Κατά την οξειδωση, σχηματίζεται μία θετική ρίζα η οποία είναι καλό οξειδωτικό μέσο. Η ρίζα αυτή φαίνεται ότι θα μπορούσε να αντιδρά με κάποιο ανηγμένο συστατικό του συστήματος (με το ανιόν φωτοευαισθητοποιητή στη περίπτωση του αναγωγικού μηχανισμού ή με το ανιόν του καταλύτη στον οξειδωτικό μηχανισμό) οδηγώντας προς τη λεγόμενη αντίθετη αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου. Όμως, στη πραγματικότητα η αποπρωτονίωση της ρίζας από το ίδιο το ΤΕΟΑ οδηγεί σε αναδιάταξη στο μόριο με μετατόπιση της ρίζας στο άτομο του άνθρακα, γεγονός το οποίο το καθιστά καλύτερο αναγωγικό. Μετέπειτα, το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης μπορεί είτε να σταματήσει σε αυτό το στάδιο απουσία νερού είτε να οδηγηθεί παρουσία νερού σε περεταίρω «υποβιβασμό» σε προϊόντα όπως δευτεροταγείς αμίνες ή αιθανάλη. Το τελευταίο αυτό βήμα εξασφαλίζει την διατήρηση της συγκέντρωσης της ανηγμένης μορφής του καταλύτη.[51,55]



Εικόνα 23Μηχανισμός καταστροφής της τριαιθανολαμίνης[55]

2.6 Ομογενείς Καταλύτες

Σε ένα ομογενές σύστημα, αφού διεγερθεί ο φωτοευαίσθητοποιητής από ορισμένα μήκη φωτός, ο ομογενής καταλύτης μετατρέπεται σε ένα ασταθές ενδιάμεσο, για παράδειγμα ένα μεταλλικό υδρίδιο, από όπου έπειτα παράγεται το μοριακό υδρογόνο. Κυρίως οι ομογενείς καταλύτες είναι ανόργανα σύμπλοκα μετάλλων, όπως για παράδειγμα καταλύτες υδρογόνωσης, τα οποία μπορούν να αποκτήσουν πολλές διαφορετικές καταστάσεις οξειδωσης κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου, αλλά και να σχηματίσουν ασταθές σε διάλυμα υδρίδιο, ως ενδιάμεσο.

Οι πρώτοι (1979) ομογενείς καταλύτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι σύμπλοκα του Co(II), $[\text{Co}(\text{Me}_6[14]\text{dieneN}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+59}$ και $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$. [60]

Από τότε, μια πολύ μεγάλη ποικιλία καταλυτών έχει συντεθεί και εξεταστεί. Μερικά παραδείγματα αποτελούν άλλα σύμπλοκα του Co(II), όπως το $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, του Co(III)[61], κοβαλοξίμες και άλλα μακροκυκλικά μόρια.[62,63] Σήμερα η τάση είναι να αξιοποιούνται φθηνότερα και αφθονότερα μέταλλα, οπότε μελετώνται ενώσεις του σιδήρου[64],, όπως για παράδειγμα υδρογενάσες [Fe-Fe] και καρβονυλικά σύμπλοκά του, όπως $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ και το νικέλιο.

Καταλύτες νικελίου θα μελετηθούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Καταλύτες Νικελίου στην Παραγωγή Υδρογόνου

3.1 Γενικά στοιχεία για το Νικέλιο

Το νικέλιο (αγγλικά nickel) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 28 και σύμβολο Ni. Ανήκει στη 1^η σειρά μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα και έχει ατομική μάζα 58,6934 amu.

28
Ni
Nickel
58.6934

Εικόνα 24 Το νικέλιο (Nickel) στον περιοδικό πίνακα[65]

Πίνακας 4 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Νικελίου[3,66]

Ατομικός αριθμός	28	Αλλοτροπικές μορφές	-
Ομάδα	10	Σημείο τήξης, K	1728
Περίοδος	4	Σημείο βρασμού, K	3186
Ηλεκτρονιακή δομή	[Ar]3d ⁸ 4s ²	Πυκνότητα, g cm ⁻³	8,90
Ατομική μάζα, amu	58,693	Συνήθεις Οξειδωτικές Καταστάσεις	3,2,0
Ατομική ακτίνα (μη δεσμική), Å	1,97	Ομοιοπολική ακτίνα (μήκος δεσμού), Å	1,17
Ηλεκτρονιακή συγγένεια, kJmol ⁻¹	111,537	Ηλεκτραρνητικότητα, (κλίμακα Pauling)	1,91
Ενέργειες ιοντισμού, kJmol ⁻¹	737,129(1 st) 1753,027(2 nd) 3395,32(3 rd) 5297(4 th) 7338,67(5 th) 10420(6 th) 12833(7 th) 15631(8 th)	Ισότοπα	⁵⁸ Ni(68%), ⁶⁰ Ni(26,2%), ⁶¹ Ni(1,1%), ⁶² Ni(3,6%), ⁶⁴ Ni(0,9%)

Η ηλεκτρονιακή του δόμηση είναι: $1s^2$
 $2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6 3d^8$
 $4s^2$

Οι μετεωρίτες περιέχουν κυρίως σίδηρο και νικέλιο. Κομμάτια τους χρησιμοποιούνταν στους αρχαίους χρόνους για τη κατασκευή εργαλείων, ενώ πίστευαν ότι πρόκειται για μια «καλύτερη μορφή» του σιδήρου. Το νικέλιο δεν σκουριάζει, οπότε και θεωρούταν από ορισμένους πληθυσμούς ότι ήταν μια άλλη μορφή του αργύρου. Το κράμα νικελίου- ψευδάργυρου χρησιμοποιούταν στην Κίνα χωρίς να είναι γνωστή η σύστασή του και ονομαζόταν «λευκός χαλκός».[66]

Το 1751 ο Axel Fredrik Cronstedt δουλεύοντας στη Στοκχόλμη, ανακάλυψε ένα νέο ορυκτό, που σήμερα αποκαλείται νικελίνης (NiAs). Πίστευε ότι ίσως περιέχει χαλκό, αλλά αυτό που τελικά διαχώρισε ήταν ένα νέο μέταλλο το οποίο και ονόμασε Νικέλιο το 1754. Πολλοί χημικοί της εποχής πίστευαν ότι το ορυκτό ήταν ένα κράμα κοβαλτίου, αρσενικού και χαλκού και ίχνη τους πράγματι περιέχονταν στο ορυκτό. Πρώτη φορά που απομονώθηκε καθαρό νικέλιο ήταν το 1775 από τον Torbern Bergman, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι είναι ένα νέο στοιχείο.[66]

Το νικέλιο είναι ένα σκληρό, γυαλιστερό, μεταλλίζε-λευκό μέταλλο, που αντιστέκεται στη διάβρωση. Είναι το 22^ο πιο άφθονο στοιχείο, και το 7^ο πιο άφθονο μέταλλο μετάπτωσης στη Γη. Είναι μέρος της καθημερινής μας ζωής, από τις κοινές μπαταρίες και ορισμένα κέρματα, μέχρι το ανοξείδωτο ασάλι, όπου επικαλύπτονται με νικέλιο ηλεκτρολυτικά άλλα μέταλλα, ώστε να δημιουργηθεί μια προστατευτική στρώση. Η προσθήκη νικελίου στο γυαλί του δίνει πράσινο χρώμα. Ιδιαίτερα εντυπωσιακό είναι ότι από 1 κιλό νικελίου μπορούν να παραχθούν 300 χιλιόμετρα καλωδίου. Τέλος, το νικέλιο σε κράμα με αργίλιο, σίδηρο και κοβάλτιο παράγει ένα πολύ δυνατό μαγνήτη, γνωστό ως Alnico.[65]



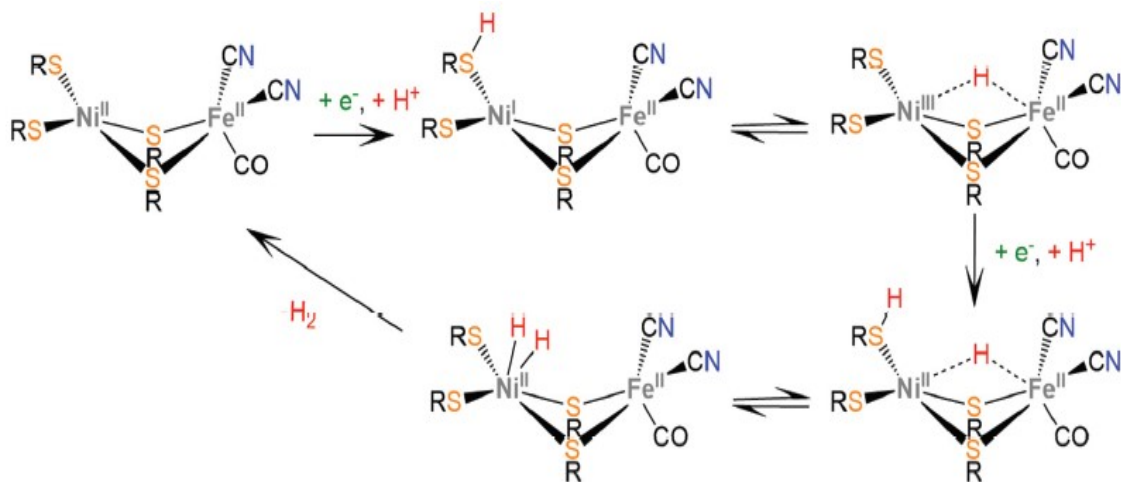
Εικόνα 25 Πλάκες Νικελίου (φωτ. εμπορικής αλυσίδας)

3.2 Φωτοκαταλύτες. Γιατί Νικέλιο;

Το γεγονός ότι το νικέλιο είναι ένα μη ευγενές και μη σπάνιο μέταλλο, όπως και το ότι είναι σχετικά φθηνό, έρχεται σε αντίθεση με τα σπάνια μέταλλα που συμμετείχαν στα πρώτα συστήματα υδρογόνου. Η σημερινή ερευνητική τάση είναι να αναζητούνται μέταλλα που καθιστούν εφικτή την πρακτική υλοποίηση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Σύμπλοκά τους, που είναι σταθερά και παράγουν υδρογόνο, θα μπορούσαν να γίνουν πατέντες και να αξιοποιηθούν από επιχειρήσεις.

Είναι γνωστά ορισμένα παραδείγματα όπου ετερογενής καταλύτης είναι το νικέλιο σε αντιδράσεις με υδρογόνο. Για παράδειγμα, στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιείται λεπτόκοκκο νικέλιο ως καταλύτης για την υδρογονοποίηση των ακόρεστων λιπών, όπως και αφρώδες νικέλιο (Nickel foam) περιέχεται στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμων.

Στην ομογενή κατάλυση, πηγή έμπνευσης αποτελεί η φύση και συγκεκριμένα το ενεργό κέντρο της [Ni- Fe] υδρογενάσης, το οποίο περιέχει Νικέλιο υποκατεστημένο από τα άτομα Θείου τεσσάρων κυστεϊνών. Η πρωτεΐνη φυσικά επιτυγχάνει να παράγει υδρογόνο από νερό, μειώνοντας τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που χωρίς αυτή είναι αρκετά μεγάλα.



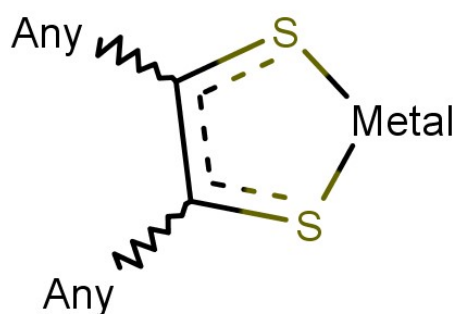
Εικόνα 26 Μηχανισμός παραγωγής υδρογόνου στο ενεργό κέντρο της [Ni- Fe] υδρογενάσης[67]

3.3 Χαρακτηριστικά διθειολενικών υποκαταστατών[67]

Σύμπλοκα των διθειολενικών και διθειολικών υποκαταστατών επικρατούν στη βιβλιογραφία φωτοκαταλυτικής παραγωγής Υδρογόνου. Πολλά από αυτά τα σύμπλοκα στη σύγχρονη βιβλιογραφία είναι με Νικέλιο.

Τα διθειολένια, συγκεκριμένα, εμφανίζουν μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και σύμπλοκά τους έχουν εφαρμογές σε dye- sensitized solar cells ως χρωμοφόρα. Εκτός αυτού είναι φθηνοί και ευέλικτοι σε μετατροπές.

Μια γενική μορφή των διθειολενικών συμπλόκων φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



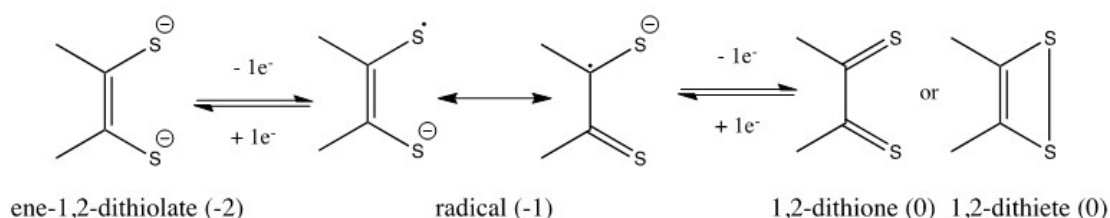
Εικόνα 27 Παράδειγμα διθειολενικού συμπλόκου

Όταν το μέταλλο προσδένεται σε ίδιους διθειολενικούς υποκαταστάτες, το σύμπλοκο ονομάζεται ομοληπτικό. Όταν οι υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί, το σύμπλοκο είναι ετεροληπτικό. Σύμπλοκα μπορούν να υπάρχουν με ένα διθειολενικό υποκαταστάτη και κάποιον άλλο (πχ διιμινικό, πυρίδινο-) τότε προκύπτουν μεικτά σύμπλοκα. Ένα μέταλλο πρώτης σειράς μετάπτωσης φτιάχνει επίπεδα τετραγωνικά(μερικώς παραμορφωμένα) σύμπλοκα με δύο διθειολενικούς υποκαταστάτες, ενώ τα μέταλλα δεύτερης και τρίτης σειράς μετάπτωσης (Re, Mo, W) φτιάχνουν τριγωνικά πρισματικά σύμπλοκα.

Η Χημεία τους οφείλεται σημαντικά στο ότι είναι κλασσικοί μη αθώοι υποκαταστάτες. Μη αθώος υποκαταστάτης (noninnocent) σημαίνει ότι είναι ασαφής η οξειδωτική κατάσταση του συμπλόκου, δηλαδή δεν μπορεί να προσδιοριστεί με τους κλασσικούς κανόνες, καθώς οι υποκαταστάτες είναι οξειδοαναγωγικά ενεργοί και

συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Συνεπώς η οξειδωτική κατάσταση προσδιορίζεται μέσω πειράματος.

Ως αποτέλεσμα, οι υποκατάστατες έχουν πολλές ανιοντικές μορφές λόγω απεντοπισμού.



Εικόνα 28 Ανιοντικές μορφές διθειολενίων[68]

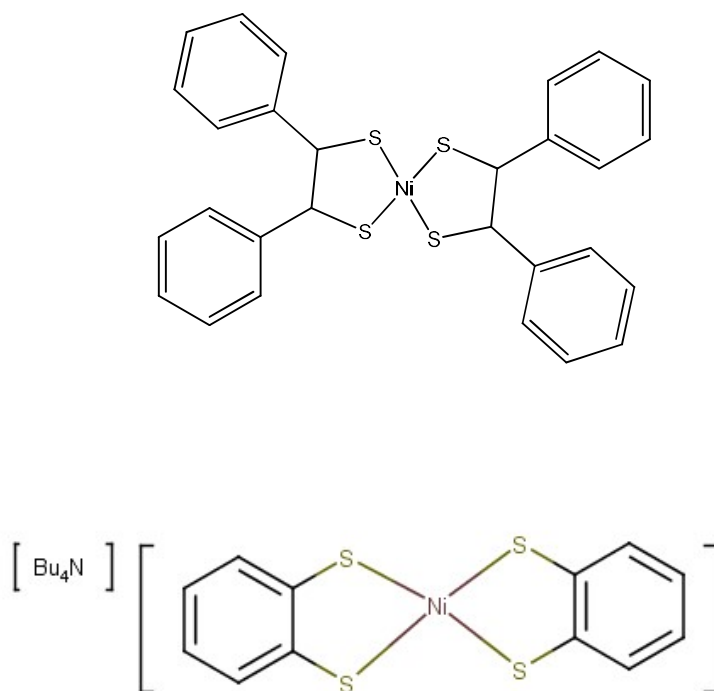
Τα διθειολένια είναι ισχυροί δότες. Ο σ δεσμός με το μέταλλο σχηματίζεται από τα γεμάτα p_x του θείου και από τα $d_{x^2-y^2}$ του μετάλλου. Τα άδεια p_z (S) με τα d_{xz} (M) συμμετέχουν σε π- οπισθοσύνδεση. Ο χαρακτήρας του δεσμού είναι σε μεγάλο ποσοστό ομοιοπολικός και υπάρχει δυσκολία εντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους.

Το ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα με διθειολενικούς υποκαταστάτες οφείλεται στις μοναδικές τους ιδιότητες. Ιδιαίτερα:[69]

- Η σύνθεσή τους είναι σχετικά απλή και έχει μεγάλες αποδόσεις
- Είναι έγχρωμες ενώσεις και έχουν ευρεία απεντοπισμένα π- νέφη, όπως και πολλές οξειδωτικές καταστάσεις
- Η ενεργειακή διαφορά των HOMO- LUMO τροχιακών, η MLCTταινία στην ορατή περιοχή όπως και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής μπορούν να ρυθμιστούν με αλλαγή των ομάδων των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών
- Η χημική δραστηριότητα των μεταλλικών κέντρων όπως και του θείου των υποκαταστατών έχει μελετηθεί (και μελετάται ακόμη) πειραματικά και θεωρητικά.

3.4 Ομοληπτικά διθειολενικά σύμπλοκα του νικελίου

Σύμφωνα με ανασκοπήσεις της βιβλιογραφίας[69], η πρώτη εμφάνιση φωτακαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με διθειολένια ήταν το 1980[70] και αφορούσε τον καταλύτη $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]$ (εικόνα 29A) ο οποίος (ή ίσως κάποιος ανιοντικό παράγωγο του) απεδείχθη ότι ανάγει το νερό.



Εικόνα29 $\text{A}[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]\text{B}[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$

Το κεφάλαιο θα επικεντρωθεί σε ορισμένα σημαντικά παραδείγματα ομοληπτικών διθειολενικών συμπλόκων του νικελίου που έχουν δημοσιευθεί από τότε και αξιοποιήθηκαν στη παραγωγή υδρογόνου.

Ομοληπτικά σύμπλοκα με υποκαταστάτη παράγωγα της βενζόλιο-1,2-διθειόλης(bdt) (εικόνα 29B) μελετήθηκαν βασισμένα στη καλή απόδοση (9000 TON) αντίστοιχων συμπλόκων με κοβάλτιο.[71]

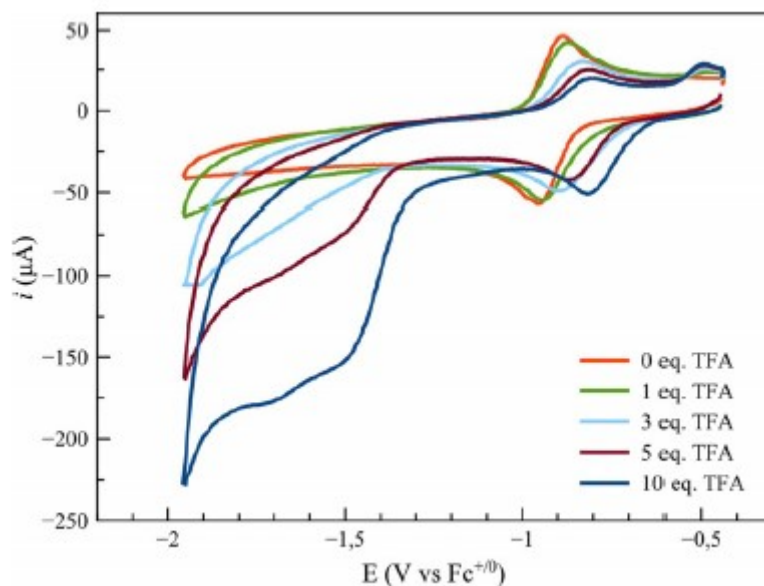
Συγκεκριμένα, για το $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ [72,73], το τετραγωνικό σύμπλοκο έχει φάσμα UV-Vis που εμφανίζει ταινία LLCT, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη υποκαταστάτη με ριζικό ή ανιοντικό χαρακτήρα. Επίσης στο μονοανιόν του υπάρχει ανισοτροπία με βασική μορφή την $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet-})(\text{L}2^-)]^-$ και πιθανή εναλλακτική την $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}2^-)]^-$ (αποτελέσματα από φάσματα EPR).

Ο καταλύτης Ni, σε ισχυρή αντίθεση με τον αντίστοιχο του Co, είναι ανενεργός σε σύστημα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου με φωτοευαισθητοποιητή τη φλουορεσκεΐνη και δότη ηλεκτρονίου το TEOA, σε $\text{pH}=9,8$ (σύστημα αναγωγικής απόσβεσης του PS). Επίσης, είναι ελάχιστα ενεργός (105,3 TON όπου $\text{TON}=n_{\text{H}_2}/n_{\text{Cat}}$) σε σύγκριση με μεικτά θειολικά σύμπλοκα, σε σύστημα με PS τις κβαντικές τελείες CdSe και δότη το ασκορβικό οξύ σε $\text{pH}=4,5$ (οξειδωτική απόσβεση του PS).

Όσον αφορά την ηλεκτροκαταλυτική του δράση, το κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου εμφανίζει ένα μόνο αντιστρεπτό οξειδοαναγωγικό κύμα στα -0.56 και 0.45V (vs SCE) σε ακετονιτρίλιο, που αποδίδεται στις αναγωγές που συμβαίνουν στον υποκαταστάτη από NiL_2^- σε NiL_2^{2-} (ανιόν σε διανιόν). Το καταλυτικό κύμα παραγωγής υδρογόνου με οξικό οξύ εμφανίζεται σε $E_{\text{cat}}=-2.25\text{V}$ σε ακετονιτρίλιο, τιμή πολύ αρνητικότερη από το αναγωγικό δυναμικό της φλουορεσκεΐνης (-1.3V) που εξηγεί γιατί η μεταφορά ηλεκτρονίου από το ανιόν της φλουορεσκεΐνης στο καταλύτη είναι αδύνατη.

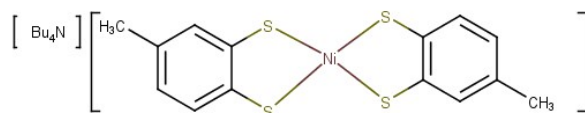
Οι Fanget. al. [73] απέδειξαν ότι στη πραγματικότητα η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με το σύμπλοκο αυτό δεν είναι ομογενής αλλά ετερογενής. Σε όξινο ακετονιτρίλιο παρατηρήθηκε παραγωγή υδρογόνου που οφείλεται σε ένα φιλμ που εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια υαλώδους άνθρακα του ηλεκτροδίου εργασίας. Αυτό το φιλμ αρχικά αποτελείται από το σύμπλοκο, κατά την ηλεκτρόλυση όμως το σύμπλοκο καταστρέφεται παράγοντας ορισμένα Ni-S είδη τα οποία θεωρούνται ότι είναι ο ενεργός καταλύτης. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν αναγωγικά δυναμικά μη συμπλεγμένου Νιόπως και υποκαταστάτη. Στην έρευνα χρησιμοποιήθηκε το οξύ $[\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]\text{BF}_4$ (pK_a σε ακετονιτρίλιο= 9.43) Η έρευνα τονίζει τη σημασία των *rinse tests*, δηλαδή μιας επιπλέον μελέτης μετά την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή, όπου χρησιμοποιείται μόνο διαλύτης και ηλεκτρολύτης και το ίδιο ηλεκτρόδιο εργασίας για να διευκρινιστεί αν έχει αποτεθεί κάποιο ενεργό είδος πάνω του.

Σε άλλη έρευνα των Μητσοπούλου και Artero [74], το σύμπλοκο αυτό ανάγει πρωτόνια σε ακετονιτρίλιο στο -1.42V και -1.68V vs. Fc^+/Fc με $\text{TON}=113$ παρουσία TFA ($\text{pK}_a=12.7$). Αντιθέτως, παρουσία του ασθενέστερου οξέος $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{BF}_4)$ ($\text{pK}_a=18.6$) δεν παρατηρήθηκε ενεργότητα.



Εικόνα 29Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου (C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH₆ σε ακετονιτρίλιο[74]

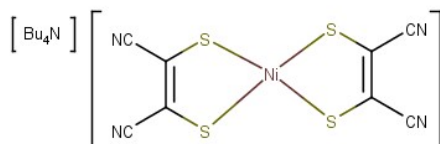
Στην ίδια έρευνα, μελετήθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτροκατάλυσης και το σύμπλοκο του μεθυλιωμένου παράγωγου του bdt.



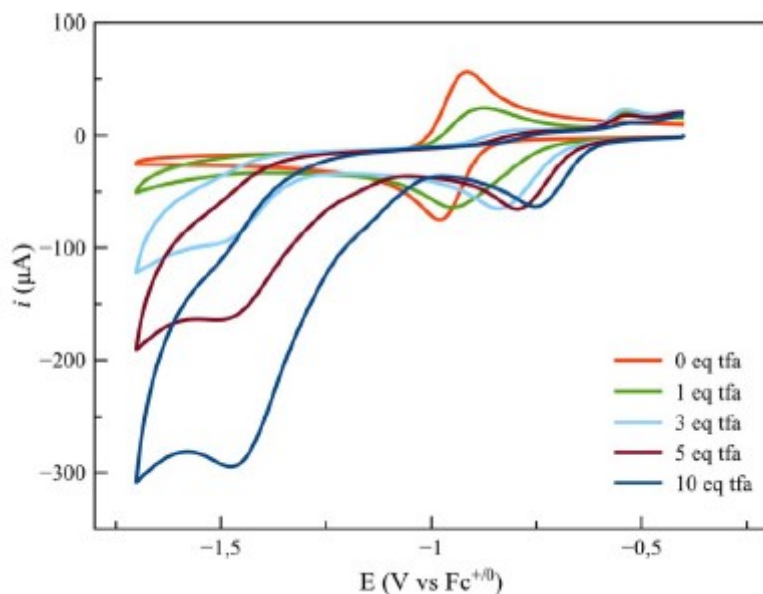
Εικόνα 30: Σύμπλοκο 2 με το μεθυλιωμένο παράγωγο του bdt

Βρέθηκε ότι εμφανίζει την ίδια μοναδική αντιστρεπτή οξειδοαναγωγή. Επιτυγχάνεται TON=158.

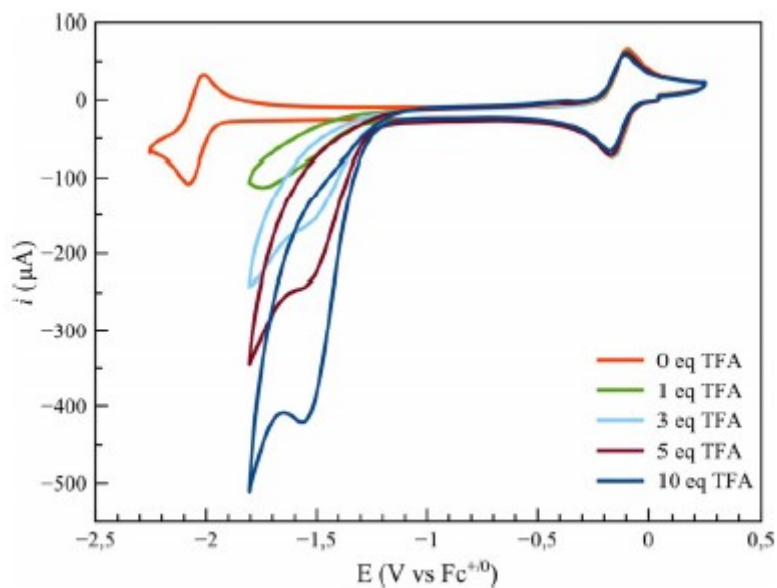
Μελετήθηκε επίσης και το παρακάτω σύμπλοκο 3 υπό τις ίδιες συνθήκες με TON= 6 .



Εικόνα 31 Διθειολενικό σύμπλοκο 3



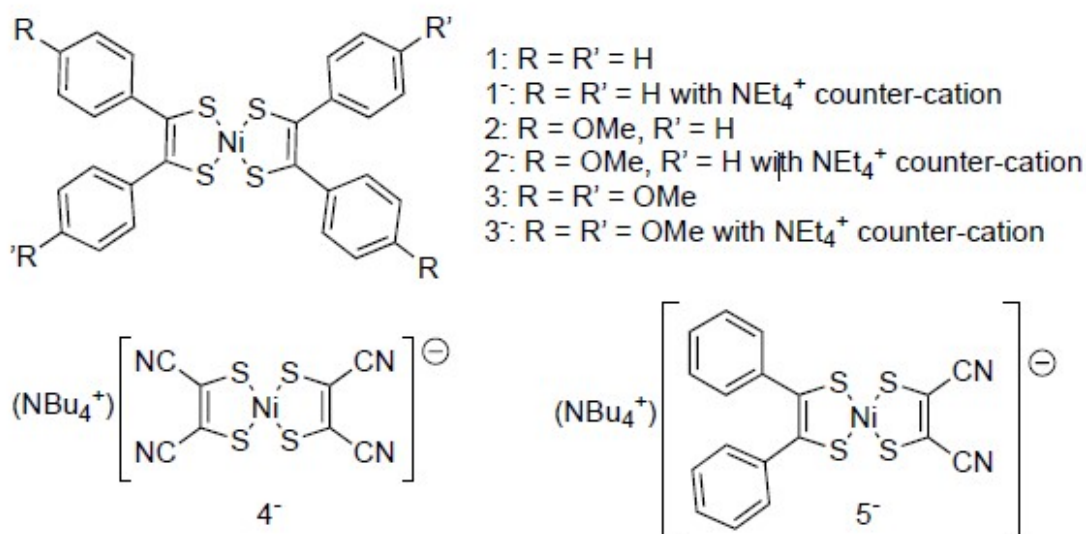
Εικόνα 32 Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου 2 (C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH₆ σε ακετονιτρίλιο[74]



Εικόνα 33Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου 3 (C=1mM) παρουσία ισοδυνάμων TFA. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο Πλατίνας, scan rate 100mV/s με TBAPH₆ σε ακετονιτρίλιο[74]

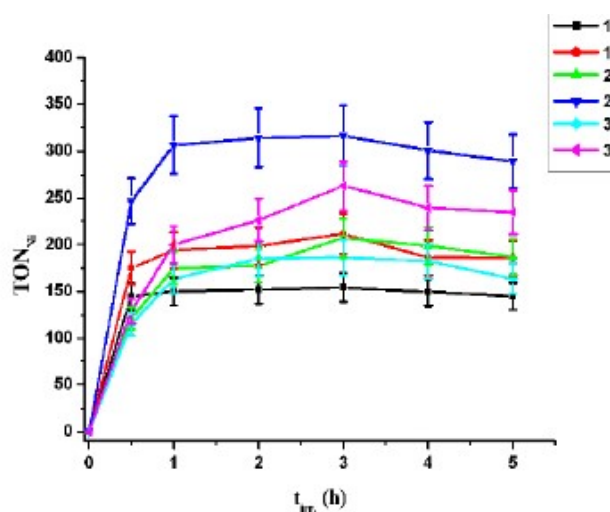
Τα *pinse tests* (δοκιμασία ξεπλύματος) όπως και η γραμμική εξάρτηση από τη τετραγωνική ρίζα του scan rate, αποκάλυψαν για τα παραπάνω σύμπλοκα ότι είναι μοριακοί καταλύτες παρουσία TFA.

Σε επόμενη έρευνα[75] μελετήθηκε ως προς τη φωτοκαταλυτική παραγωγή το τελευταίο σύμπλοκο μαζί με νέα σύμπλοκα.



Εικόνα 34Σύμπλοκα που μελετήθηκαν από τους Koutsouri et. al[75]

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις έγιναν με φωτοευαισθητοποιητή το σύμπλοκο $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$, ΤΕΟΑ ως δότη ηλεκτρονίων και οξικό οξύ ως πηγή πρωτονίων.



Εικόνα 35 Παραγωγή υδρογόνου με τους διαφορετικούς καταλύτες. $[\text{cat}] = 6.4 \mu\text{M}$, $[\text{PS}] = 0.5 \text{mM}$, $[\text{TEOA}] = 1 \text{M}$, $[\text{AcOH}] = 0.1 \text{M}$ υπο ακτινοβολήση 5 ωρών [75]

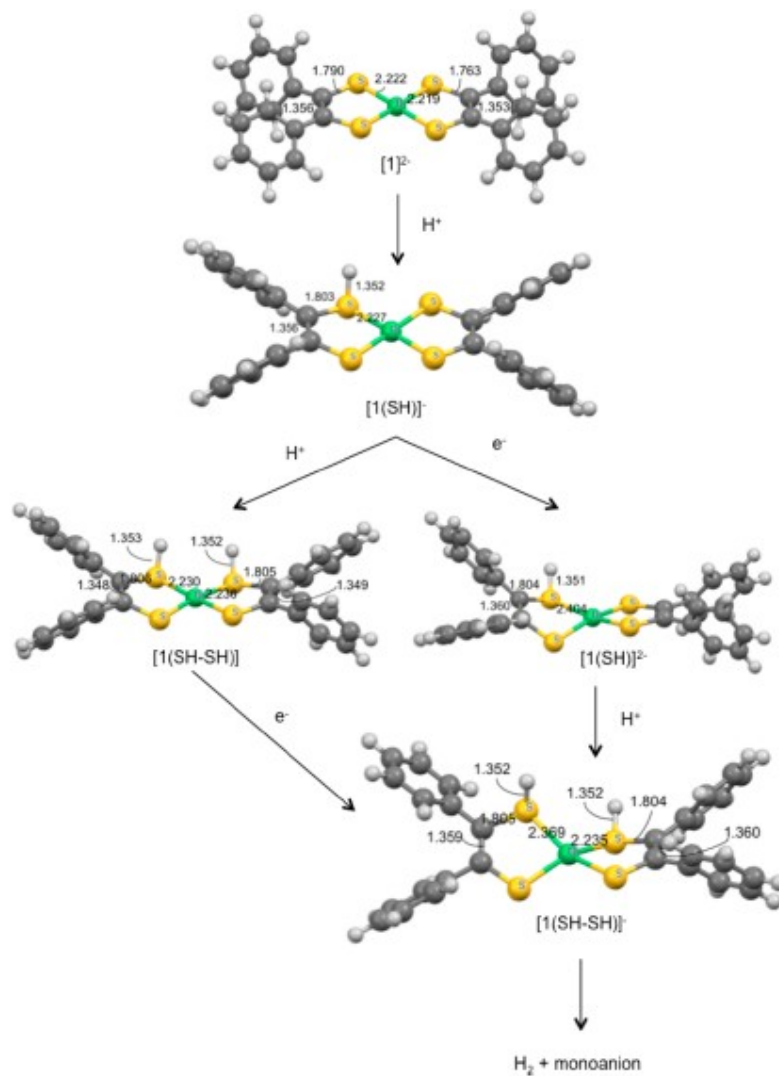
Βρέθηκε ότι τα μονοανιόντα είναι καλύτεροι καταλύτες από τα ουδέτερα σύμπλοκα, οπότε και η σειρά ενεργότητας ήταν $2^- > 3^- > 1^- > 2 > 3 > 1 > 4^-$. Επιπλέον, τα ασύμμετρα 2 και 2⁻ είναι καλύτεροι καταλύτες από τα αντίστοιχα συμμετρικά σύμπλοκα. Θεωρητικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση των φαινολικών δακτύλιων με ομάδες που δρουν ως ηλεκτρονιοακοί δότες, όπως οι μεθόξυ (OMe) ομάδες, έχουν ως αποτέλεσμα σημαντικές συνεισφορές στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα που εμφανίζεται στα άτομα θείου και συνεπώς και στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, στο σύμπλοκο 4⁻ οι ομάδες CN έχουν ως αποτέλεσμα το θείο να είναι φτωχότερο ηλεκτρονιακά και συνεπώς ο καταλύτης να μην είναι ενεργός. Το ετεροληπτικό σύμπλοκο 5⁻ παρήγαγε 409 TON μετά από δύο ώρες ακτινοβολήσης, δηλαδή καλύτερα από τα αντίστοιχα 1 και 4⁻, γεγονός που δίνει αφορμή σε επιπλέον μηχανιστικές μελέτες. Η ίδια σειρά ενεργότητας εμφανίζεται και με άλλους φωτοευαισθητοποιητές ρηνίου που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα αυτή.

Τα σύμπλοκα 1, 2, 3 όπως και τα αντίστοιχα ανιόντα τους είχαν μελετηθεί νωρίτερα [68] για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή τους και για τους μηχανισμούς παραγωγής.

Οι μηχανιστικές μελέτες έγιναν βάση πειραματικών δεδομένων και οι υπολογισμοί των ενδιάμεσων του μηχανισμού πραγματοποιήθηκαν με την υπολογιστική μέθοδο DFT.

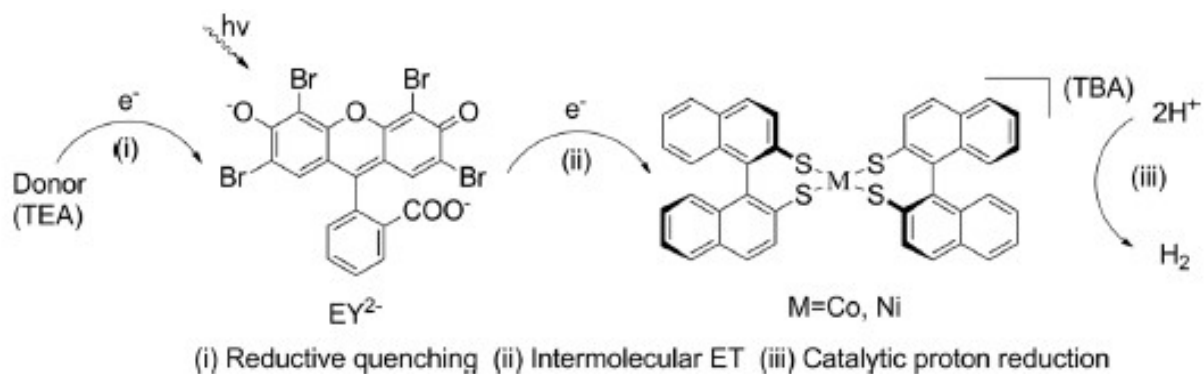
Πίνακας 5: Αποτελέσματα Bulk ηλεκτρόλυσης σε DMF στα -1.67V vs Fc, [cat]=1mM, [TFA]=50mM, ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, και το υδρογόνο ποσοτικοποιήθηκε με GC

Σύμπλοκο	TON
1	15
2	25
3	12
2 (0.1mM)	47



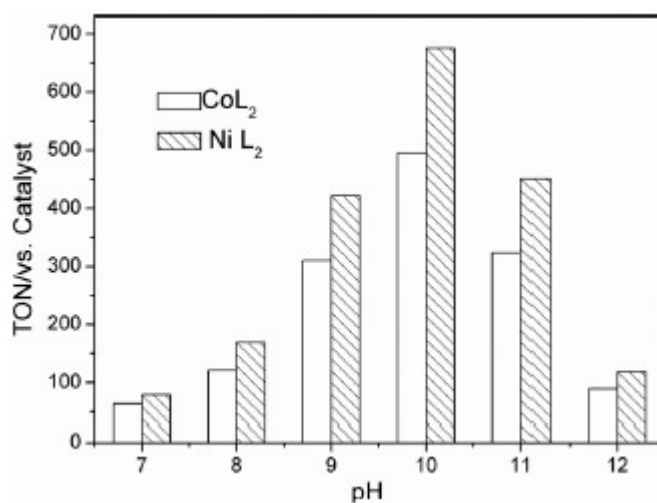
Εικόνα 36 Υπολογισμένα με τη μέθοδο DFT ενδιάμεσα του προτεινόμενου μηχανισμού για το σύμπλοκο 1[68]

Άλλη ομάδα ασχολήθηκε με το εξής σύστημα:[76]



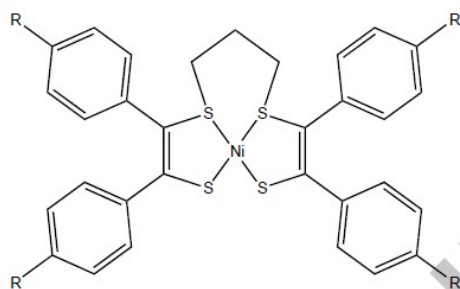
Εικόνα 37 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, όπου δότης TEA (10% v/v), PS παράγωγο εοσύνης (0.4mM), καταλύτης νικελίου ή κοβαλτίου (0.1mM), βέλτιστο pH= 10, διαλύτες ακετονιτρίλιο/ νερό 1:1. (i) Αναγωγική αποδιέγερση, (ii) Υπερμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου και (iii) Καταλυτική αναγωγή πρωτονίου

Το σύμπλοκο νικελίου φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το αντίστοιχο του κοβαλτίου (βέλτιστο pH=10):



Εικόνα 38 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με το παραπάνω σύστημα σε διάφορα pH

Τέλος, στη βιβλιογραφία [77] παραγωγής υδρογόνου συναντώνται και γεφυρωμένα διθειολένια, όπως το παρακάτω σύμπλοκο:



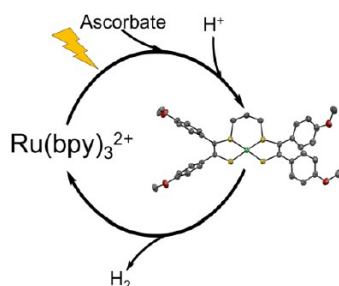
Εικόνα 39 Αλκυλιωμένοδιθειολενικό σύμπλοκο του νικελίου

R= -H (1), -OCH₃ (2)

Το σύστημα αποτελείται από το σύμπλοκο [Ru(bpy)₃]Cl₂ ως PS σε συγκέντρωση 0.35mM, δότη ηλεκτρονίων διάλυμα ασκορβικών (ασκορβικό οξύ εξουδετερώθηκε με NaOH ως τη βέλτιστη ρυθμιστική ικανότητα) σε βέλτιστο pH=4 και συγκέντρωση 0.2mM, συγκέντρωση καταλυτών 0.15mM και διαλύτη ακετονιτρίλιο: νερό (1:1).

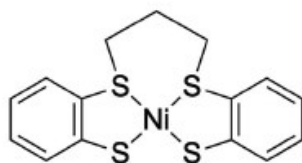
Ο καταλύτης 2 παράγει περισσότερο υδρογόνο (73 TON) σε σύγκριση με το καταλύτη 1 (25 TON) σε χρονικό διάστημα 5h. Η διαφορά στην καταλυτική τους ικανότητα μπορεί να εξηγηθεί βάση του ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο κορμό NiS₄ αυξάνεται στη περίπτωση του 2.

Παρόλα αυτά, τα δύο γεφυρωμένα σύμπλοκα έχουν μικρότερη απόδοση από τα αντίστοιχα μη γεφυρωμένα, γεγονός που εξηγείται από το ότι κατά την αναγωγή του κόρου αυτού παρατηρούνται παραμορφώσεις της δομής και γενικά υπάρχει μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση της “επίθεσης” του υδρογόνου πάνω στο κορμό κατά τη διάρκεια του μηχανισμού.

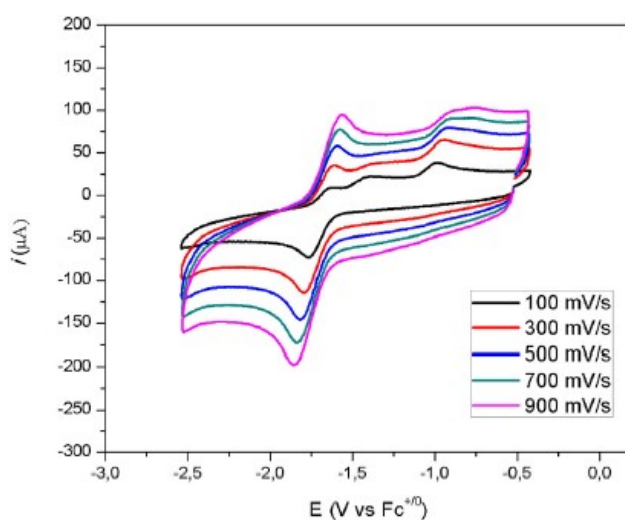


Εικόνα 40 Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου του παραπάνω συστήματος

Σε πρόσφατο άρθρο της ερευνητικής ομάδας, μελετάται η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή ορισμένων του παρακάτω αλκυλιωμένου διθειολενικού σύμπλοκου. [83]

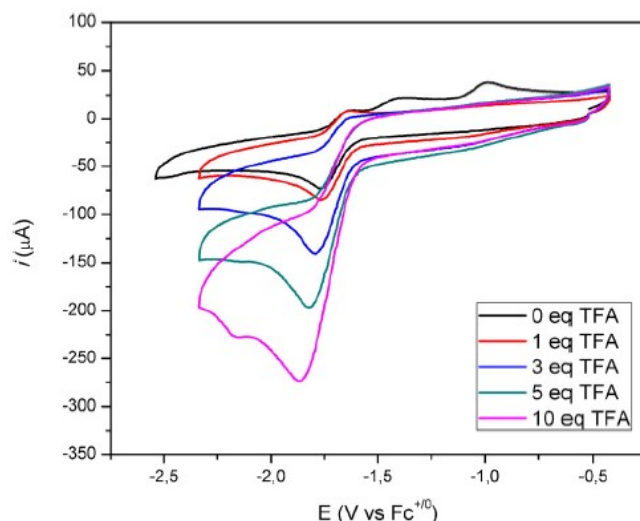


Εικόνα 41 Αλκυλιωμένο διθειολενικό σύμπλοκο 1



Εικόνα 42 Κυκλικό βολταμογράφημα του 1 σε πολλά scan rates και διαλύτη DMF με TBAPH_6 ως ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα, Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο Πλατίνας.

Η κυκλική βολταμετρία του 1 μετρήθηκε σε DMF. Το κύριο αναγωγικό κύμα παρατηρήθηκε σε $E = -1.70 \text{ V vs Fc}^{+/0}$, φαίνεται ήμι- αντιστρεπτό και αποδίδεται σε αναγωγή του Ni(II) σε Ni(I) . Το μη αντιστρεπτό καθοδικό κύμα σε $E = -1.75 \text{ V}$ αποδίδεται σε αναγωγή του ουδέτερου 1 σε μονοανιοντική του μορφή. Παρατηρήθηκαν επίσης τρία ανοδικά κύματα σε scan rate 100 mV sec^{-1} στα -1.65 V , -1.40 V και $-1.00 \text{ V vs Fc}^{+/0}$. Με αύξηση του scan rate μέχρι τα 900 mV sec^{-1} , εξαφανίζεται το ανοδικό κύμα στα -1.40 V ενώ το ανοδικό κύμα στα -1.65 V γίνεται πιο εμφανές. Τα αποτελέσματα αυτά προτείνουν ότι, λόγω των αναγωγών, συμβαίνουν σημαντικές δομικές αλλαγές και παραμορφώσεις στο περιβάλλον γύρω από το ιόν του νικελίου.



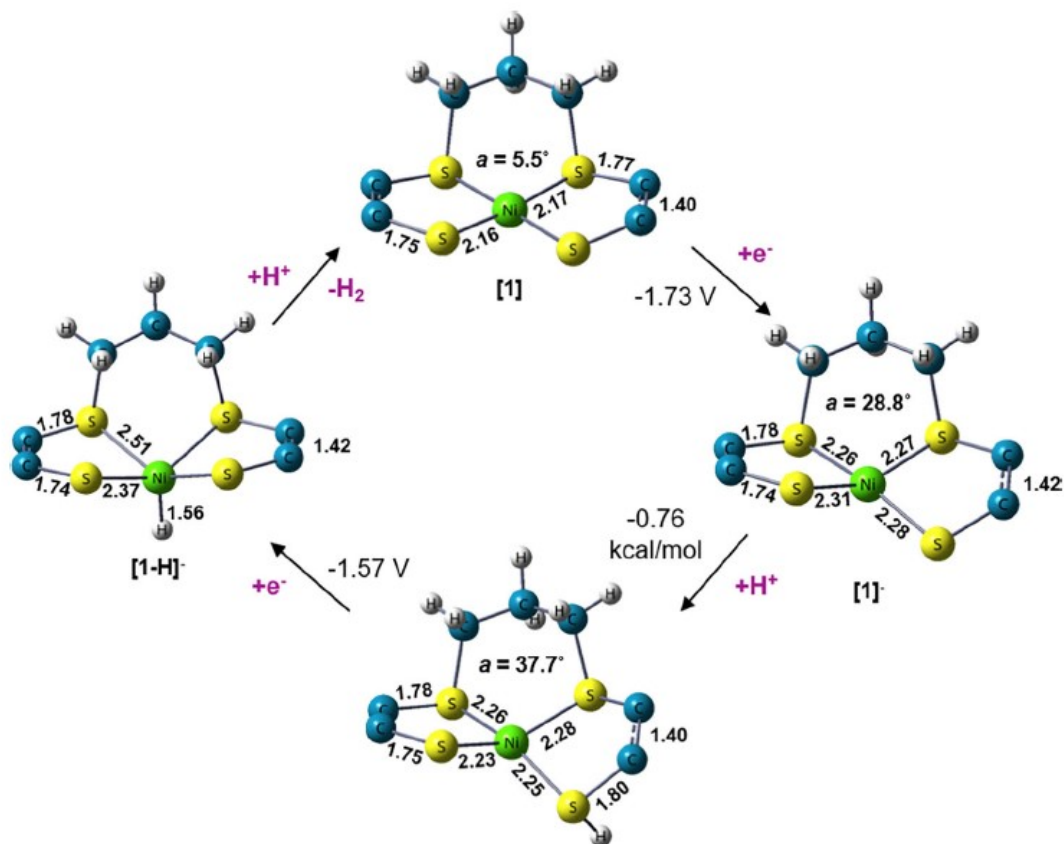
Εικόνα 43 Κυκλικό βολταμογράφημα του 1 παρουσία αυξανόμενων ισοδύναμων TFA

Η προσθήκη ισοδύναμων TFA σε διάλυμα του 1 προκαλεί την εμφάνιση καταλυτικών κυμάτων που αυξάνονται πάνω στο κύμα που αποδόθηκε στην αναγωγή του ουδέτερου ένα σε μονοανιοντική του μορφή. Το πρώτο κύμα εμφανίζεται στα $E = -1.70\text{V}$, ενώ όταν έχουν προστεθεί 5 ισοδύναμα (5Mm) TFA, ένα δεύτερο καθοδικό κύμα εμφανίζεται στα -2.12 vs Fc . Τα δύο κύματα αποδίδονται σε αναγωγές πρωτονίων προκαλούμενες από το σύμπλοκο 1, καθώς άμεση αναγωγή των πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα γίνεται σε πολύ πιο αρνητικά δυναμικά. Το διάγραμμα του καταλυτικού ρεύματος συναρτήσεως της τετραγωνικής ρίζας του scan rate είναι γραμμικό- χαρακτηριστικό ομογενών διεργασιών. Η ομογένεια του συστήματος επιβεβαιώθηκε και με τη διενέργεια rinse test.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις σε συνδυασμό με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι η προσθήκη της άλκυλο- ομάδας στα άτομα S σταθεροποιεί την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο κέντρο NiS_4 του καταλύτη και, συνεπώς, καθιστά πιο βασικό και περισσότερο πυρηνόφιλο το μεταλλικό κέντρο. Παρατηρείται λοιπόν ότι η αναγωγή Ni(II)/Ni(I) στο σύμπλοκο 1 γίνεται πιο εύκολα (σε πιο θετικά δυναμικά), σε σύγκριση με το μη αλκυλιωμένο Ni(bdt)_2 , του οποίου δυναμικό αναγωγής δεν εμφανίζεται σε πιο θετικά δυναμικά από -2.0V .

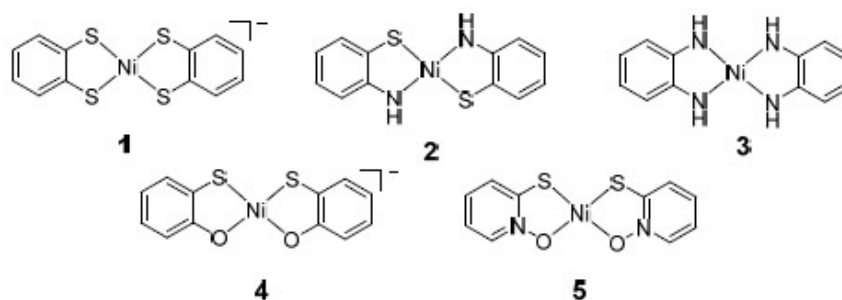
Παρουσία TFA, το καταλυτικό κύμα εμφανίζεται στο κύμα αναγωγής Ni(II)/Ni(I) , δείχνοντας ότι το πρώτο βήμα του καταλυτικού κύκλου είναι μια πρωτονίωση στο μεταλλικό κέντρο. Αυτό επιβεβαιώθηκε θεωρητικά (υπολογισμένο δυναμικό αναγωγής 1.73V / πειραματικό δυναμικό αναγωγής -1.70V vs Fc). Θεωρητικά υπολογίσθηκε ότι η πρωτονίωση συμβαίνει σε μη αλκυλιωμένο άτομο θείου και στη

συνέχεια μια εσωμοριακή μεταφορά πρωτονίου που παράγει ένα ενδιάμεσο μεταλοϋδρίδιο, είναι πιο ευνοϊκή ενεργειακά από τη δημιουργία υδριδίου απευθείας.



Εικόνα 44 Προτεινόμενος μηχανισμός για το σύμπλοκο 1

Βασιζόμενοι σε διθειολενικά σύμπλοκα και προσθέτοντας ετεροάτομα όπως άζωτο ή οξυγόνο, η ομάδα του Dasset. et.al. μελέτησε τα εξής θειολικά σύμπλοκα: [72]



Εικόνα 45 Δομές θειολικών καταλυτών νικελίου[72]

Τα παραπάνω τετραγωνικά σύμπλοκα 2,3,4 βρέθηκαν να είναι ενεργά στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με φωτοευαίσθητοποιητή φλουορεσκεΐνη και δότη TEOA σε pH=9,8, TON=6000 και σταθερότητα μεγαλύτερη των 100 ωρών. Το

σύμπλοκο 1 είναι ανενεργό στο συγκεκριμένο σύστημα. Αν στους ίδιους καταλύτες 1-5 αξιοποιηθούν ως PS οι κβαντικές τελείες CdSe και δότης το ασκορβικό οξύ σε pH=4,5 επιτυγχάνεται μέχρι και TON=280000 (σύμπλοκα 2,4,5). Στο σύστημα με τη φλουορεσκεινή γίνεται αναγωγική απόσβεση του PS* σε PS⁻ και μεταφορά ηλεκτρονίου στο καταλύτη, ενώ στο σύστημα των κβαντικών τελειών γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίου στο καταλύτη από τη διεγερμένη μορφή PS*.

Τα φάσματα UV-Vis των 1-4 διαθέτουν ταινία LLCT, που αποδεικνύει την ύπαρξη υποκαταστάτη με ριζικό ή ανιοντικό χαρακτήρα. Στα σύμπλοκα 2,3, το νικέλιο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +2 με d⁸ ηλεκτρονιακή δόμηση, ενώ στα σύμπλοκα 1,4 υπάρχει ανισοτροπία με βασική μορφή [Ni^{II}(L⁻)(L²⁻)]⁻ και εναλλακτική [Ni^{III}(L²⁻)]⁻ (αποτελέσματα από φάσματα EPR). Σημειώνεται ότι για το Ni(mpro)₂ (αριθμός 5 στην εικόνα), που είναι ένα θειολικό σύμπλοκο με οξυγόνουχο υποκαταστάτη, παρατηρείται απώλεια ταινίας LLCT στο φάσμα UV-Vis απορρόφησης, που αποδεικνύει την έλλειψη υποκαταστάτη με ριζικό ή ανιοντικό χαρακτήρα άρα και τη μη οξειδοαναγωγική ενεργότητά των υποκαταστατών. Επιπλέον, τα τροχιακά σθένους δεν έχουν χαρακτήρα υποκαταστάτη.

Όσον αφορά την ηλεκτροχημική μελέτη τους, τα σύμπλοκα 2, 4, 5 είναι καλύτεροι ηλεκτροκαταλύτες από τα άλλα. Ηλεκτρόλυσή τους αποδίδει σχεδόν ποσοτικά (Faradaic yield), ακόμη και σε μη απιονισμένο νερό ή και αλατόνερο. Στη περίπτωση του 2 υπάρχει ξεκάθαρα πρωτονιωμένο ενδιάμεσο, ενώ στη περίπτωση του 5 δεν έχει απομονωθεί κάποιο πρωτονιωμένο ενδιάμεσο και υπολογισμοί δείχνουν να σχηματίζει μεταλλικό υδρίδιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Οργανολογία και Μέθοδοι

4.1 Όργανα

1) Οργανολογία φασματοφωτομετρίας UV-Vis.

Η καταγραφή των φασμάτων ηλεκτρονικής απορρόφησης έγινε σε φασματοφωτόμετρο τύπου double beam UV1900 UV-Vis spectrometer της Shimadzu συνδεδεμένο με υπολογιστή με το αντίστοιχο λογισμικό, σε θερμοκρασία δωματίου 25°. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1cm. Η επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα Origin Pro 9.0 της Origin Lab.

2) Αέριος χρωματογράφος τύπου 430– GC (Gas Chromatographer).

Τα πειράματα φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν με δυο λάμπες λευκού φωτός ($\lambda=400-700\text{nm}$) τύπου LED, ισχύος 10 W η κάθε μια (1000 lumen), και τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για χρονικό διάστημα συνήθως λίγο μεγαλύτερο της μιας μέρας (ανάλογα το δείγμα και τα αρχικά αποτελέσματα).

Τα χρωματογραφήματα των πειραματικών δοκιμών καταγράφηκαν σε αέριο χρωματογράφο τύπου 430–GC (Gas Chromatographer), TCD της BRUCHER, συνδεδεμένο με υπολογιστή. Τα αποτελέσματα εμφανίστηκαν στο πρόγραμμα Galaxie της εταιρίας Varian.

3) Οργανολογία κυκλικής βολταμμετρίας

Για τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat και αντίστοιχο λογισμικό.

4.2 Αντιδραστήρια

Στα πλαίσια της μελέτης μας χρησιμοποιήθηκαν φωτοευαίσθητοποιητές και δότες αγορασμένοι από τη Sigma Aldrich. Τα σύμπλοκα- καταλύτες συντέθηκαν στο εργαστήριο μας.

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν επίσης ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού καθαρότητας p.a.

Το νερό ήταν απεσταγμένο ή προερχόμενο από τη συσκευή Milli-Q του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων ορατού-υπεριώδους ήταν αγορασμένοι διαλύτες φασματοσκοπικής καθαρότητας.

4.3 Περιγραφή Μεθόδων

Πειράματα φωτόλυσης

Στην αέρια χρωματογραφία, η κινητή φάση (ή «κινούμενη φάση») είναι αέριο N₂. Η στάσιμη φάση είναι στερεής φάσης μοριακών κοσκίνων (molecular sieves) 5 Å.

Ο προσδιορισμός του H₂ έγινε με αέριο χρωματογράφο TCD (Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας), με την εξής μέθοδο:

Εισαγωγέας: θερμοκρασία 70°C

Ανιχνευτής: θερμοκρασία 150°C

Φέρον αέριο: N₂

Ροή: 10ml/min

Στήλη: 5 Å molecular sieves

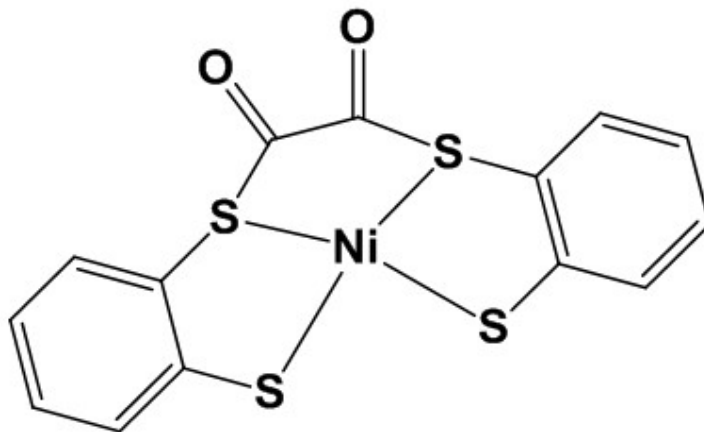
Σε ειδική γυάλινη φωτοχημική συσκευή όγκου 15 mL, προστέθηκε ποσότητα του συμπλόκου (**Cat**) και του φωτοευαισθητοποιητή(**PS**). Διαλυθήκαν σε DMF με τη βοήθεια υπερήχων και στη συνέχεια προστέθηκε ο δότης (**D**). Το διάλυμα απαερώθηκε υπό Ar για 15 min και ακτινοβολήθηκε σε λάμπα LED ψυχρού φωτός ($\lambda=400-700\text{nm}$) 10 W. Πραγματοποιήσαμε παρακολούθηση του συστήματος κινητικά υπό ακτινοβολήση μέχρι και 48 ώρες.

Κυκλική βολταμετρία

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο δίσκου χρυσού (διαμέτρου 1,6 mm), και λευκοχρύσου (διαμέτρου 0,5 cm) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς πρότυπο Ag/AgCl/ KCl και (για μη υδατικούς διαλύτες) ηλεκτρόδιο Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃ και 0,1 M (n-Bu)₄NPF₆ σε ακετονιτρίλιο) με επιπρόσθετη γέφυρα (0,5 M (n-Bu)₄NPF₆ σε MeCN) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου (8 cm², Sigma Aldrich). Το ηλεκτρόδιο εργασίας γυαλίζεται κάθε φορά πριν από τη χρήση χρησιμοποιώντας διαδοχικά διαμαντόπαστες των 6, 3 και 1 m σε πανάκι DP-Nap (Struers, Westlake, OH), εκπλένεται με νερό, ακετόνη και στεγνώνεται στον αέρα. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου καθαρίζεται σε διάλυμα H₂O₂/H₂SO₄(πυκνό) (1/4 v/v) και στεγνώνεται στο φούρνο. Η συγκέντρωση των δειγμάτων είναι 1mM και του (n-Bu)₄NPF₆ (φέρων ηλεκτρολύτης) 0,5 M. Η ταχύτητα σάρωσης: μεταξύ 100-500 mV/s. Τιμές δυναμικού: ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (F^{c+}/F^c).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Ni (C₁₄H₈S₄O₂)] (Σύμπλοκο 1)



Εικόνα 46 Μοριακή δομή συμπλόκου 1

5.1. Σύνθεση του Υποκαταστάτη:

Η σύνθεση βασίστηκε σε παρόμοιες συνθέσεις με οξαλικό χλωρίδιο της βιβλιογραφίας.[78]

Σε σφαιρική φιάλη με 20ml τετραϋδροφουράνιου (THF) διαλύονται 0,28g (2 mmol) βενζόλιο-1,2-διθειόλης (benzene-1,2-dithiol) και στο διάλυμα προστίθενται στάγδην στον απαγωγό 0,13g (1 mmol) οξαλυλοχλωριδίου (oxalylchloride) ($\rho=1,48\text{g/mL}$ - έχει ψυχθεί στο καταψύκτη). Όταν προσθέτουμε τα αντιδρώντα βγαίνουν φουσαλίδες HCl και το διάλυμα κιτρινίζει. Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για 24h (με ελαφριά θέρμανση το διάλυμα σκουραίνει). Πραγματοποιήθηκε έλεγχος καθαρότητας με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) κατά τη διάρκεια και στο τέλος της αντίδρασης (σύστημα ανάπτυξης μεθανόλη: τετραϋδροφουράνιο 19:1, $R_{f\text{οξαλυλοχλωριδίου}}=0.91$, $R_{f\text{βενζόλιο-1,2-διθειόλης}}=0.42$, $R_{f\text{προϊόν}}=0.68$). Παραλάβαμε βυσσίני ίζημα μετά από περιστροφική συμπύκνωση.

5.2. Σύμπλεξη με το Νικέλιο:

Σε σφαιρική φιάλη προστίθεται ο υποκαταστάτης σε 15mL ακετονιτρίλιο (acetonitrile), όπου δεν διαλύεται και συνεπώς τίθεται υπό θέρμανση με ψυκτήρα (σ.ζ ακετονιτρίλιου=82 °C). Προστίθενται 0,47g NiCl₂·6H₂O (2mmol) και 5mL αμμωνία, αφήνεται για 6h. Μετά αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει και υπό ανάδευση προστίθενται περίσσεια άλατος TBAPH₆,, οπότε παρατηρούμε τη καταβύθιση

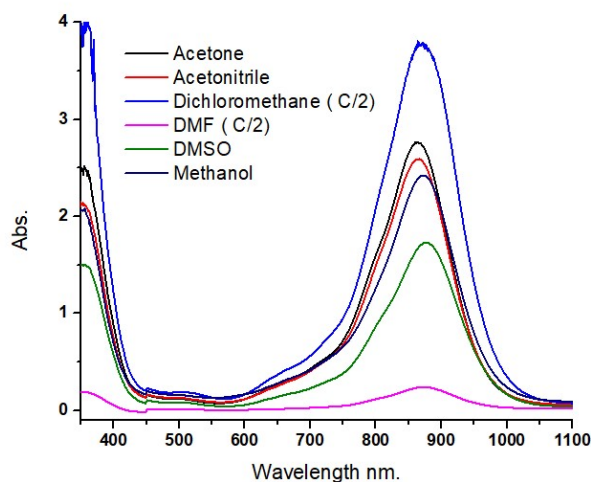
ίζηματος . Διηθούμε σε χωνί Buchner. Στον ηθμό πάνω μένει χακί ίζημα (συλλέχθηκε), το οποίο διαλυτοποιείται αν καθαριστεί με νερό. Το έκπλυμα είναι μοβ διάλυμα, από το οποίο παραλήφθηκε μαύρο ίζημα μετά από περιστροφική συμπύκνωση. Το ίζημα επαναδιαλύεται σε διχλωρομεθάνιο (Ροζ διάλυμα) και ακολουθεί ξανά περιστροφική συμπύκνωση. Το σύμπλοκο που παραλάβαμε ονομάζεται ΣΥΜΠΛΟΚΟ 1.

5.3. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου 1

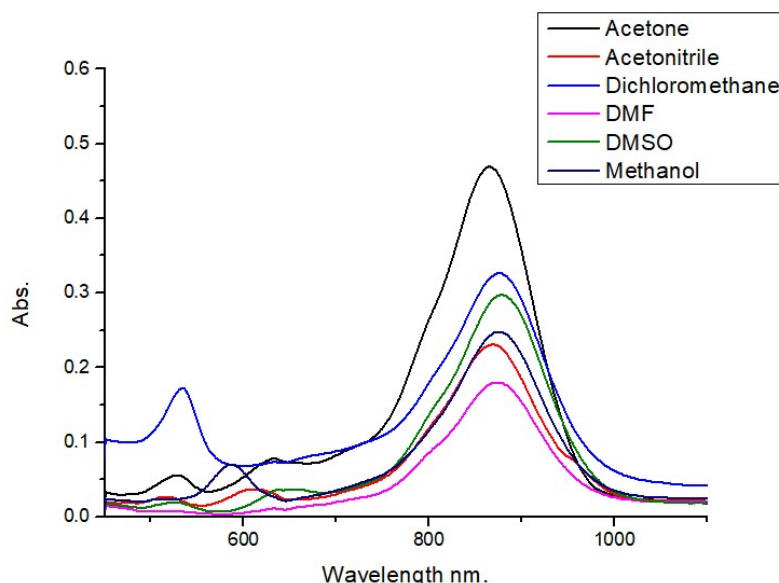
Έγινε τεστ διαλυτότητας στα 2 προϊόντα της παραπάνω σύνθεσης. Το τεστ έγινε με διάλυση 2mg του συμπλόκου σε 10mL διαλύτη. ($C=5.5 \cdot 10^{-4}M$)

Διαλύτης	Σύμπλοκο 1	Χακί παραπροϊόν
DMF	Πράσινο	Πιο θολό πράσινο
CH ₂ Cl ₂	Ροζ	Έντονο πράσινο
DMSO	Πράσινο ανοιχτό	Έντονο πράσινο
ACETONE	Γαλαζοπράσινο	Πράσινο
AcN	Γαλαζοπράσινο	Πράσινο
METHANOL	Γαλάζιο	Πράσινο
H ₂ O	Χ	Πράσινο

Καθώς το ροζ σύμπλοκο εμφάνιζε διαλυτοχρωμισμό, θέλαμε να μελετήσουμε το πώς αλλάζουν οι κορυφές στο φάσμα UV-VIS σε κάθε διαλύτη. Παρακάτω διατίθενται τα φάσματα UV-VIS που λήφθηκαν σε καθένα από τα παραπάνω διαλύματα του τεστ, Έχει επισημανθεί το πού χρειάστηκε αραίωση στη μισή συγκέντρωση.



Εικόνα 47 UV-Vis φάσμα του συμπλόκου 1 σε διαφορετικούς διαλύτες. Συγκέντρωση 2mg/10mL ($C=5.5 \cdot 10^{-4} M$) πλην εξαιρέσεων.

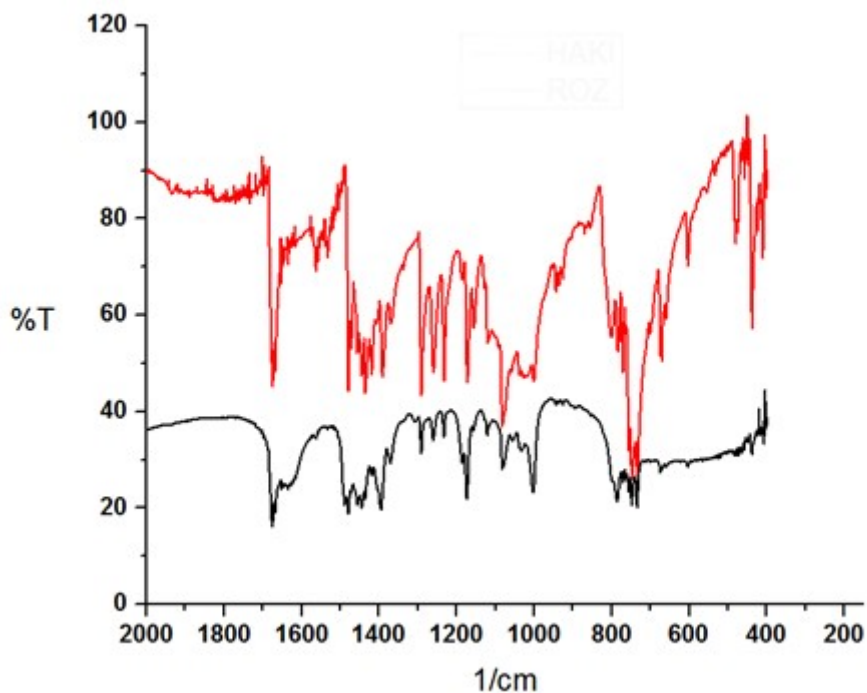


Εικόνα 48 UV-VIS φάσμα του συμπλόκου παραπροϊόντος σε διαφορετικούς διαλύτες. Συγκέντρωση 2mg/10mL

Το σύμπλοκο 1 εμφανίζει ταινία στα 900nm που αποδίδεται σε LLCT μεταπτώσεις, καθώς ο υποκαταστάτης ως διθειολένιο έχει μονο-ιοντική μορφή ή ριζικό χαρακτήρα. Η ταινία που μετακινείται στα 520 – 600nm αποδίδεται σε MLCT μεταπτώσεις. Το χακί παραπροϊόν εμφανίζει επίσης κορυφή στα 850nm που οφείλεται σε LLCT μεταπτώσεις, ενώ οι ώμοι κοντά στα 500nm είναι MLCT μεταπτώσεις. Στη περιοχή υπεριώδους οι κορυφές αποδίδονται στις επιτρεπόμενες π- π* μεταπτώσεις των υποκαταστατών.

Από ευρήματα της βιβλιογραφίας, τη χημική συμπεριφορά και διαλυτότητα, όπως και από τη λογική της σύνθεσης, καταλήξαμε πως το χακί παραπροϊόν είναι το σύμπλοκο $[Ni(bdt)_2]$, το οποίο έχει μελετηθεί ευρύτατα. Μάλιστα είναι όμοιο με το αντίστοιχο φάσμα UV-Vis του $[Ni(bdt)_2]$, όπως βρέθηκε στη βιβλιογραφία.[74]

Λήφθηκε επίσης φάσμα IR των δύο συμπλόκων, όπου θέλαμε να μελετήσουμε ορισμένες χαρακτηριστικές δονήσεις και τάσεις δεσμών.

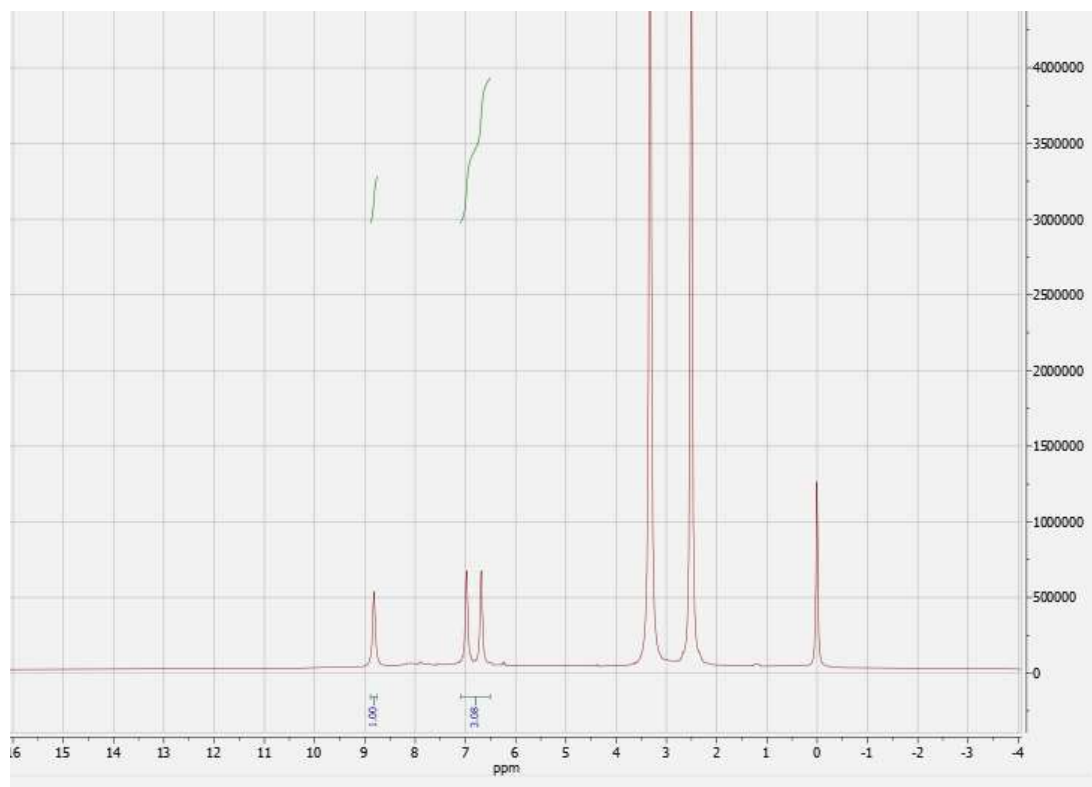


Εικόνα 49 Φάσμα IR του σύμπλοκου 1 (κόκκινο) και του χακί παραπροϊόντος (μαύρο)

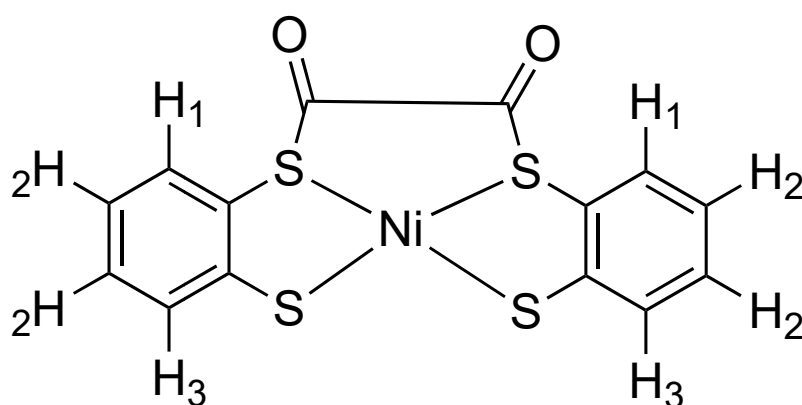
Το φάσμα IR του παραπροϊόντος ταυτίζεται με το αντίστοιχο του $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ από τη βιβλιογραφία⁷⁴, ενώ το φάσμα του συμπλόκου 1 εμφανίζει χαρακτηριστικές δονήσεις και τάσεις δεσμών στη περιοχή των: [79]

- 730 cm^{-1} που αποδίδονται σε C- S
- $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ C αρωματικοί
- 1700 cm^{-1} καρβονυλομάδες

Στη συνέχεια το σύμπλοκο 1 χαρακτηρίστηκε και με ^1H - NMR, σε δευτεριωμένο διαλύτη ακετονιτρίλιο.



Εικόνα 50 Φάσμα ^1H -NMR του συμπλόκου 1



Οι κορυφές των πρωτονίων στο NMR συμπίπτουν με τα πρωτόνια του συμπλόκου που συνθέσαμε. Επίσης το NMR στη διαμαγνητική περιοχή δείχνει να είναι σύμφωνο με τη δομή του συμπλόκου, όπου το νικέλιο είναι σε οξειδωτική κατάσταση +2 και οι υποκαταστάτες σε -1. Το σύμπλοκο επίσης είναι τετραγωνικό.

Οι κορυφή στα 8.82 ppm αντιστοιχεί σε δύο υδρογόνα και αποδίδεται στα υδρογόνα H1, ενώ οι κορυφές στα 6.99 και 6.71 ppm στα 6 υδρογόνα H2 και H3.

Η κορυφή στα 2.43 ppm αποδίδεται στο ακετονιτρίλιο και η κορυφή στα 3.24 ppm στο νερό ενώ οι προηγούμενες σε διαλύτες που απέμειναν από εκπλύσεις και σύνθεση. (THF, αιθέρας).

5.4. Συστήματα Κρυστάλλωσης

Επιχειρήσαμε τη κρυστάλλωση του συμπλόκου 1, αλλά αναμένονται περαιτέρω προσπάθειες για την επιτυχή καταβύθιση αναλύσιμου κρύσταλλου.

Οι τεχνικές που δοκιμάστηκαν είναι:

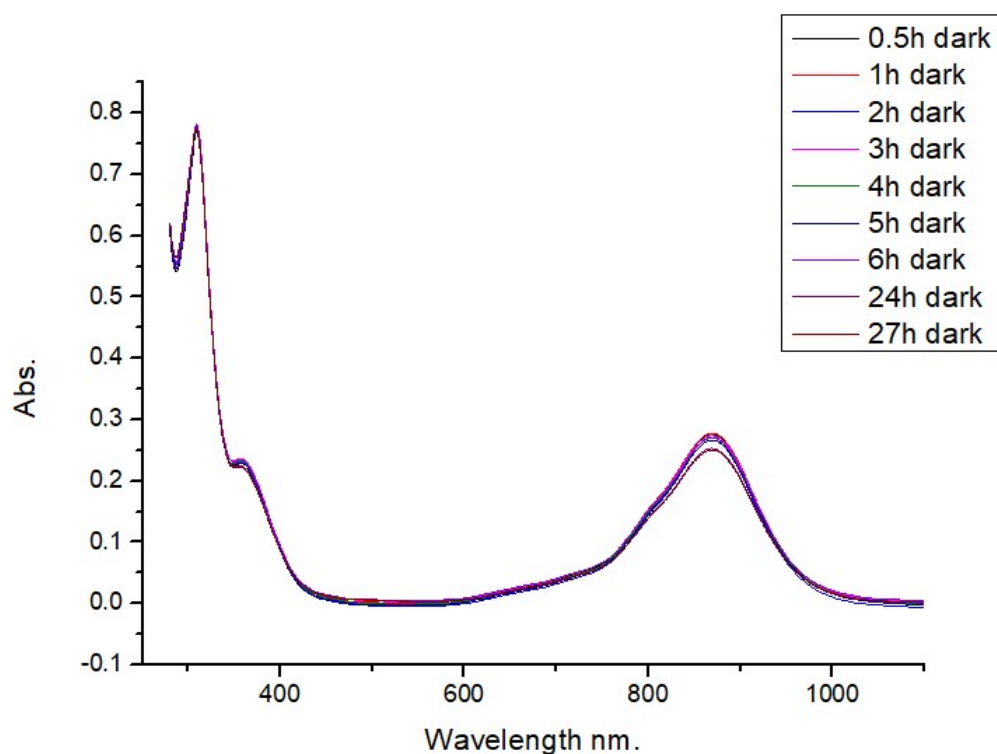
- Η διάχυση ατμών, όπου το διάλυμα του συμπλόκου περιέχεται σε μικρό δοχείο, το οποίο τοποθετείται ανοιχτό μέσα σε μεγαλύτερο δοχείο που περιέχει ένα αντιδιαλύτη πιο πτητικό από τον διαλύτη. Το μεγαλύτερο δοχείο κλείνεται καλά, οπότε οι ατμοί του αντιδιαλύτη διαχέονται αργά μέσα στο διάλυμα.
- Η διάχυση διαλυτών, όπου το διάλυμα του συμπλόκου τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα και ο αντιδιαλύτης μικρότερης πυκνότητας προστίθεται σταγδόν και προσεκτικά με πιπέτα ώστε να δημιουργηθούν δύο φάσεις. Οι κρύσταλλοι μπορούν να σχηματιστούν στη μεσεπιφάνεια των δύο φάσεων.

Πίνακας 6 Συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκου 1

α/α	Διαλύτης	Αντιδιαλύτης	Παρατηρήσεις
1	μεθανόλη	εξάνιο	Μη κρυσταλλικό στερεό
2	CH ₂ Cl ₂	εξάνιο	Κρύσταλλοι μη αναλύσιμοι
3	CH ₂ Cl ₂	διαιθυλαιθέρας	Κρύσταλλοι μη αναλύσιμοι
4	CHCl ₃	εξάνιο	Μη κρυσταλλικό στερεό
5	CH ₂ Cl ₂	κυκλοεξάνιο	Μη κρυσταλλικό στερεό
6	DMSO	διαιθυλαιθέρας	Μη κρυσταλλικό στερεό
7	ακετονιτρίλιο	εξάνιο	Μη κρυσταλλικό στερεό
8	ακετονιτρίλιο	κυκλοεξάνιο	Μη κρυσταλλικό στερεό

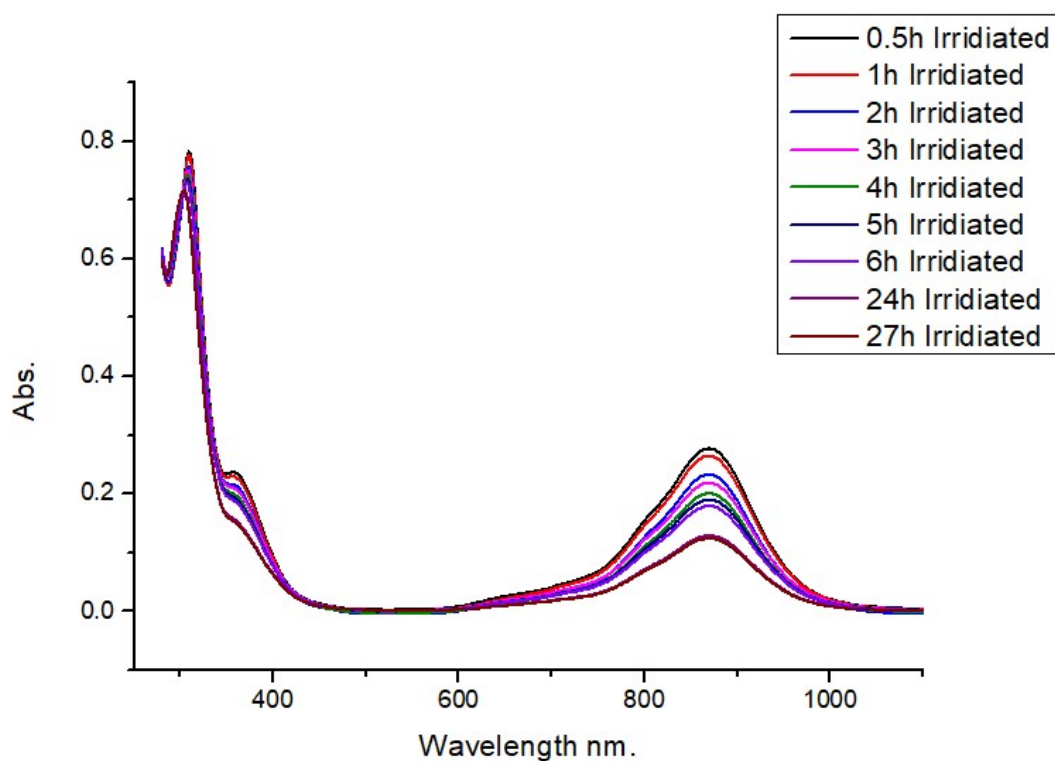
5.5. Φασματοσκοπική μελέτη σταθερότητας του συμπλόκου

Εξετάσαμε τη θερμική σταθερότητα του συμπλόκου 1 (χωρίς ακτινοβοληση), όπως και τη φωτοσταθερότητά του (υπό έκθεση σε λάμπα τύπου LED στο ορατό φάσμα, $\lambda > 400\text{nm}$).



Εικόνα 51: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1 στο σκοτάδι και σε διαλύτη DMF και συγκέντρωση 10^{-4}M κατά το πέρασ 27h

Παρατηρούμε ότι στο σκοτάδι είναι πρακτικά σταθερό στο σκοτάδι. Από τις 24h παρατηρείται μικρή μείωση της έντασης της LLCT ταινιάς αλλά και του MLCT ώμου.



Εικόνα 52 Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου 1 σε διαλύτη DMF υπό ακτινοβολήση και συγκέντρωση 10^{-4} M κατά το πέρασ 27h

Στο φως παρατηρείται πιο έντονη μείωση της απορρόφησης αρχίζοντας από τη 1^η ώρα. Δεν έχουμε ολική καταστροφή γιατί δεν εμφανίζεται κάποιο ισοσβεστικό σημείο.

5.6. Δοκιμή διαφορετικής συνθετικής πορείας για το σύμπλοκο 1

Βασιζόμενοι σε προηγούμενες δημοσιεύσεις γεφυρωμένων διθειολενίων του εργαστηρίου[79], δοκιμάσαμε διαφορετική πορεία σύνθεσης για να παραχθεί το σύμπλοκο 1 ώστε να καταφέρουμε να πάρουμε αναλύσιμους κρυστάλλους. Άρχισε με αντιδρών το $\text{Ni}(\text{bdt})_2$, από το οποίο παρήγαμε το κόκκινο διανιόν του σε έντονα αναγωγικό περιβάλλον ($\text{NaBH}_4\text{-MeOH}$) και έπειτα προστίθεται το οξαλοχλωρίδιο ώστε να προσθέσουμε τη γέφυρα. Το προϊόν που πήραμε ήταν πάλι $\text{Ni}(\text{bdt})_2$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συστήματα ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου του συμπλόκου 1

Το ομογενές σύστημα αποτελείται από τρία συστατικά, σε βασικό διάλυμα DMF:H₂O:

- τον καταλύτη που είναι το συντεθειμένο σύμπλοκο 1
- το φωτοευαισθητοποιητή φλουορεσκεΐνη
- το δότη ηλεκτρονίων τριαιθανολαμίνη (TEOA)

Αρχικά έγινε μελέτη διάφορων συγκεντρώσεων για τα τρία αυτά συστατικά ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για τη παραγωγή του υδρογόνου. Για τον καταλύτη (cat) δοκιμάστηκαν τα 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M, για τη φλουορεσκεΐνη 0,5-8mM και για το TEOA 0,1, 0,5 και 1 M, σύμφωνα με παρόμοια πειράματα της βιβλιογραφίας.[72]Μεγαλύτερες ποσότητες από αυτές θα απέκλιναν από το στόχο για πράσινη χημεία, ενώ μικρότερες δεν παράγουν υδρογόνο. Οι συσκευές μέτρησης είναι ορισμένου όγκου 15 mL. Μελετήθηκε η βέλτιστη αναλογία DMF:H₂O.Η ποσότητα του νερού μας ενδιαφέρει ώστε να είναι πιο οικολογικό το σύστημα. Επίσης διαπιστώθηκε η ομογένεια του βέλτιστου συστήματος με πείραμα δηλητηρίασης του καταλύτη με υδράργυρο. Τέλος, έγιναν πειράματα προσθήκης επιπλέον ποσότητας φωτοευαισθητοποιητή και TEOA μετά το πέρας παραγωγής του συστήματος, ως προσπάθεια επανεκκίνησής του.

Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης για το σύμπλοκο 1

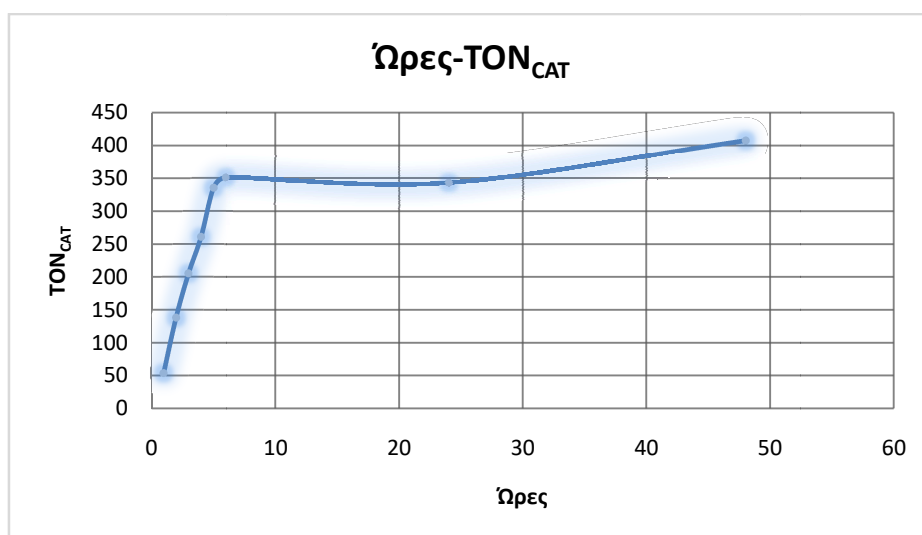
$C_{cat}(M)$	$C_{FL}(mM)$	$C_{TEOA}(M)$	H ₂ O:DMF	TON (max-24h)
10^{-4}	1	0,5	2:1	342,92
10^{-5}	1	0,5	2:1	120,67
10^{-6}	1	0,5	2:1	~0
10^{-4}	0,5	0,5	2:1	160,62
10^{-4}	0,8	0,5	2:1	271,9
10^{-4}	2	0,5	2:1	267,67
10^{-4}	8	0,5	2:1	~0
10^{-4}	1	0,1	2:1	166,89
10^{-4}	1	1	2:1	327,48
10^{-4}	1	0.5	1:1	108,41
10^{-4}	1	0.5	4:1	398,51 βέλτιστο
10^{-4}	1	0.5	4:1	496,11 βέλτιστο
10^{-4}	1	0.5	4:1	403,97 βέλτιστο
10^{-4}	1 +FI στις 24h	0.5	4:1	Πτώση απόδοσης (259,41/24h)
10^{-4}	1	0.5 +TEOAστις 24h	4:1	Πτώση απόδοσης (191,83/24h)
10^{-4}	1	0.5	4:1 Με Hg	425,44

6.1. Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης καταλύτη (C_{cat})

1^ο Πείραμα μεταβολής C_{cat} : Cat $10^{-4}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Πίνακας 8: Αποτελέσματα 1^{ου} πειράματος- Cat. $10^{-4}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

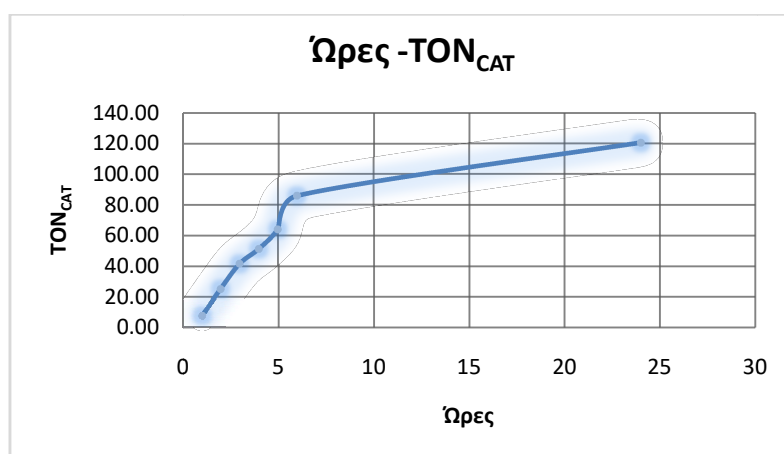
ΩΡΕΣ	TON _{cat}	H ₂ mL	AREA GC	H ₂ mol
1	54.16	1.213254	584.4	0.00005416
2	138.33	3.0985	1492.5	0.00013833
3	205.52	4.6037	2217.5	0.00020552
4	260.88	5.8437	2814.8	0.00026088
5	335.33	7.5114	3618.1	0.00033533
6	351	7.8625	3787.2	0.00035100
24	342.92	7.6814	3700	0.00034292
48	407.57	9.1295	4397.5	0.000407567



Εικόνα 53: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. $10^{-4}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2.

2° Πείραμα μεταβολής C_{cat} : Cat. $10^{-5}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

ΩΡΕΣ	TON	ml H ₂	AREA	H ₂ mol
1	7.51	1.68E-02	8.1	7.51E-07
2	25.30	5.67E-02	27.3	2.53E-06
3	41.71	0.09342	45	4.17E-06
4	51.35	0.11501	55.4	5.13E-06
5	64.14	0.14366	69.2	6.41E-06
6	86.01	0.19266	92.8	8.60E-06
24	120.67	0.2703	130.2	1.21E-05



Εικόνα 54: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. $10^{-5}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2.

3° Πείραμα μεταβολής C_{cat} : Cat. $10^{-6}M$, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Το πείραμα είχε μηδενική απόδοση σε TON.

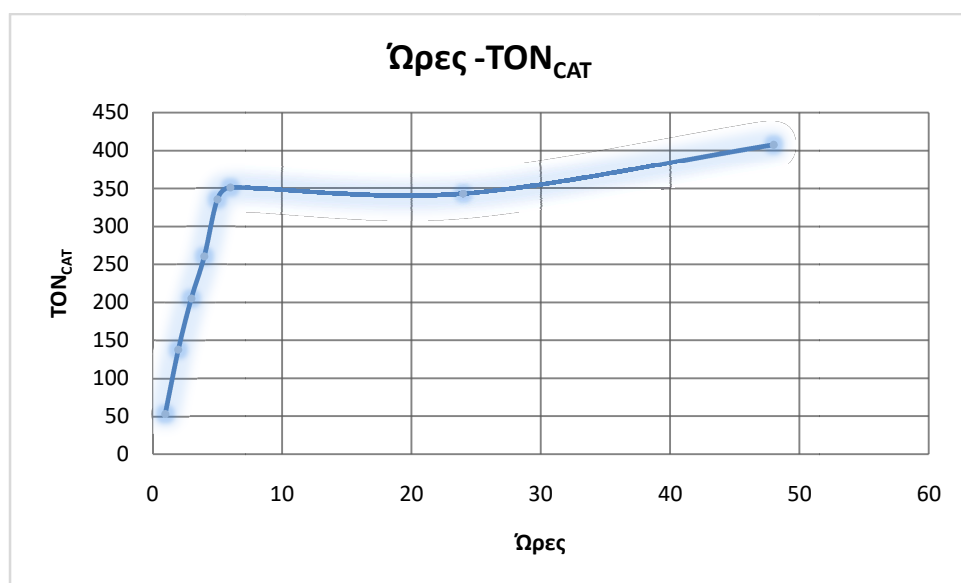
Στα αρχικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη ήταν $10^{-4}M$ και ΤΕΟΑ 0,5M, σε DMF:H₂O 1:2, οπότε και ακολούθησαν πειράματα διαπίστωσης της βέλτιστης συγκέντρωσης PS.

6.2. Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης φωτοευαισθητοποιητή (C_{PS})

1^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Πίνακας 9: Αποτελέσματα 1^{ου} πειράματος- Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

ΩΡΕΣ	TON _{cat}	H ₂ mL	AREA GC	H ₂ mol
1	54.16	1.213254	584.4	0.00005416
2	138.33	3.0985	1492.5	0.00013833
3	205.52	4.6037	2217.5	0.00020552
4	260.88	5.8437	2814.8	0.00026088
5	335.33	7.5114	3618.1	0.00033533
6	351	7.8625	3787.2	0.00035100
24	342.92	7.6814	3700	0.00034292
48	407.57	9.1295	4397.5	0.000407567

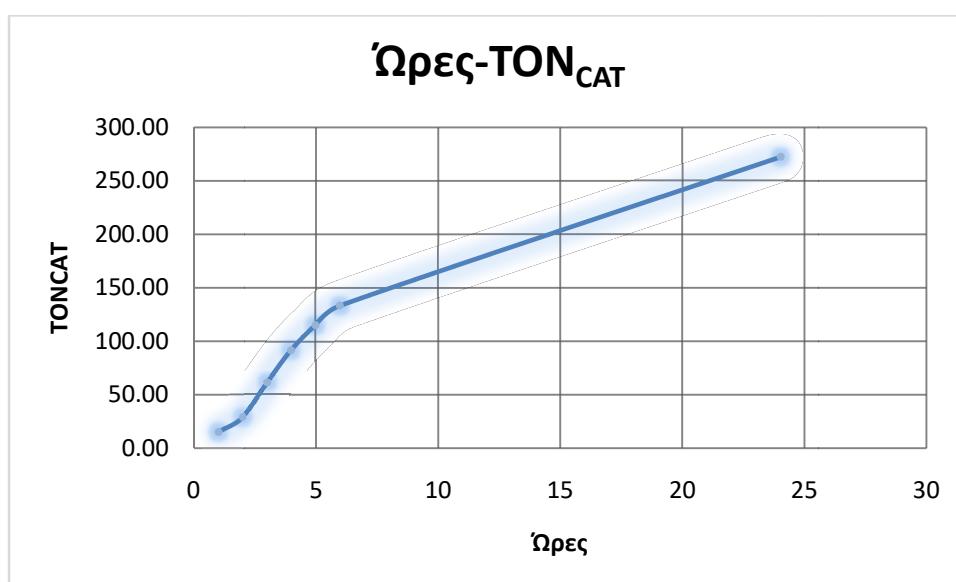


Εικόνα 55: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 1mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2.

2^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Πίνακας 10: Αποτελέσματα 2^{ου} πειράματος- Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

ΩΡΕΣ	AREAGC	H ₂ mL	TON	H ₂ mol
1	15.14	0.3392	163.4	1.51E-05
2	28.94	0.6484	312.3	2.89E-05
3	61.39	1.3752	662.4	6.14E-05
4	92.06	2.0622	993.3	9.21E-05
5	115.48	2.5868	1246	1.15E-04
6	133.57	2.992	1441.2	1.34E-04
24	271.90	6.0906	2933.7	2.72E-04

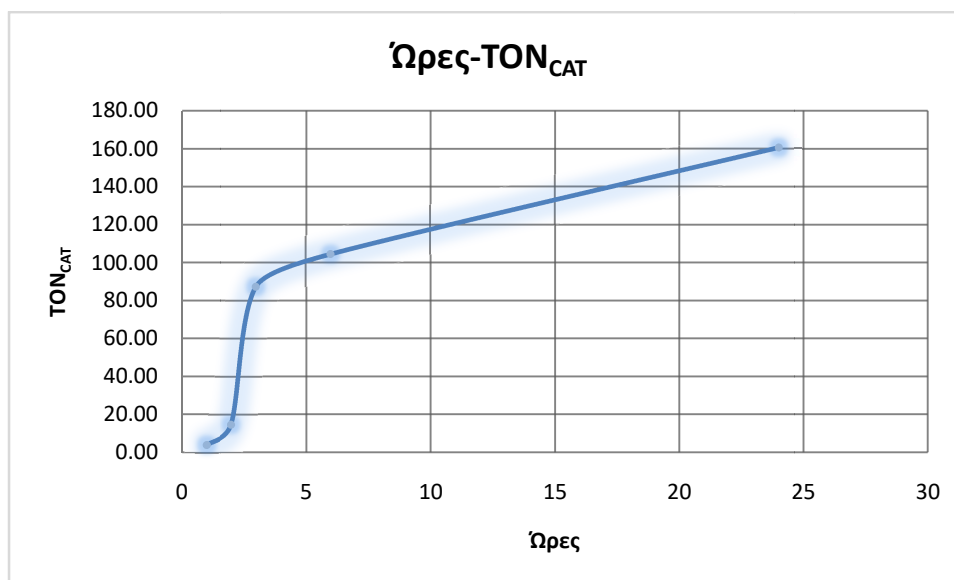


Εικόνα 56: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,8mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2, pH=10,55.

3^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Πίνακας 11: Αποτελέσματα 3^{ου} πειράματος- Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

ΩΡΕΣ	TON	ml H ₂	AREA	H ₂ mol
1	4.31	0.0965	46.5	4.31E-06
2	15.00	0.3359	161.8	1.50E-05
3	87.45	1.959	943.6	8.75E-05
6	104.57	2.3424	1128.3	1.05E-04
24	160.62	3.5978	1733	1.61E-04

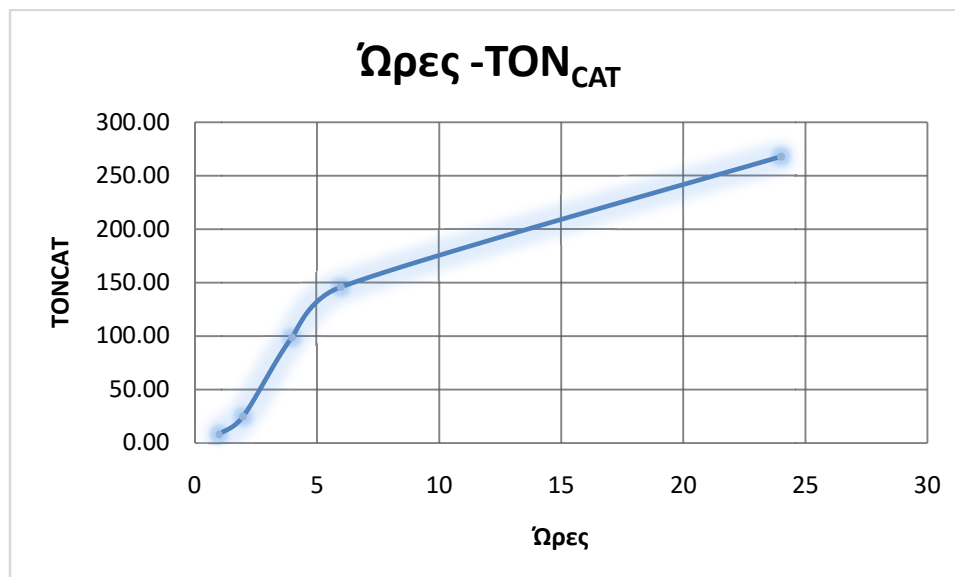


Εικόνα 57. Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 0,5mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M DMF: H₂O 1:2 pH=10,55.

4^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 2mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2

Πίνακας 12: Αποτελέσματα 4^{ου} πειράματος- Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 2mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF:H₂O 1:2 , pH=10,55

ΩΡΕΣ	TON	ml H2	AREA	H2 mol
1	7.82	0.1752	84.4	7.82E-06
2	24.61	0.5512	265.5	2.46E-05
4	98.66	2.21	1064.5	9.87E-05
6	145.71	3.264	1572.2	1.46E-04
24	267.67	5.9959	2888.1	2.68E-04

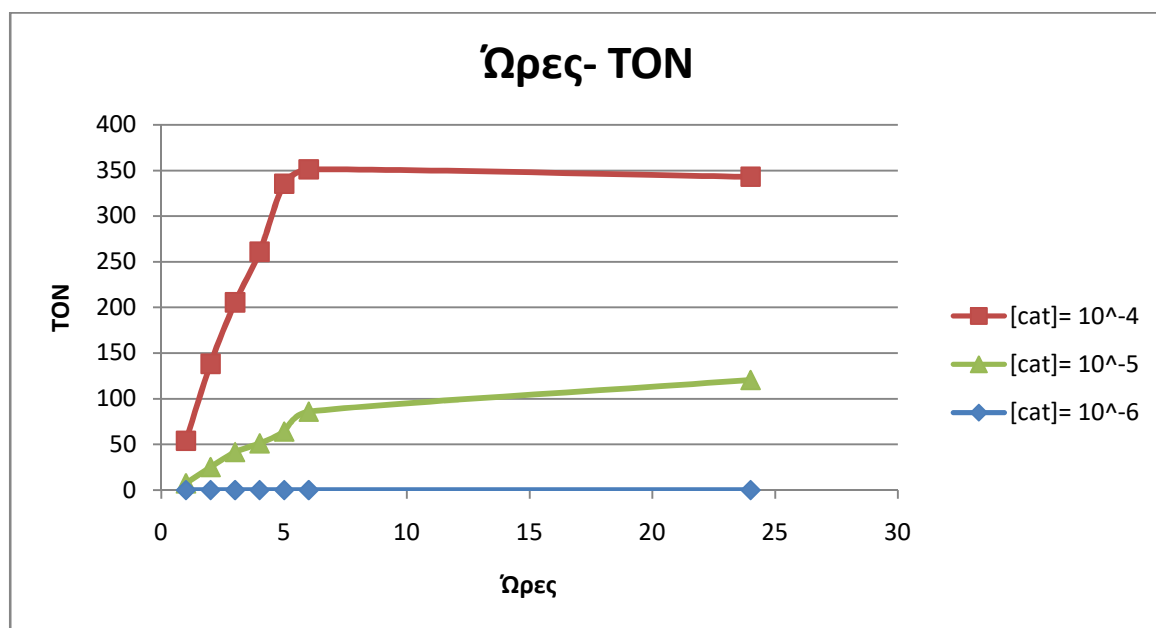


Εικόνα 58. Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10⁻⁴M, φλουορεσκεΐνη 2mM σε υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ 0,5M, DMF: H₂O 1:2, pH=10,55.

Μετά τα ανωτέρω πειράματα συγκρίναμε τα συστήματα ως προς την αποδοτικότητα τους και την εξάρτηση της με την συγκέντρωση της φλουορεσκεΐνης και συμπεραίνουμε ότι η αποδοτικότερη συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης για το σύστημα είναι το 1mM.

6.3. Τελικά πειράματα και συμπεράσματα

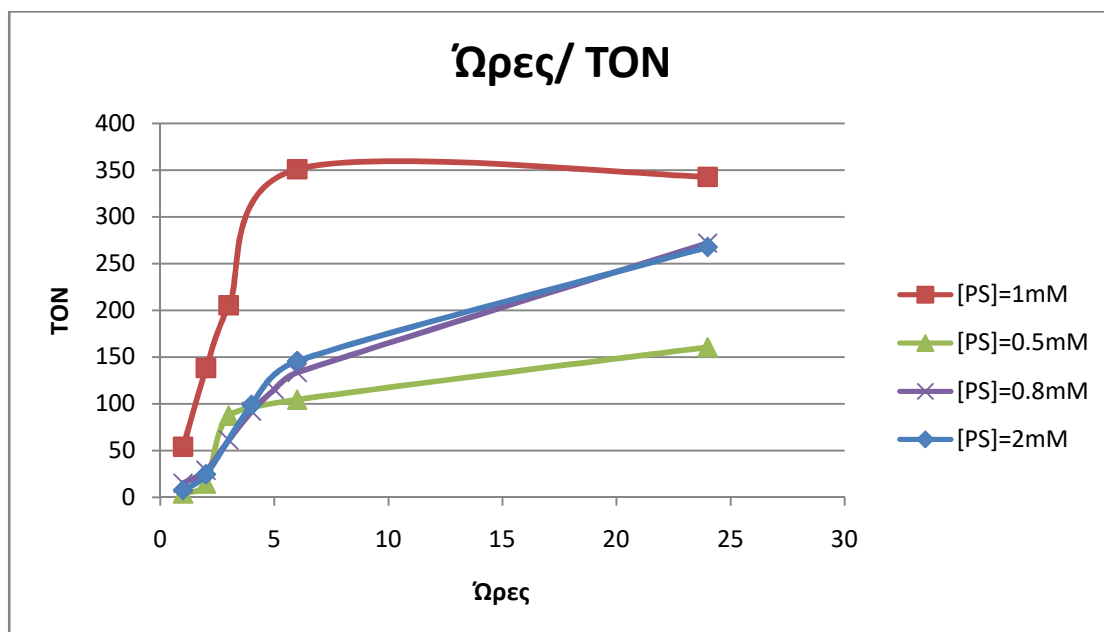
Ακολουθούν συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από σύγκριση αποδόσεων διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη και φωτοευαιθητοποιητή.



Εικόνα 59 Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις σύμπλοκου 1

Πίνακας 13 Σύγκριση αποδόσεων στις 24h

[cat]/ M	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
TON/ 24h	342.92	120.67	0

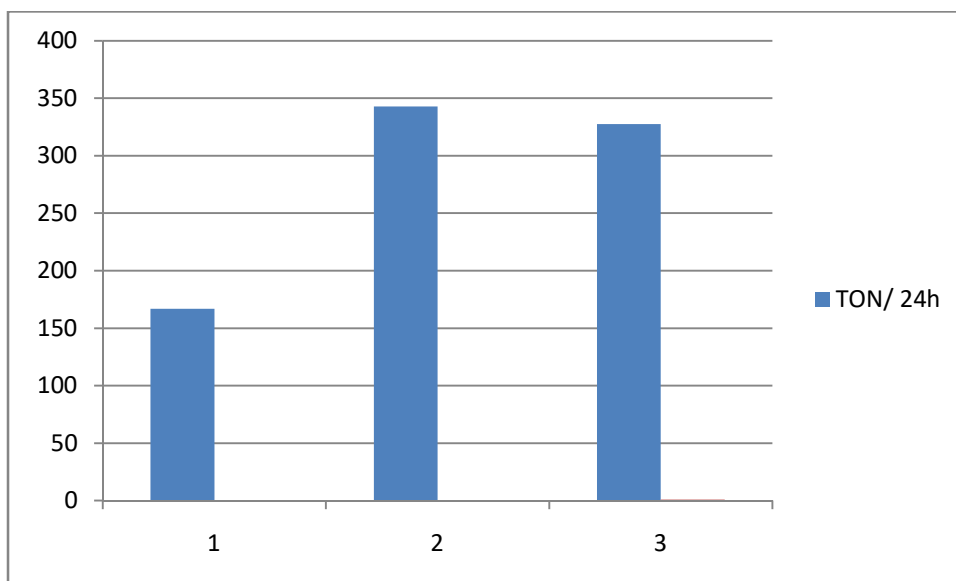


Εικόνα 60 Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις PS

Πίνακας 14 Σύγκριση αποδόσεων στις 24h

[PS]/ mM	1	0.5	0.8	2
TON/ 24h	342.92	160.62	271.9	267.67

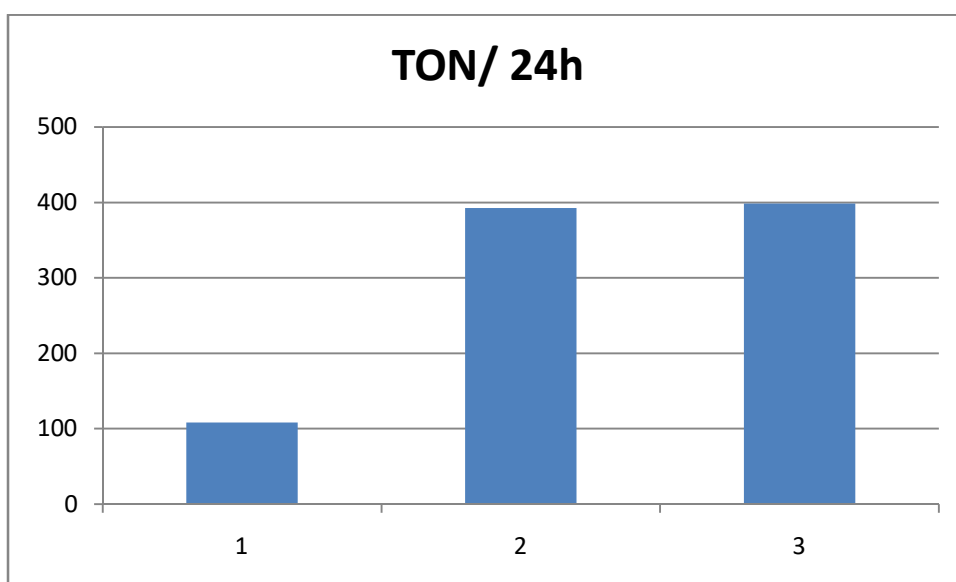
Μετά την εύρεση της βέλτιστης συγκεντρώσεως του καταλύτη και του φωτοευαίσθητοποιητή επακολούθησαν πειράματα αλλαγής της συγκεντρώσεως του ΤΕΟΑ.



Εικόνα 61 Σύγκριση απόδοσης σε TON /24h για 1=0,1M, 2=0,5 και 3=1M TEOA

Παρατηρούμε ότι με μείωση της συγκέντρωσης TEOA στο διάλυμα μειώνεται και η απόδοση του συστήματος. Γνωρίζουμε επίσης ότι η φλουορεσκεΐνη καταστρέφεται παρουσία TEOA υπό ακτινοβολήση[72,80]. Βέλτιστη συγκέντρωση διαπιστώθηκε η 0,5M.

Ακολούθησαν πειράματα αλλαγής αναλογιών διαλύτη.



Εικόνα 62 Σύγκριση αποτελεσμάτων για 1= H₂O/DMF 1:1, 2=H₂O/DMF2:1, 3= H₂O/DMF4:1

Καταλήγουμε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα τα έχουμε για σύστημα με διαλύτες H₂O/DMF σε αναλογία 4:1.

Άρα το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου για το ανωτέρω σύμπλοκο είναι με συγκέντρωση του καταλύτη 10^{-4} M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 1mM, ΤΕΟΑ σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτες H₂O/ DMF σε αναλογία 4:1.

Το βέλτιστο σύστημα μελετήθηκε άλλες 2 φορές, για να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, εφόσον παρατηρούμε μείωση του ρυθμού αύξησης της απόδοσης στις 24h, αποφασίσαμε τότε να προσθέσουμε ξανά την αρχική ποσότητα ΤΕΟΑ ή φλουορεσκεΐνης, ώστε να δούμε αν έτσι η παραγωγή υδρογόνου θα αποκατασταθεί. Τέλος, εκτελέσαμε πείραμα στο οποίο προσθέσαμε στο σύστημα στοιχειακό υδράργυρο (~0.5 mL), για να διαπιστώσουμε αν θα δηλητηριαστεί ο καταλύτης και κατ' επέκταση την ομογένεια του συστήματος.

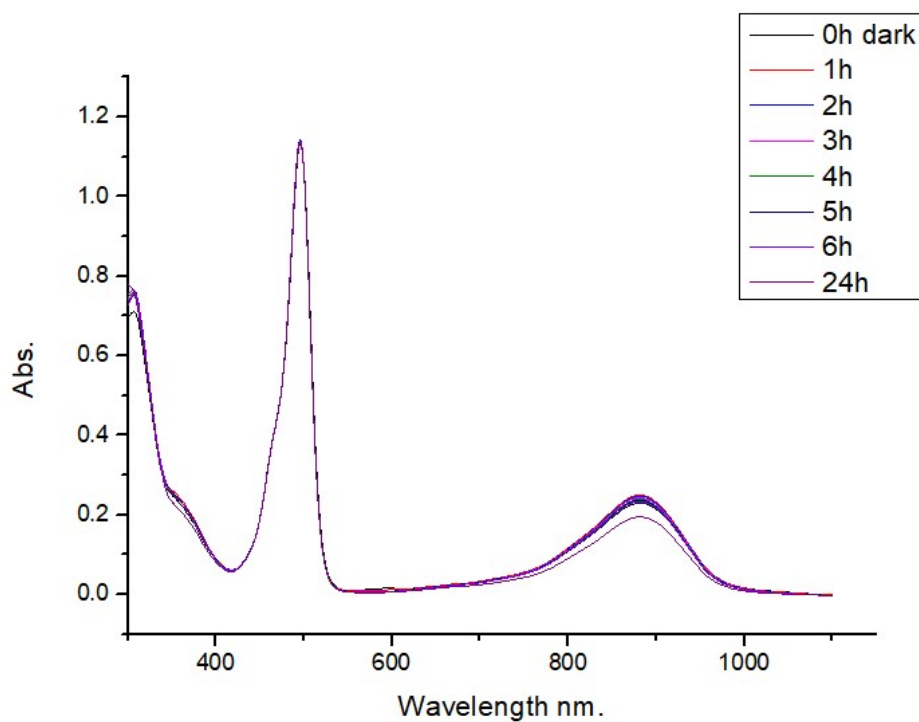
Πίνακας 15 Μελέτη καλύτερων συστημάτων και πειράματος δηλητηρίασης του καταλύτη με υδράργυρο

C _{cat} (M)	C _{FL} (mM)	C _{TEOA} (M)	Διαλύτες	TON
10^{-4}	1	0.5	Νερό/DMF 4:1	496,11 Βέλτιστο /24h
10^{-4}	1	0.5	Νερό/DMF 4:1	403,97 Βέλτιστο/ 24h
10^{-4}	1 +Fl στις 24h	0.5	Νερό/DMF 4:1	Πτώση απόδοσης μετά τις 24h (259,41/48h)
10^{-4}	1	0.5 +TEOA στις 24h	Νερό/DMF 4:1	Πτώση απόδοσης μετά τις 24h (191,83/48h)
10^{-4}	1	0.5	Νερό/DMF 4:1 με Hg	425,44

Παρατηρείται ότι το σύστημα δεν δηλητηριάζεται από τη παρουσία υδραργύρου. Προσθήκη φλουορεσκεΐνης ή ΤΕΟΑ μετά το πέρας 24h δεν αυξάνει την απόδοση. Συμπεραίνουμε ότι ούτε ο καταλύτης δεν είναι σταθερός υπό ακτινοβόληση μετά το πέρας 24h.

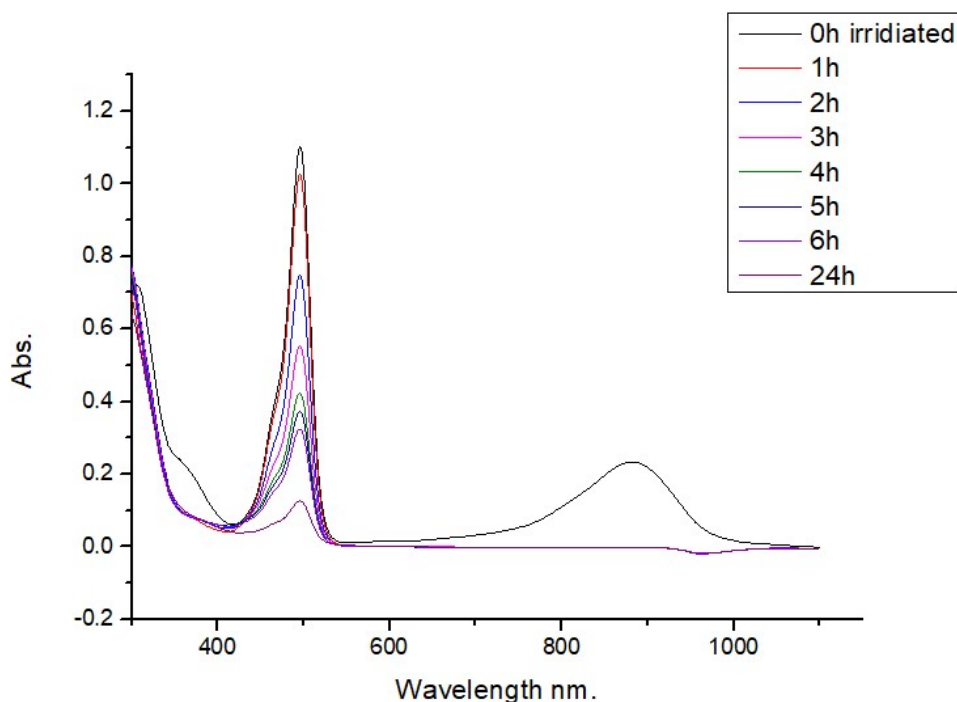
6.4. Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής Υδρογόνου

Έγιναν φασματοσκοπικές μελέτες του συστήματος στο σκοτάδι και υπό ακτινοβολία.



Εικόνα 63 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος Cat 10^{-4} , φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA 0,5M και $H_2O:DMF$ 4:1 ως διαλύτης, στο σκοτάδι

Παρατηρούμε ότι στο σκοτάδι μειώνεται ελάχιστα η LLCT και η MLCT του συμπλόκου μετά το πέρας των 24h.



Εικόνα 64 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος Cat 10^{-4} , φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA 0,5M και αναλογία διαλυτών $H_2O:DMF4:1$, υπό ακτινοβολήση

Στο φως βλέπουμε σταδιακή μείωση και της κορυφής της φλουορεσκεΐνης και πιο γρήγορη μερική καταστροφή του φωτοκαταλύτη, γεγονός που υποστηρίζει το συμπέρασμα ότι η μείωση της απόδοσης του συστήματος μετά το πέρας των 24h οφείλεται στη καταστροφή των συστατικών του συστήματος.

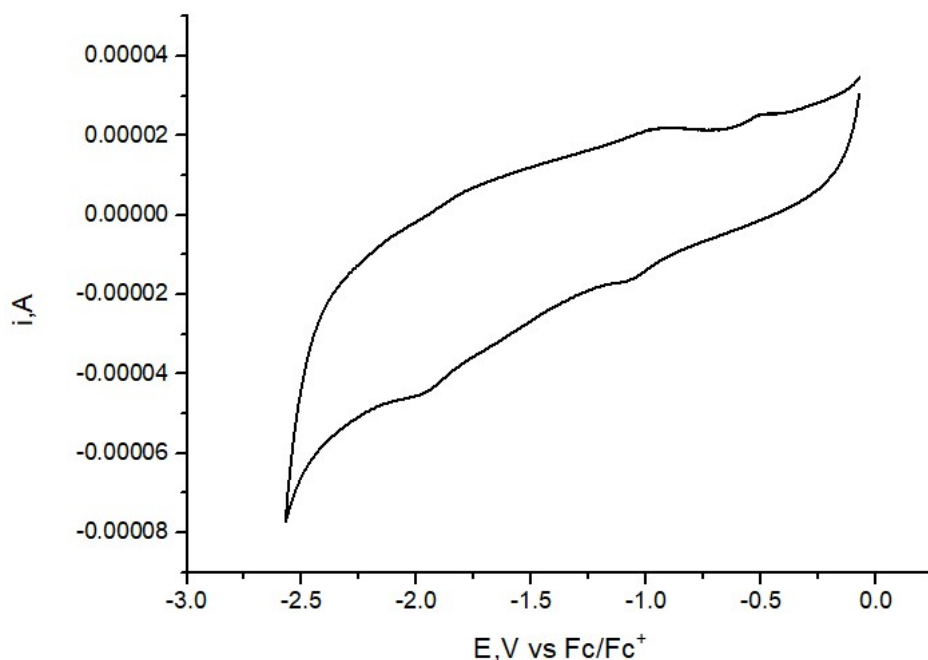
6.5. Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του συμπλόκου 1

Από τη βιβλιογραφία [81] γνωρίζουμε ότι η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου είναι βέλτιστη όσο πιο θετικό είναι το δυναμικό αναγωγής του καταλύτη, καθώς του προδίδει καλύτερη ικανότητα αναγωγής πρωτονίων.

Έγινε μελέτη ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου του συμπλόκου 1 με χρήση TFA ως οξέος και παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο δρα ηλεκτροκαταλυτικά ως προς τη παραγωγή υδρογόνου. Έγιναν επιπλέον πειράματα αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης για να λάβουμε διαγράμματα διαφορετικής διακριτικής ικανότητας και για τον θεωρητικό υπολογισμό του K_{obs} .

Σε όλα τα πειράματα ακολούθησε rinse test για να βεβαιωθούμε πως η κατάλυση ήταν πράγματι ομογενής.

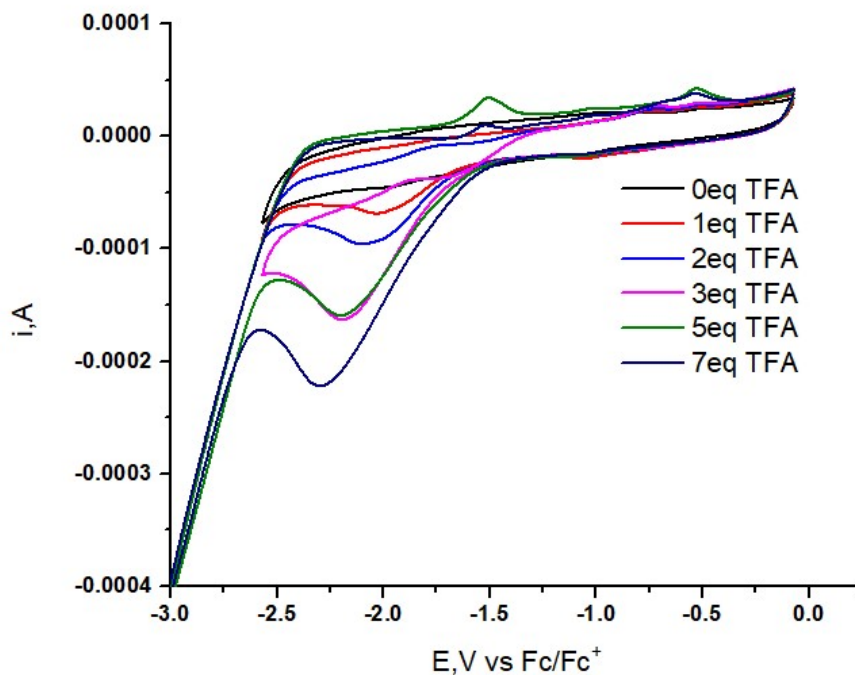
Από το CV(κυκλική βολταμμετρία) του συμπλόκου 1 βλέπουμε ότι εμφανίζει δύο αναγωγικά δυναμικά στα -1.13V περίπου πιθανότατα λόγω αναγωγής του διθειολενικού υποκαταστάτη και στα -1.87V λόγω της αναγωγής από Ni(II) σε Ni(I). Το πρώτο κύμα φαίνεται να είναι ήμι-αντιστρεπτό.⁸²



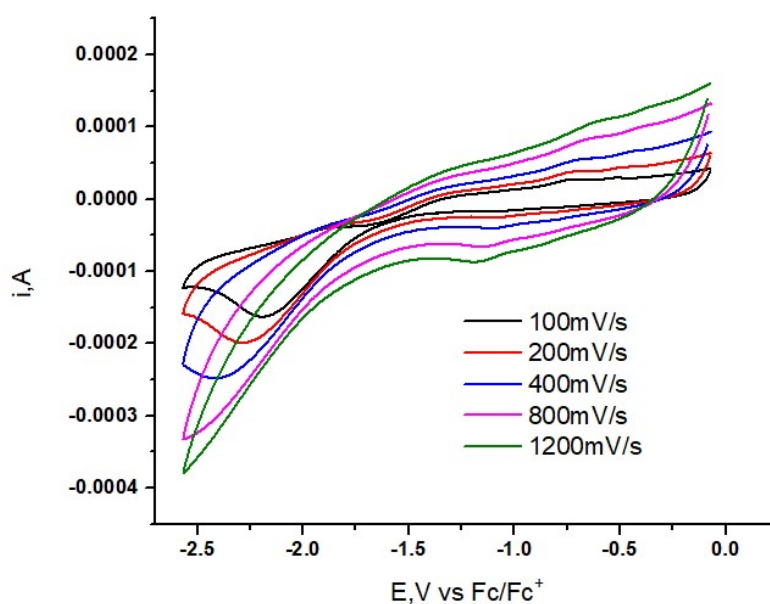
Εικόνα 65 CV του συμπλόκου 1 σε συγκέντρωση 10^{-3} M σε DMF και TBAPF₆ 0,1 M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc⁺.

Η ομάδα του Eisenberg [72], έχοντας συνθέσει το ομοληπτικό σύμπλοκο της 2-υδροξυθειφαινόλης με το Ni(II), αναφέρει χαρακτηριστικά ότι εφόσον το κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου έχει αναγωγική κορυφή σε πιο αρνητικά δυναμικά από -1.3 V, αλλά κοντά σε αυτό το δυναμικό, θα μπορέσει να δεχτεί το ηλεκτρόνιο από την φλουορεσκεΐνη.

Με τη προσθήκη TFA, η κορυφή αναγωγής μεγαλώνει και πηγαίνει προς πιο αρνητικά δυναμικά, δίνοντας χαρακτηριστική εικόνα ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.



Εικόνα 66 Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου 1 σε DMF, συγκέντρωση 0,3M και TBAPF6 0,1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc+



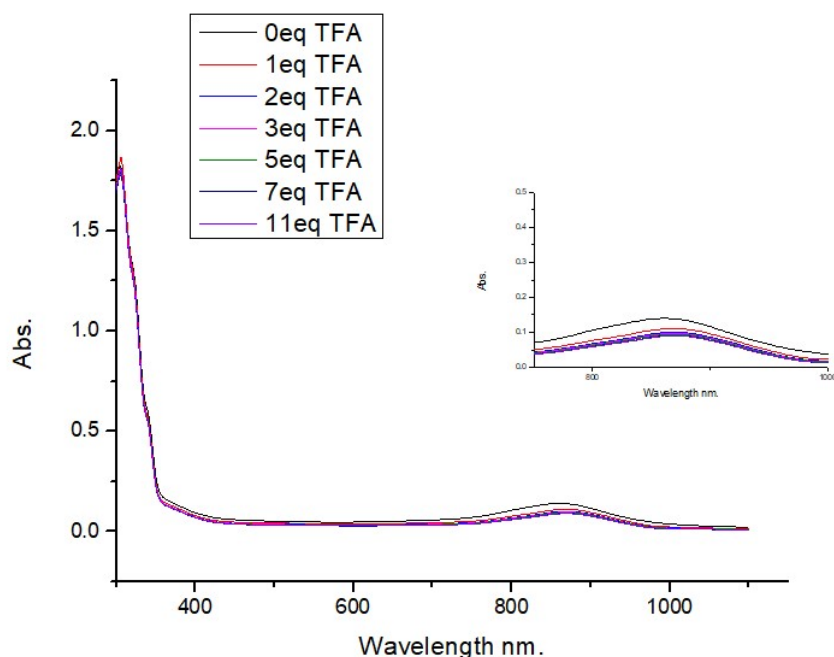
Εικόνα 67 Κυκλικές βολταμμετρίες αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης με το παραπάνω σύστημα

Από τις κυκλικές βολταμετρικές αλλαγής ταχύτητας σάρωσης μπορούμε μέσω του λόγου j_c/j_p να υπολογίσουμε το K_{obs} του μηχανισμού το οποίο προκύπτει ίσο με 165. Θεωρητικά μπορούμε να εξισώσουμε το K_{obs} με τα TOF.

Ο λόγος j_c/j_p συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του scan rate εμφανίζει γραμμική εξάρτηση, γεγονός που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[83], είναι χαρακτηριστικό ομογενών διεργασιών, ελεγχόμενων μέσω διάχυσης.

Η Δρόσου et.al. [83] έχουν προτείνει μηχανισμό για παρόμοιο γεφυρωμένο σύμπλοκο βασιζόμενοι σε παρόμοια δεδομένα ηλεκτροκαταλύσεων και θεωρητικούς υπολογισμούς. Σύμφωνα με την ομάδα αυτή, συμβαίνει μία πρωτονίωση σε θείο του διθειολενικού υποκαταστάτη και στη συνέχεια δημιουργία μεταλλοϋδριδίου, πριν από την απελευθέρωση μοριακού υδρογόνου.

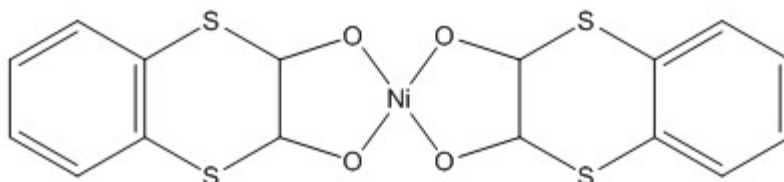
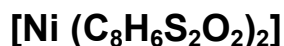
Τέλος, έγινε φασματοσκοπική μελέτη UV-Vis με τη προσθήκη TFA ως οξύ και δότη πρωτονίων. Με προσθήκη πρώτου ισοδυνάμου οξέος, παρατηρούμε μία μείωση της έντασης της LLCT ταινίας του συμπλόκου και μία αντίστοιχη μείωση και για την MLCT ταινία που μας δίνει ως συμπέρασμα ότι ο καταλύτης αυτός πιθανόν πρωτονιώνεται από το TFA χωρίς να χρειάζεται εφαρμογή δυναμικού πριν τη μεταφορά του ηλεκτρονίου.



Εικόνα 68 Φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου σε συγκέντρωση 10^{-4} με προσθήκη ποσοτήτων TFA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου



Εικόνα 69 Μοριακή δομή σύμπλοκου 2

7.1. Σύνθεση υποκαταστάτη:

Η σύνθεση βασίστηκε στη παρατήρηση πώς, όταν η σύνθεση του προηγούμενου υποκαταστάτη ξεκίνησε χωρίς θέρμανση, παρατηρήθηκε διαφορά στο χρώμα του προϊόντος. Σε σχετικά ευρήματα της βιβλιογραφίας[84] βασίστηκε η εξής σύνθεση.

Σε σφαιρική φιάλη με 20mL τετραϋδροφουράνιο (THF) διαλύεται 0,28 g (2 mmol) βενζόλιο-1,2-διθειόλη (benzene-1,2-dithiol) και τοποθετείται η σφαιρική σε παγόλουτρο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Στο διάλυμα προστίθεται σταγόδη στον απαγωγό 0,26g (2 mmol) οξαλικού χλωριδίου (oxalylchloride). Αμέσως μετά προσθέτω 4 mL πυριδίνης. Αφήνουμε το διάλυμα σε παγόλουτρο για ~6h και υπό ανάδευση για 24h. Παράγεται παραπροϊόν της πυριδίνης με το HCl (λευκό άλας) και το διάλυμα και τα τοιχώματα έχουν ροζ χρώμα. Παραλάβαμε ροζ διάλυμα σε πυριδίνη μετά από περιστροφική συμπύκνωση.

7.2. Σύμπλεξη με το Νικέλιο:

Προσθέτουμε 15mL ακετονιτριλίου στο διάλυμα υποκαταστάτη σε πυριδίνη, και παίρνουμε ένα σκούρο κόκκινο-βυσσινί διάλυμα (διαλύεται και τυχόν ποσότητα υδροχλωρικού άλατος πυριδίνης). Προσθέτουμε 0,5g (περίσσεια) υδροξειδίου του καλίου (KOH) διαλυμένα σε νερό και το χρώμα γίνεται σκούρο γαλαζοπράσινο προς πράσινο. Προσθέτουμε 0,47g (2mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένο σε νερό και το διάλυμα γίνεται καφέ. Τέλος, προσθέτουμε περίσσεια TBAPF₆ και αφήνουμε υπό ανάδευση

σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το πράσινο κρυσταλλικό (ρόμβοι) προϊόν ονομάζεται σύμπλοκο 2, συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται με νερό.

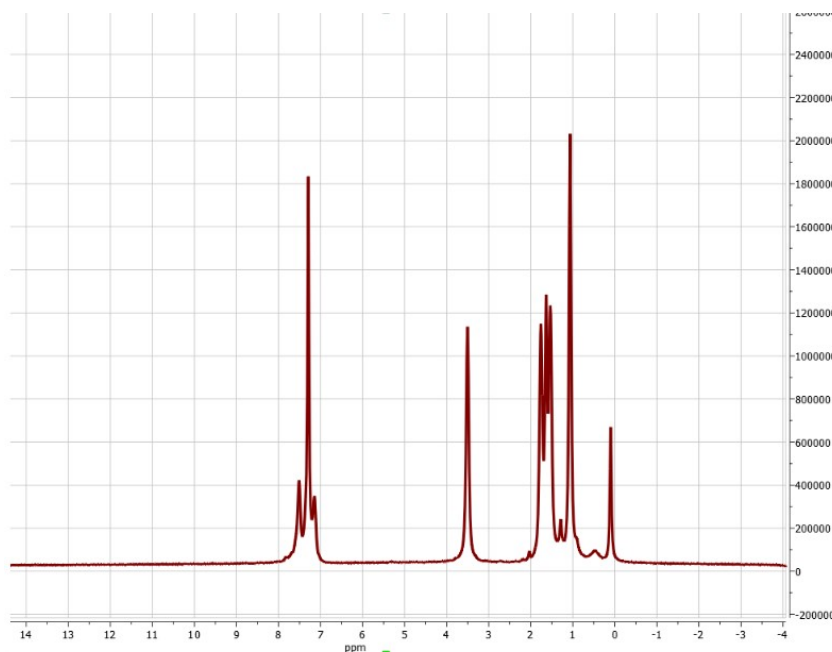
7.3. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου 2

Κρυστάλλοι

Το προϊόν κρυσταλλώνει σε σύστημα ακετονιτρίλιο- πυριδίνη και αναμένεται η ανάλυσή του κρυστάλλου.

H- NMR

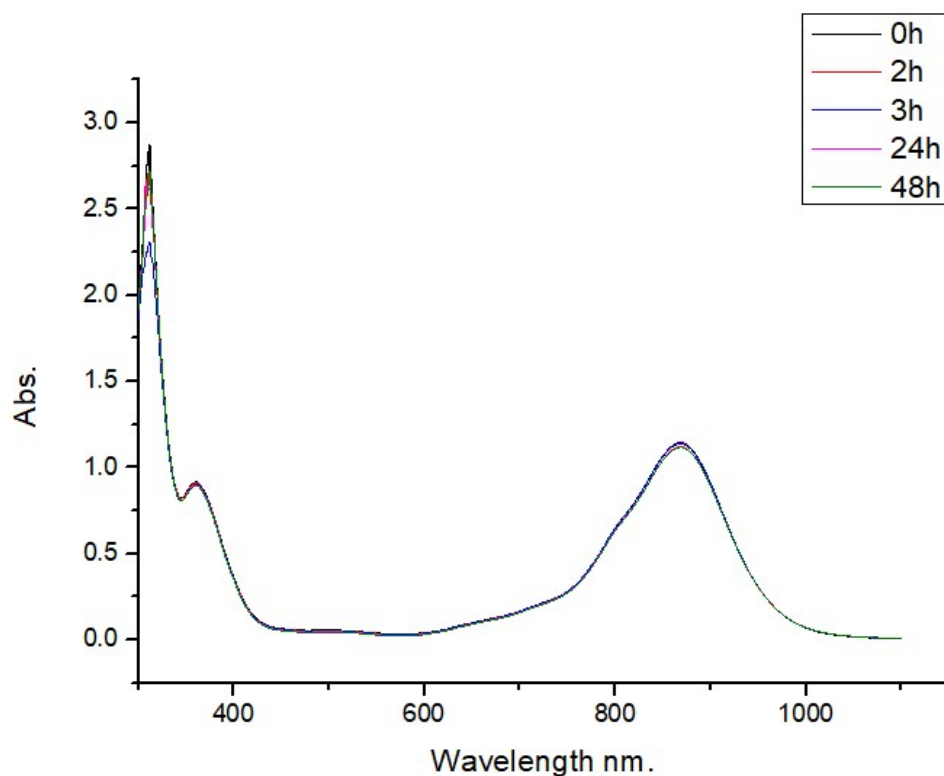
Πήραμε φάσμα ^1H - NMR του συμπλόκου σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο είναι διαμαγνητικό, επίπεδο τετραγωνικό και το νικέλιο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +2 Η κορυφή στα 7,3ppm φείλεται στο χλωροφόρμιο ενώ λοιπές κορυφές κάτω από τα 2ppm σε διαλύτες εναπομείναντες από τη σύνθεση. Οι λοιπές κορυφές μετά τα 7ppm αποδίδονται στα αρωματικά πρωτόνια. Η κορυφή στο 3,5ppm αποδίδεται σε πρόσμειξη αντιδρώντος bdt. Προσπαθήσαμε να καθαρίσουμε τις προσμείξεις για να έχουμε ένα πιο διακριτό φάσμα, ωστόσο αυτό δεν ήταν εύκολο. Αναμένεται η ανάλυση της κρυσταλλοδομής.



Εικόνα 70 Φάσμα H-NMR του συμπλόκου 2

7.4. Φασματοσκοπική μελέτη σταθερότητας του συμπλόκου 2

Από το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο εμφανίζει στα 870nm ταινία LLCT και στα 380nm MLCT. Κορυφές κάτω των 300nm αποδίδονται σε π-π* μεταπτώσεις του αρωματικού δακτυλίου των υποκαταστατών. Παρατηρούμε επίσης ότι το σύμπλοκο είναι θερμικά σταθερό ακόμη και μετά το πέρας 48h.



Εικόνα 71 Φασματοσκοπική μελέτη UV-Vis του συμπλόκου 2 σε συγκέντρωση 10⁻⁴ και διαλύτη DMF

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Συστήματα παραγωγής Υδρογόνου του σύμπλοκου 2

Επιχειρήσαμε να φτιάξουμε ένα αντίστοιχο σύστημα με το σύστημα του συμπλόκου 1, σε pH=10, όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα, Το σύστημα όμως δεν ήταν είναι αποδοτικό. Μέσω υπολογιστικών μελετών μπορεί να αποδειχθεί μελλοντικά γιατί τα δυναμικά των ενώσεων δεν οδηγούν σε ένα αποδοτικό σύστημα.

Πίνακας 16 Μη αποδοτικό σύστημα για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου στο σύμπλοκο 2

[cat] (M)	[fl] (M)	[TEOA]	H ₂ O:DMF	TON
10 ⁻⁴	1	0.5	2:1	0

Εμπνευσμένοι από προηγούμενη δουλειά του εργαστηρίου[51], δοκιμάσαμε το εξής σύστημα:

Το ομογενές σύστημα αποτελείται από τρία συστατικά, σε διάλυμα DMF:H₂O

- τον καταλύτη που είναι το συντεθειμένο σύμπλοκο 2
- το φωτοευαίσθητοποιητή [Ru(bpy)₃Cl₂]
- το δότη ηλεκτρονίων ρυθμιστικό διάλυμα ασκορβικό οξύ/ασκορβικό νάτριο

Έγινε μελέτη διάφορων συγκεντρώσεων για τα τρία αυτά συστατικά ώστε να βρεθεί η βέλτιστη για το καθένα. Για τον καταλύτη (cat) δοκιμάστηκαν τα 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ M, για το φωτοευαίσθητοποιητή 0.15, 0.3, 0.6mM και για το δότη 0.05, 0.1, 0.2M, σύμφωνα με παρόμοια πειράματα της βιβλιογραφίας[51].

Πίνακας 17: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης για το σύμπλοκο 2

$C_{cat}(M)$	$C_{Ru(bpy)_3}(mM)$	$C_{asc}(M)$	pH	TON (max)
10^{-4}	0.3	0,1	4	16.8
10^{-5}	0.3	0,1	4	182.58
10^{-6}	0.3	0,1	4	2950.05
10^{-4}	0,15	0,1	4	~0
10^{-4}	0,6	0,1	4	~0
10^{-4}	0.3	0,05	4	9.46
10^{-4}	0.3	0,2	4	9.32
10^{-4}	0.3	0,1	2	12.8
10^{-4}	0.3	0,1	8	~0
10^{-6}	0.3	0.1	4	2953.76 βέλτιστο
10^{-6}	0.3	0.1 +PS στις 26h	4	2186.36
10^{-6}	0.3	0.1	4 Με Hg	2959.32 βέλτιστο

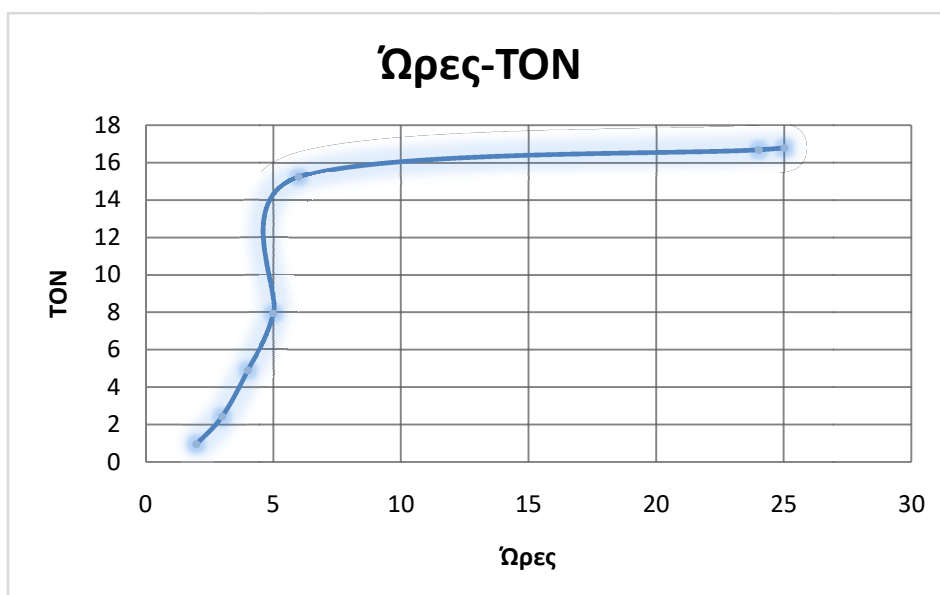
Αρχικά μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του καταλύτη.

8.1. Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης καταλύτη (C_{cat})

1^ο Πείραμα μεταβολής C_{cat} : Cat $10^{-4}M$, PS 0.3mM με ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M/DMF 2:1

Πίνακας 18: Αποτελέσματα 1^{ου} πειράματος- Cat $10^{-4}M$, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

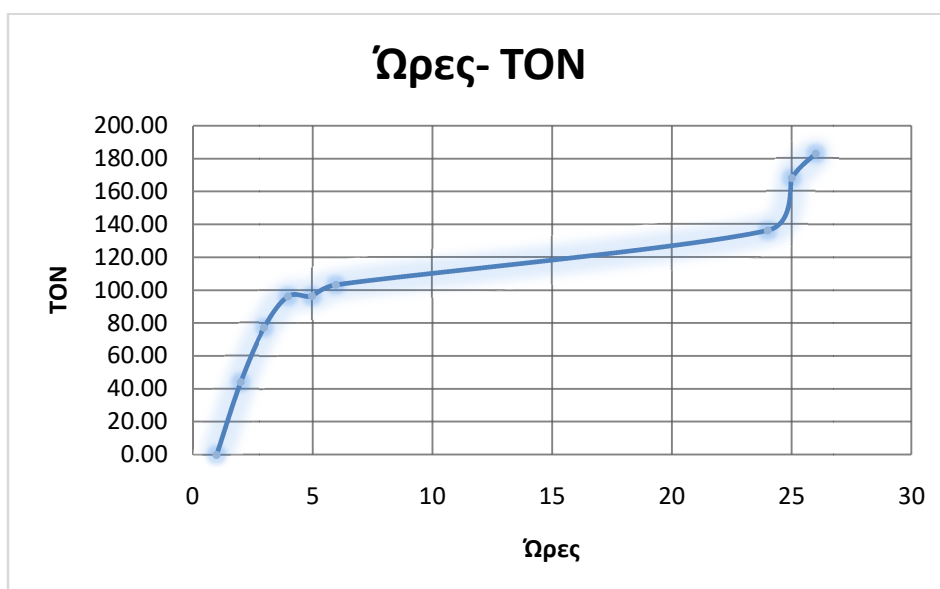
ΩΡΕΣ	TON _{cat}	H ₂ mL	AREA GC	H ₂ mol
2	0	0	0	0
3	0.97	2.18E-02	10.5	9.73E-07
4	2.44	5.46E-02	26.3	2.44E-06
5	4.90	1.10E-01	52.9	4.90E-06
6	7.92	0.177296	85.4	7.92E-06
24	15.23	0.341098	164.3	1.52E-05
25	16.70	0.374107	180.2	1.67E-05
26	16.80	3.76E-01	181.3	1.68E-05



Εικόνα 72Cat. $10^{-4}M$, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M:DMF 2:1

2^ο Πείραμα μεταβολής C_{cat}: Cat. 10⁻⁵M, PS0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

ΩΡΕΣ	TON	ml H ₂	AREA	H ₂ mol
1	0.00	0.00E+00	0	0.00E+00
2	43.93	9.84E-02	47.4	4.39E-06
3	77.20	0.172936	83.3	7.72E-06
4	96.11	0.215288	103.7	9.61E-06
5	96.30	0.215703	103.9	9.63E-06
6	103.15	0.231066	111.3	1.03E-05
24	136.15	0.304974	146.9	1.36E-05
25	167.75	0.375768	181	1.68E-05
26	182.58	0.408985	197	1.83E-05

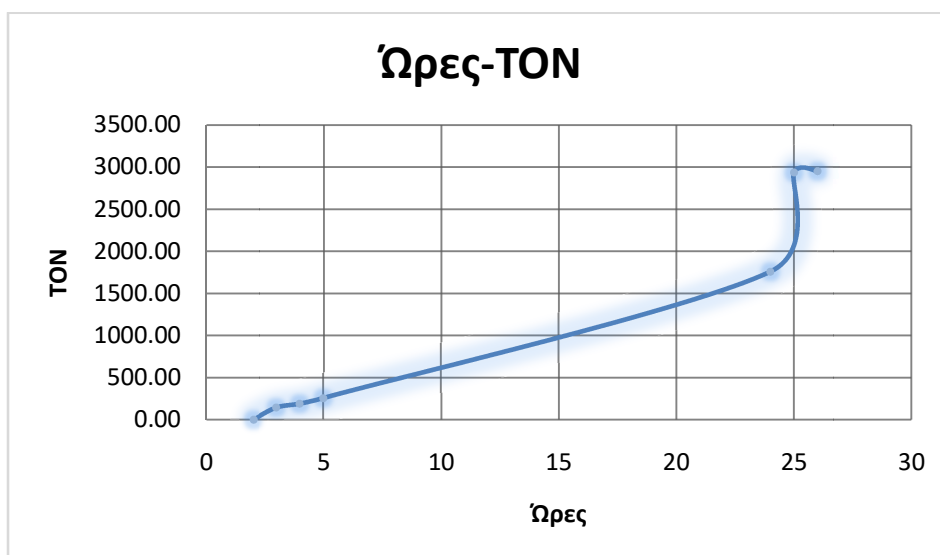


Εικόνα 73: Cat. 10⁻⁵M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0,1M:DMF 2:1

3^ο Πείραμα μεταβολής C_{cat}: Cat. 10⁻⁶M, PS0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

Πίνακας 19: Αποτελέσματα 1^{ου} πειράματος- Cat. 10⁻⁶M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

ΏΡΕΣ	TON _{cat}	H ₂ mL	AREA GC	H ₂ mol
2	0.00	0.00E+00	0	0.00E+00
3	144.58	3.24E-02	15.6	1.45E-06
4	190.92	4.28E-02	20.6	1.91E-06
5	257.65	5.77E-02	27.8	2.58E-06
24	1759.10	0.394038	189.8	1.76E-05
25	2934.30	0.657283	316.6	2.93E-05
26	2950.05	0.660812	318.3	2.95E-05



Εικόνα 74: Απόδοση συστήματος (TON) Cat. 10⁻⁶M, PS 0.3mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

8.2. Πειράματα μεταβολών συγκέντρωσης φωτοευαισθητοποιητή (C_{PS})

1^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, PS0.15mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

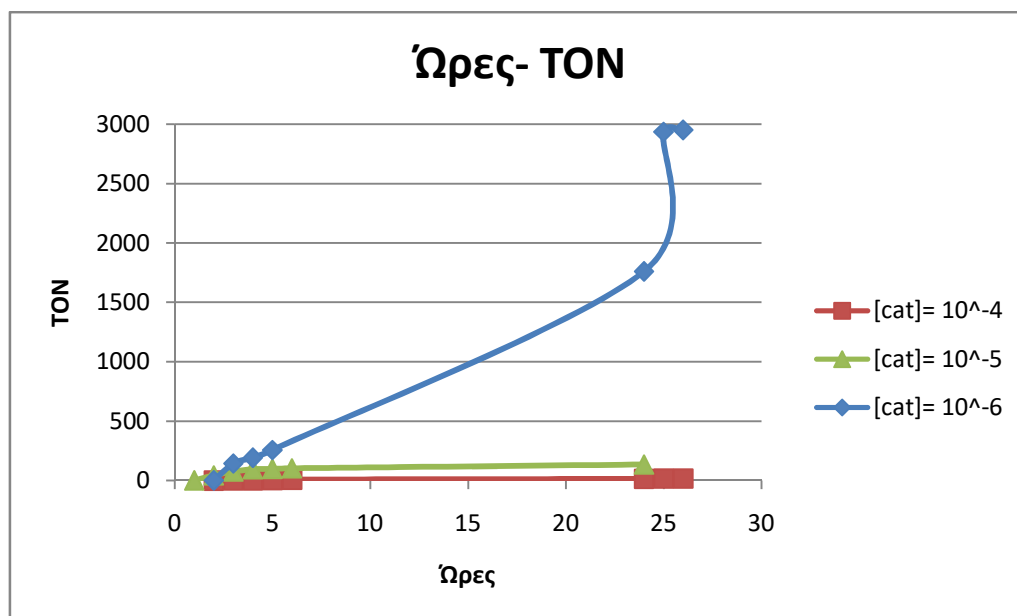
Το πείραμα είχε μηδενική απόδοση.

2^ο Πείραμα μεταβολής C_{PS}: Cat. 10⁻⁴M, PS0.6mM σε ρυθμιστικό διάλυμα 0.1M:DMF 2:1

Το πείραμα είχε μηδενική απόδοση

8.3. Τελικά πειράματα και συμπεράσματα

Δίνεται συγκεντρωτικό διάγραμμα των πειραμάτων μεταβολών της συγκέντρωσης του καταλύτη.

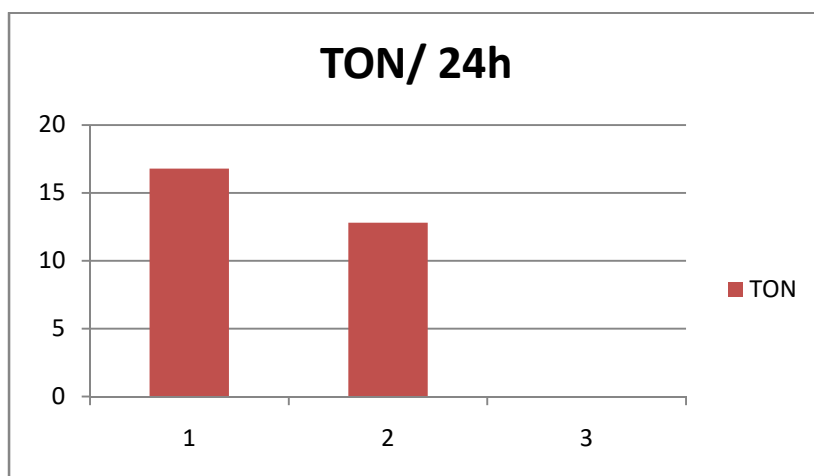


Εικόνα 75 Σύγκριση αποτελεσμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις σύμπλοκου 1

Πίνακας 20 Σύγκριση αποτελεσμάτων στις 26h

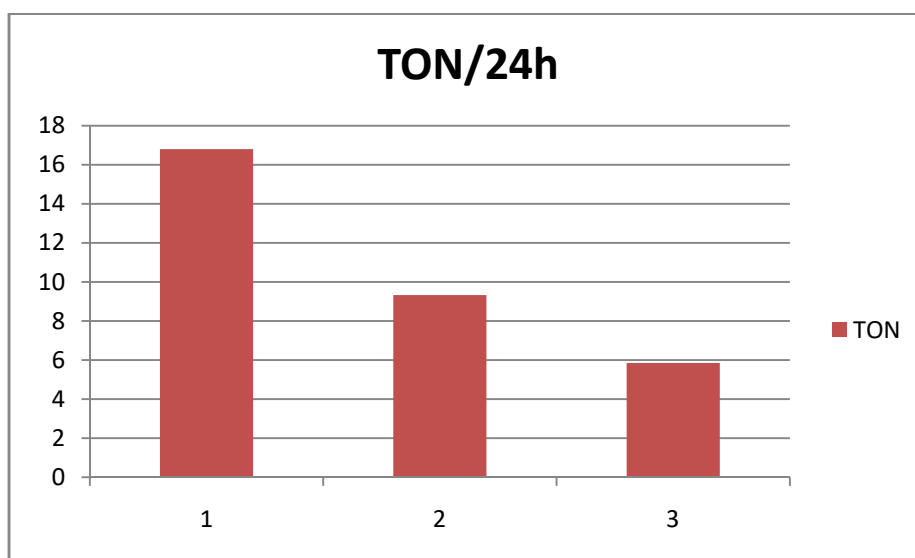
[cat]/ M	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
TON/ 26h	16.8	182.6	2950

Μετά την εύρεση της βέλτιστης συγκεντρώσεως καταλύτη και φωτοευαισθητοποιητή ακολούθησαν πειράματα αλλαγής της συγκεντρώσεως του δότη και πειράματα μεταβολής συγκεντρώσεων του ρυθμιστικού διαλύματος.



Εικόνα 76 Σύγκριση απόδοσης σε TON /24h για 1: pH=4, 2: pH=2 και 3: pH=6

Παρατηρούμε ότι η βέλτιστη απόδοση του συστήματος δίνεται με pH=4, όπου το ρυθμιστικό διάλυμα ασκορβικών/ ασκορβικού νάτριου έχει τη βέλτιστη ρυθμιστική ικανότητα. Στο pH=2, όπου το σύστημα είναι όξινο άρα υπάρχει υψηλή συγκέντρωση πρωτονίων, η μείωση της απόδοσης είναι μικρή. Για pH= 6, σε ελαφρά βασικό περιβάλλον, η απόδοση είναι μηδενική.



Εικόνα 77 Σύγκριση αποτελεσμάτων για 1: C=0,1M, 2: C=0.05M 1:2, 3: C=0.2M ρυθμιστικού διαλύματος.

Άρα το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου για το ανωτέρω σύμπλοκο είναι με συγκέντρωση του καταλύτη $10^{-6}M$, συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή

0.3mM, διάλυμα ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νάτριου σε συγκέντρωση 0,1M και αναλογία νερού:DMF 2:1.

Το σύστημα μελετήθηκε άλλες τρεις φορές, όπου στη μία οι συνθήκες ήταν οι βέλτιστες, στη δεύτερη προστέθηκε φωτοευαισθητοποιητής μετά τις 26ώρες και στη τρίτη από την αρχή υπήρχε υδράργυρος.

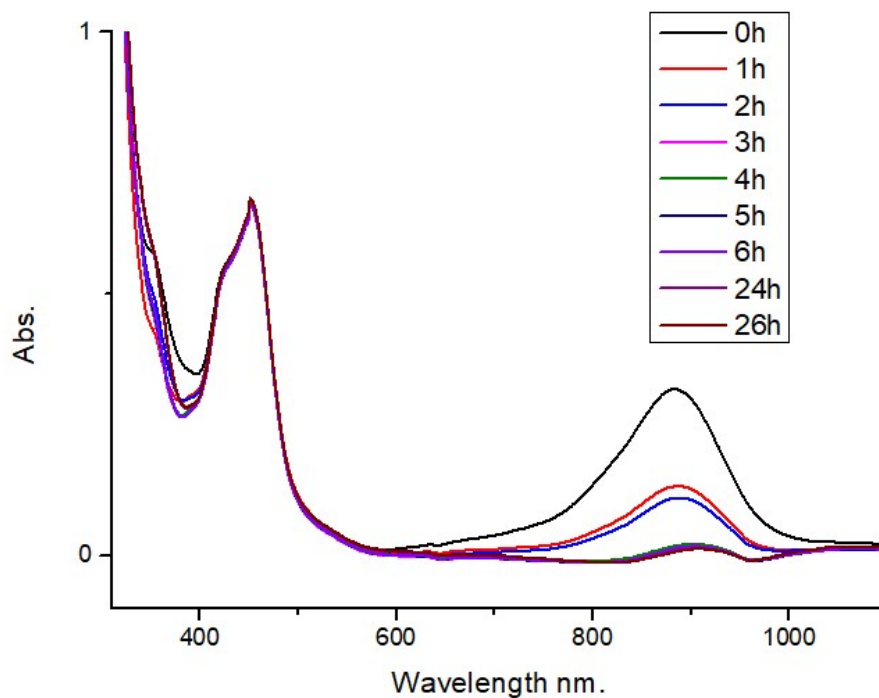
Πίνακας 21 Μελέτη καλύτερων συστημάτων και δηλητηρίασης του καταλύτη με υδράργυρο

$C_{cat}(M)$	$C_{Ru(bpy)_3}(mM)$	$C_{asc}(M)$	pH	TON (max)
10^{-6}	0.3	0.1	4	2953.76
10^{-6}	0.3 +PS	0.1	4	2186.36
10^{-6}	0.3	0.1	4μe Hg	2959.32

Παρατηρείται ότι το σύστημα δεν δηλητηριάζεται από τη παρουσία υδραργύρου. Προσθήκη φωτοευαισθητοποιητή μετά το πέρας 26h κρατάει σταθερή την απόδοση στο μέγιστό της, με συμπέρασμα ότι ο φωτοευαισθητοποιητής έχει καταστραφεί μέσα σε 26h και ευθύνεται εν μέρει για τη μείωση της απόδοσης.

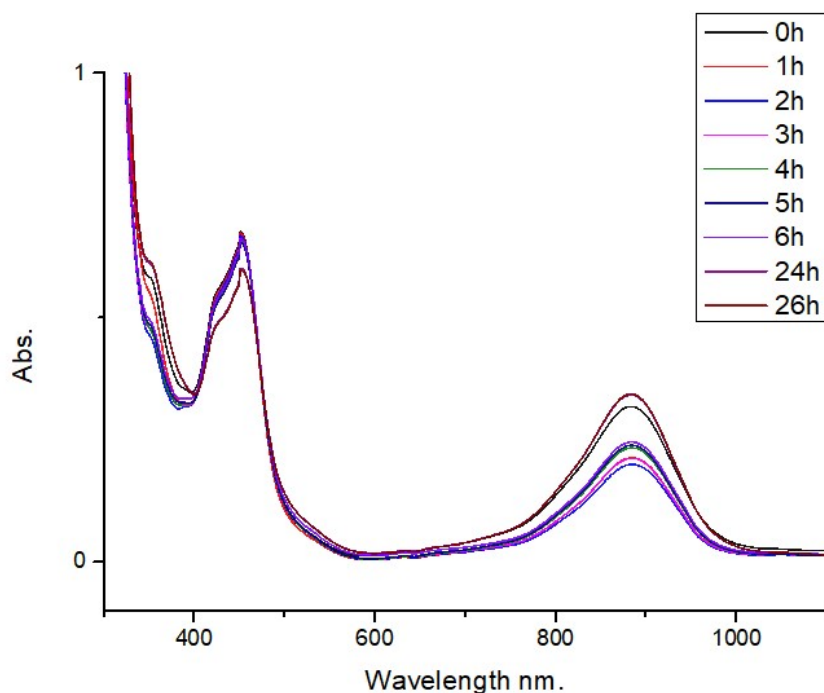
8.4. Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος ομογενούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής Υδρογόνου

Έγιναν φασματοσκοπικές μελέτες του συστήματος στο σκοτάδι και υπό ακτινοβολία.



Εικόνα 78 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος [Cat] $0.75 \times 10^{-5} \text{M}$, [PS] 10^{-4}M , ρυθμιστικού διαλύματος [0.1M] και αναλογία διαλυτών νερό: DMF 2:1, στο σκοτάδι

Παρατηρούμε ότι στο σκοτάδι μειώνεται η LLCT και η MLCT του συμπλόκου ήδη μετά το πέρας μίας ώρας ενώ η κορυφή του φωτοκαταλύτη παραμένει αναλλοίωτη μέχρι και το πέρας 26h.



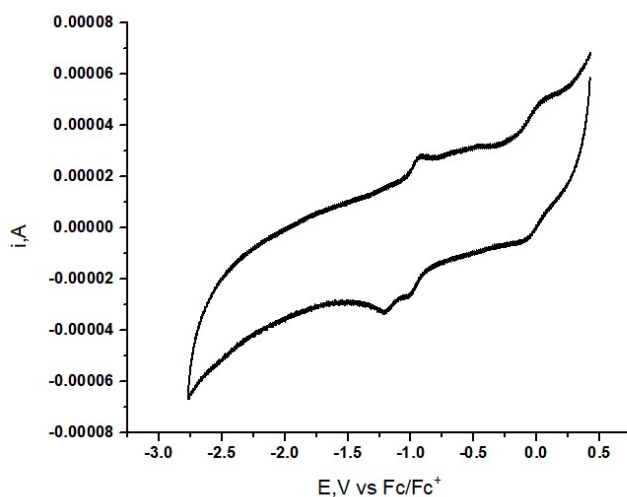
Εικόνα 79 Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος [Cat] $0.75 \times 10^{-5} \text{M}$, [PS] 10^{-4}M , ρυθμιστικού διαλύματος [0.1M] και αναλογία διαλυτών νερό: DMF 2:1, υπό ακτινοβολήση

Στο φως βλέπουμε σταδιακή μείωση της κορυφής της φωτοευαισθητοποιητή. Όσον αφορά το καταλύτη, παρατηρούμε πως η ταινία που αποδίδεται σε LLCT μειώνεται σε ένταση απορρόφησης τη πρώτη και δεύτερη ώρα και μετά τη τρίτη σταδιακά αυξάνεται πάλι. Το γεγονός που υποστηρίζει το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης πιθανότατα ενεργοποιείται σταδιακά μετά το πέρας 3 ωρών. Η καταλυτική μορφή του είναι φωτοσταθερή για 26h. Αυτή είναι πιθανών κάποια υπερμοριακή μορφή ή διαμοριακή αλληλεπίδραση με άλλα συστατικά, πιθανότατα το ασκορβικό οξύ, της οποίας η αντίδραση παραγωγής μετατοπίζεται προς τα δεξιά με το φως, συγκριτικά με το σκοτάδι.

8.5 Ηλεκτροκαταλυτική Παραγωγή Υδρογόνου

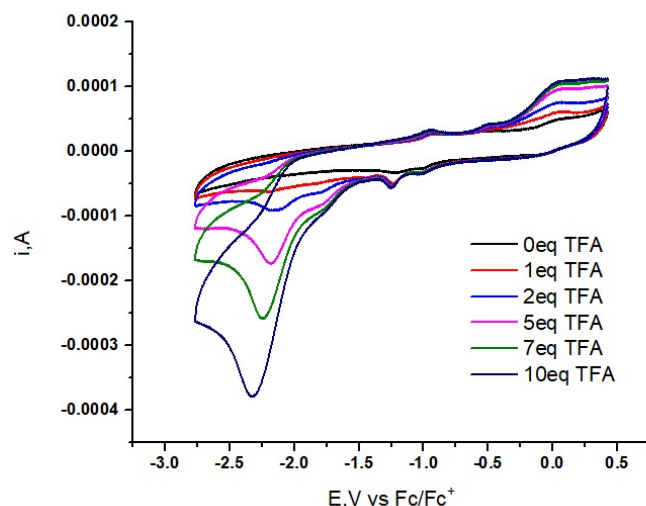
Έγινε μελέτη ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου του συμπλόκου 2 με χρήση TFA ως οξέος και παρατηρούμε ότι και αυτό το σύμπλοκο δρα ηλεκτροκαταλυτικά ως προς τη παραγωγή υδρογόνου. Έγιναν επιπλέον πειράματα αλλαγής ταχύτητας σάρωσης και ακολούθησε rinse test.

Από το CVφάσμα του συμπλόκου 2 βλέπουμε ότι εμφανίζει δύο αναγωγικά δυναμικά στα -1.04V,περίπου πιθανότατα λόγω αναγωγής του υποκαταστάτη και στα -1.26Vλόγω αναγωγής του Ni (II) σε Ni(I). Το πρώτο κύμα φαίνεται να είναι ήμι-αντιστρεπτό.[85]

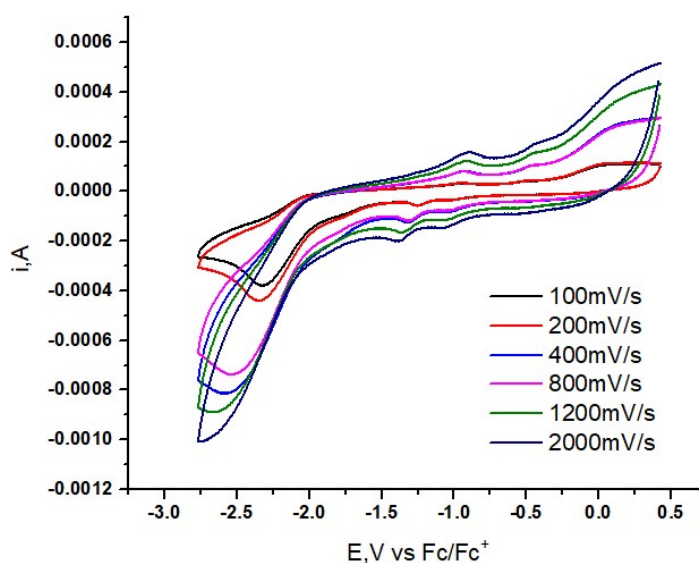


Εικόνα 80 CV του συμπλόκου 2 σε συγκέντρωση 10^{-3} M σε DMF και TBAPF₆ 0.1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc+

Το σύμπλοκο 2 δεν έχει αρνητικό αναγωγικό δυναμικό μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή από -1.3V, γεγονός που εξηγεί εν μέρη την κακή καταλυτική του δράση σε σύστημα με φωτοευαίσθητοποιητή τη φλουορεσκεΐνη.[72]



Εικόνα 81 Ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου του συμπλόκου 2 σε DMF, συγκέντρωση 0,3M και TBAPF₆ 0,1M, ως ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό. Προσθήκη οξέος TFA. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s υπό Ar. Τα δυναμικά διορθώθηκαν ως προς Fc/Fc⁺



Εικόνα 82 Κυκλικές βολταμμετρίες αλλαγής της ταχύτητας σάρωσης με το παραπάνω σύστημα

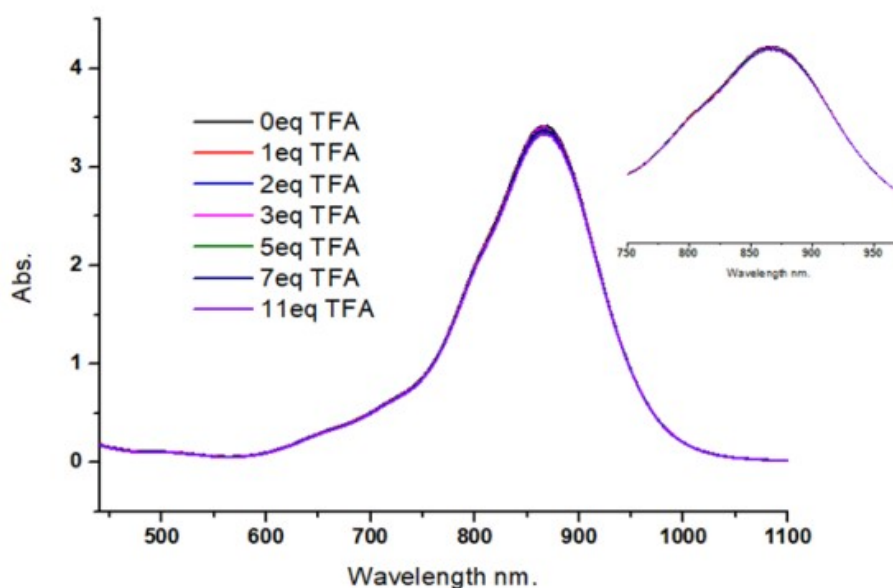
Με τη προσθήκη TFA, παίρνουμε πάλι καταλυτικό κύμα χαρακτηριστικό της ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

Από τις κυκλικές βολταμμετρίες αλλαγής ταχύτητας σάρωσης υπολογίζουμε το λόγο j_c/j_p , ο οποίος έχει γραμμική σχέση με τις ρίζες των ταχυτήτων σάρωσης. Επιπλέον

υπολογίζουμε το K_{obs} της μηχανισμού να είναι ίσο με 36. Θεωρητικά μπορούμε να εξισώσουμε το K_{obs} με τα TOF.

Βάση βιβλιογραφίας[72], μπορούμε να υποθέσουμε ότι εδώ ο υποκαταστάτης είναι ανενεργός στο μηχανισμό και η πιθανότερη ενεργή μορφή του καταλύτη να είναι μεταλλοϋδρίδιο. Το πολύ αρνητικό δυναμικό του καταλυτικού κύματος, όπως και το ότι δεν βλέπουμε καταλυτικό κύμα από το δυναμικό της αναγωγής του υποκαταστάτη αποτελεί μια πειραματική ένδειξη προς μηχανισμό μέσω μεταλλοϋδριδίου.

8.3. Φασματοσκοπικό πείραμα ογκομέτρησης με TFA



Εικόνα 83 Προκύπτων φάσμα πειράματος ογκομέτρησης με TFA

Από τη φασματοσκοπική μελέτη του συμπλόκου **2** με προσθήκη ισοδυνάμων TFA παρατηρούμε ότι ο αποδοτικός αυτός ηλεκτροκαταλύτης είναι σταθερός. Παρατηρείται μια πολύ μικρή μείωση της LLCT ταινίας ύστερα από αλληλεπίδραση με το οξύ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη δύο διθειολενικών συμπλοκών του νικελίου), ως προς την ικανότητά τους να παράγουν υπό ακτινοβολία υδρογόνο από το νερό ή την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητά τους. Μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές UV-Vis, IR και NMR για να διαπιστωθεί η σύνθεσή τους και η σταθερότητά τους.

Τα πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι το σύμπλοκο 1 είναι ενεργό κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Το αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου για το ανωτέρω σύμπλοκο είναι σε συγκέντρωση του καταλύτη 10^{-4} M, συγκέντρωση φλουορεσκεΐνης 1mM, TEOA σε συγκέντρωση 0,5M και διαλύτες H₂O/ DMF σε αναλογία 4:1.

Αντιστοίχως το σύμπλοκο 2 είναι φωτοκαταλυτικά ενεργό με αποδοτικότερο σύστημα παραγωγής υδρογόνου σε συγκέντρωση του καταλύτη 10^{-6} M, συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 0.3mM, διάλυμα ασκορβικού οξέος/ ασκορβικού νάτριου σε συγκέντρωση 0,1M και αναλογία νερού/ DMF 2:1.

Τέλος και οι δύο καταλύτες δρουν ηλεκτροκαταλυτικά ως προς τη παραγωγή υδρογόνου σε σύστημα:

- Καταλύτη(1mM) σε DMF
- TBAPF₆ 0,1M
- ηλεκτρόδιο εργασίας ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, ηλεκτρόδιο Ag/ AgCl ως αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό.

Το σύμπλοκο 2 εμφανίζει εντυπωσιακή σταθερότητα στην αλληλεπίδρασή του με TFA. Από περεταίρω πειράματα ηλεκτροκατάλυσης μπορούμε να αντλήσουμε στοιχεία για τους μηχανισμούς παραγωγής υδρογόνου των δύο καταλυτών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 22: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Fuel Cell	Κυψέλη καυσίμου
Hydrogen	Υδρογόνο
Big bang	Μεγάλη έκρηξη
Carbon footprint	Αποτύπωμα άνθρακα (CO ₂)
Internal Combustion Engines	Μηχανές εσωτερικής καύσης
Fuel Cell Electronic Vehicle	Ηλεκτρικό αυτοκίνητο με κυψέλη καυσίμου
Steam reforming	Αναμόρφωση ατμού
Compressed Gas Hydrogen	Πεπιεσμένο αέριο υδρογόνο
Liquid Hydrogen	Υγρό υδρογόνο
Gas Chromatographer	Αέριος χρωματογράφος
catalyst	Καταλύτης
Oxidative/ reductive quenching	Οξειδωτική/ αναγωγική αποδιέγερση
Decomp. products	Προϊόντα διάσπασης
Complex	Σύμπλοκο

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ- ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ- ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 23: Συντμήσεις- Αρτικόλεξα- Ακρωνύμια

UV-Vis	Ορατού-υπεριώδους (φασματοσκοπία)
IR	Υπέρυθρων (φασματοσκοπία)
CV	Κυκλική βολταμετρία
PS	Φωτοευαισθητοποιητής
D ή SED	Δότης ηλεκτρονίων
Cat.	Καταλύτης
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
ICE	Μηχανή εσωτερικής καύσης
FCEV	Ηλεκτρικό αυτοκίνητο με κυψέλη καυσίμου
SMR	Αναμόρφωση ατμού
POX	Μερική Οξείδωση
ATR	Αυτόθερμη αναμόρφωση
bpy ή bbz	2,2'-διπυριδίνη
pa	2-(2'πυριδυλο)κινόξαλίνη
phen	1,10 φαινανθρολίνη
TON	Αριθμός Επανάληψης Καταλυτικού Κύκλου
TEA	Τριαιθυλαμίνη
TEOA	Τριαιθανολαμίνη
EDTA	Αιθυλενο-διάμινο τετραοξικό οξύ
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
MeOH	Μεθανόλη
EtOH	Αίθανόλη

TFA	Τριφθοραιθανικό οξύ
bdt	βενζόλιο-1,2-διθειόλη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹Ιστοσελίδα του Jefferson Lab, US <https://education.jlab.org/itselemental/ele001.html>
- ²Ιστοσελίδα της Royal Society of Chemistry <http://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>
- ³W. M. Haynes, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015
- ⁴F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Βασική Ανόργανη Χημεία*, John Wiley & Sons/Επιστημονικές εκδόσεις Παρισιάνου, 3rd edition, 1995 (ελληνική έκδοση 2015)
- ⁵Ιστοσελίδα της Hydrogen Europe, <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-applications>
- ⁶BP Primary Energy- *Statistical review of world energy*, June 2020
- ⁷International Energy Agency (IEA) *World Energy Outlook 2018*, executive summary
- ⁸M. Ball, M. Weeda *The hydrogen economy- Vision or reality?*, Int. J. Hydrog. Energy 2015, 7903-7019, 40
- ⁹E. Amouyal *Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 1995, 249-276, 38
- ¹⁰National Hydrogen Association; United States Department of Energy. *"TheHistoryofHydrogen"*(PDF). hydrogenassociation.org.
- ¹¹Δ. Κατάκης, Κ. Μεθενίτης, Χ. Μητσοπούλου, Γ. Πνευματικάκης *Ανόργανη χημεία Β΄: Τα στοιχεία*, Εκδόσεις Παπαζήση, 2002
- ¹²B. G. Pollet, I. Staffell, J. L. Shang, *Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects*, Electrochimica Acta 2012, 235-239, 84
- ¹³ Ιστοσελίδα της H2 Mobility, κατασκευαστική εταιρία σταθμών γεμίσματος υδρογόνου στη Γερμανία: <https://h2.live/en/h2mobility>
- ¹⁴<https://www.japan.go.jp/tomodachi/2019/autumn2019/fukushima.html>
- ¹⁵<https://fuelcellsworks.com/news/harumi-flag-a-city-with-the-first-full-scale-hydrogen-infrastructure-japan-has-ever-seen/>
- ¹⁶Ιστοσελίδα της DeutscheWelle <https://www.dw.com/en/worlds-first-hydrogen-train-rolls-out-in-germany/a-45525062>
- ¹⁷Ιστοσελίδα του Reuters, <https://www.reuters.com/article/us-germany-hydrogen-imports/german-hydrogen-economy-to-spark-traded-market-for-imports-consultants-idUSKBN23T1JT>
- ¹⁸ N. Armaroli and V. Balzani, *The Hydrogen Issue*, ChemSusChem 2011, 21–36, 4

¹⁹Ιστοσελίδα της NASA,

https://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/fc_shuttle.html

²⁰Ιστοσελίδα της Microsoft, <https://news.microsoft.com/innovation-stories/hydrogen-datacenters/>

²¹Ιστοσελίδα του Forbes, <https://www.forbes.com/sites/kensilverstein/2019/10/08/the-hydrogen-economy-is-within-grasp-and-progressive-energy-companies-know-it/>

²²Ιστοσελίδα του Forbes,

<https://www.forbes.com/sites/jeremybogaisky/2019/08/14/zeroavia-alakai-hydrogen-fuel-cell/#4543983818aa>

²³Χάρτης από διαθέσιμα σημεία γεμίματος Υδρογόνου, <https://cafcp.org/stationmap>

²⁴ i) European Commission,

https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_20_1259

ii) European Commission,

COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, 8./7/2020

iii) European Commission, Lopez A., Baza N., Powering a climate neutral economy, presentation 23/7/2020

²⁵I. Dincer, C. Acar, *Review and evaluation of hydrogen production*

methods for better sustainability, Int. J. Hydrog. Energy 2015, 11094- 11111, 40

²⁶National Research Council and National Academy of Engineering. 2004. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10922>.

²⁷J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *An overview of hydrogen production technologies*, Catal. Today 2009, 244–260, 139

²⁸A. Tanksale, J. N. Beltramini, G. M. Lu, *A review of catalytic hydrogen production processes from biomass*, Renew. Sust. Energ. Rev. 2010, 166-182, 14

²⁹S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert- Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll and A. Llobet *Molecular artificial photosynthesis*, Chem. Soc. Rev 2013, 7501-7519, 43

³⁰D. G. Nocera *The Artificial Leaf* Acc. Chem. Res. 2012, 767–776, 45 (5)

³¹Ιστοσελίδα της New York Times,

<https://www.nytimes.com/2014/03/30/technology/the-artificial-leaf-is-here-again.html>

-
- ³²T. Jafari, E. Mohameri, A. S. Amin, R. Miao, W. Song and S. L. Suib, *Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances*, *Molecule* 2016, 900, 27
- ³³J. Anderson, S. Grönkvist *Large- scale storage of hydrogen*, *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 11901- 11919, 44
- ³⁴H. T. Hwang and A. Varma, *Hydrogen storage for fuel cell vehicles*, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2014, 42- 48, 5
- ³⁵S. Niaz, T. Manzoor, A. H. Pandith, *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives*, *Int. J. Hydrog. Energy* 2015, 457-469, 50
- ³⁶M. Chanon (edited by), *Homogenous Photocatalysis*, John Wiley & Sons, 1st ed, 1997
- ³⁷ Ομογενής φωτοκατάλυση, διαφάνειες μαθήματος Θεωρίας Ομάδων και Φωτοχημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, ακαδημαϊκό έτος 2017-2018.
- ³⁸ W. T. Eckenhoff and R. Eisenberg *Molecular systems for light driven hydrogen production*, *Dalton Trans.* 2012, 41, 13004-13021
- ³⁹ A. Juris, F. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser and A. von Zelewsky, *Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence*, *Coord. Chem. Rev.* 1988,84, 85
- ⁴⁰ K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*, Academic Press, London, 1992
- ⁴¹ J. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M.e. Richoux, *Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen*, *Coord. Chem. Rev.* 1982, 83, 44
- ⁴² Al. Krasna, *Proflavin catalyzed photoproduction of hydrogen from organic compounds*, *Photochem. Photobiol.* 1979, 267, 29
- ⁴³Micic and M.T. Nenadovic, *Photolytic and Radiolytic Studies of Redox Processes in Aqueous-Solutions of Acridine Yellow*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1981, 9191, 77.
- ⁴⁴ L.H. Eng, M.B.M. Lewin and H.Y. Neujahr, *Light-Driven H₂ Production with Proflavin and Hydrogenase: Comparison of Cytochrome C3 and Methyl Viologen as e-Mediators*, *Photochem. Photobiol.* 1993, 594, 58.
- ⁴⁵ Crutchley, L., *Ruthenium(II) Tris(bipyrazyl) Dication-A New Photocatalyst*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980. 102, 7128–7129.
- ⁴⁶ G Neshvad, M.H., *Reductive Quenching of the Luminescent Excited State of Tris(2,2'-bipyrazine)ruthenium(2+) Ion in Aqueous Solution*. *J. Phys. Chem. A*, 1989. 93(6): p. 2445–2452.

-
- ⁴⁷ E. Amouyal, A. Chambron, J. Chambron, J. Sauvage, *Synthesis and study of a mixed-ligand ruthenium(II) complex in its ground and excited states: bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a : 2',3'-c]phenazine-N4N5)ruthenium(II)*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1990(6): p. 1841-1845.
- ⁴⁸ H. Durr, S. Bossman, A. Beuerlein, *Biomimetic approaches to the construction catalysts: titanium dioxide-platinum water using visible light*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 1993. 73: p. 233-245.
- ⁴⁹ K. Rangan, S. M. Arachchige, J. R. Brown and K. J. Brewer, *Solar energy conversion using photochemical molecular devices: photocatalytic hydrogen production from water using mixed-metal supramolecular complexes*, Energy Environ. Sci., 2009, 2, 410–419
- ⁵⁰ R. Sjoback, J. Nygren, M. Kubista, *Absorption and fluorescence properties of fluorescein*, Spectrochimica acta pt.A 1995, L7-L21, 51
- ⁵¹ Ιωαννίδης Γεώργιος, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, «Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με χρήση διιμινικών συμπλόκων του χαλκού», 2017, ΕΚΠΑ
- ⁵² A. Das, Z. Han, M. G. Haghghi, R. Eisenberg, *Photogeneration of hydrogen from water using CdSe nanocrystals demonstrating the importance of surface exchange*, PNAS 2013, 16716-16723, vol.110 no.42
- ⁵³ T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty, R. Eisenberg, *Reductive Side of Water Splitting in Artificial Photosynthesis: New Homogeneous Photosystems of Great Activity and Mechanistic Insight*, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 15480-15483
- ⁵⁴ S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll and A. Llobet, *Molecular Artificial Photosynthesis*, Chem. Soc. Rev 2014, 7501-7519, 43,
- ⁵⁵ Y. Pellegrin, F. Odobel, *Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production* C. R. Chimie (2016) 1e13
- ⁵⁶ Creutz C., Sutin N., Brunschwig, B. S., *Excited-state photochemistry in the tris(2,2'bipyridine)ruthenium(II)-sulfite system*, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 1297–1298
- ⁵⁷ P.J. Delaive, B.P. Sullivan, T.J. Meyer and D.G. Whitten, *Applications of Light-Induced Electron-Transfer Reactions - Coupling of Hydrogen Generation with Photo-Reduction of Ruthenium(II) Complexes by Triethylamine*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4007
- ⁵⁸ Pellegrin, Y. and F. Odobel, *Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production*. Comptes Rendus Chimie, 2017. 20(3): p. 283-295.

-
- ⁵⁹ G.M. Brown, B.S. Brunschwig, C. Creutz, J.F. Endicott and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the Photo-Reduction of Water by Visible- Light - Mediation by a Tris(2,2'-bipyridine)Ruthenium(II)-Cobalt(II) Macrocycle system* , J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1298.
- ⁶⁰ M. Kirch, J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy* ,Helv. Chim. Acta 62 (1979) 1345.
- ⁶¹ P. Du, K. Knowles and 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*, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 12576–12577
- ⁶² C.V. Krishnan and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the Photo-Reduction of Water by Visible-Light .2. Mediation by a Tris(2,2'-bipyridine)Ruthenium(II)-Cobalt(II) Bipyridine System* J. Am. Chern. Soc. 103 (1981) 2141; C.V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H.A. Schwarz and N. Sutin, *Homogeneous Catalysis of the Photo-Reduction of Water by Visible-Light .3. Mediation by Polypyridine Complexes of Ruthenium(II) and Cobalt(II)*, Isr. J. Chern. 22 (1982) 98.
- ⁶³ J. Hawecker, J.M. Lehn and R. Ziessel, *Efficient Homogeneous Photochemical Hydrogen Generation and Water Reduction Mediated by Cobaloxime or Macrocyclic Cobalt Complexes*, Nouv. J. Chirn. 7 (1983) 271.
- ⁶⁴ Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Akermark and L. Sun, *Visible Light-Driven Electron Transfer and Hydrogen Generation Catalyzed by Bioinspired [2Fe2S] Complexes*, Inorg. Chem., 2008, 47, 2805–2810
- ⁶⁵ Ιστοσελίδα του Jefferson Lab, US: <https://education.jlab.org/itselemental/ele028.html>
- ⁶⁶ Ιστοσελίδα της Royal Society of Chemistry : <http://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>
- ⁶⁷ M. Drosou, F. Kamatsos and C. A. Mitsopoulou, *Recent advances in the mechanisms of the hydrogen evolution reaction by non-innocent sulfur-coordinating metal complexes*, Inorg. Chem. Front. 2020, 7, 37
- ⁶⁸ A. Zarkadoulas, M.J. Field, C. Papatriantafyllopoulou, J. Fize, V. Artero and C. A. Mitsopoulou, *Experimental and Theoretical Insight into Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Nickel Bis(aryldithiolene) Complexes as Catalysts*, Inorg. Chem. 2016, 55, 2, 432–444

-
- ⁶⁹A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C. A. Mitsopoulou, *A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes*, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 2424- 2434
- ⁷⁰R. Henning, W. Schlamann and H. Kisch, *Photolysis of Water catalyzed by Transition Metal Dithiolenes*, *Angew. Chem.* 1980, 19, 8, 645- 646
- ⁷¹W. R. McNamara, Z. Han, C. J. M. Yin, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Cobalt-dithiolene complexes for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons in aqueous solutions*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, 109(39), 15594–15599.
- ⁷²A. Das, Z. Han, W. W. Brennessel, P. L. Holland, and R. Eisenberg, *Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water*, *ACS Catal.* 2015, 5, 3, 1397–1406
- ⁷³ M. Fang, M. H. Engelhard, Z. Zhu, Monte L. Helmand J. A. S. Roberts, *Electrodeposition from Acidic Solutions of Nickel Bis(benzenedithiolate) Produces a Hydrogen-Evolving Ni–S Film on Glassy Carbon*, *ACS Catal.* 2014, 4, 90–98
- ⁷⁴A. Zarkadoulas, M.J. Field, V. Artero and C. A. Mitsopoulou, *Proton-Reduction Reaction Catalyzed by Homoleptic Nickel–bis-1,2-dithiolate Complexes: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations*, *ChemCatChem* 2017, 9, 2308 – 2317
- ⁷⁵ E. Koutsouri, A. Zarkadoulas, C. Kefalidi, C. Papatriantafyllopoulou, and C. Mitsopoulou, *Establishing Structure Activity Relationships in Photocatalytic Systems using Nickel bis–Dithiolene Complexes as Proton Reduction Catalysts*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10.1002/ejic.201900886
- ⁷⁶H. Rao, Z.-Y. Wang, H.-Q. Zheng, X.-B. Wang, C.-M. Pan, Y.-T. Fan and H.-W. Houa, *Photocatalytic hydrogen evolution from a cobalt/ nickel complex with dithiolene ligands under irradiation with visible light*, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, DOI: 10.1039/c4cy01574f
- ⁷⁷A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, E. Semidalas, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, C.A. Mitsopoulou, *Photocatalytic hydrogen production with alkylated nickel bis–dithiolene complexes*, *Polyhedron*(2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.029>
- ⁷⁸ K. Nakatani, J. Y. Carriet, Y. Carriet, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten and M. Verdager, *Chemistry and physics of the novel molecular-based compound exhibiting a spontaneous magnetization below $T_c = 14$ K, $MnCu(obbz).n.cntdot.1H_2O$ ($obbz = oxamidobis(benzoato)$). Comparison with the antiferromagnet $MnCu(obbz).n.cntdot.5H_2O$. Crystal structure and magnetic properties of $NiCu(obbz).n.cntdot.6H_2O$* , *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 15, 5739–5748

⁷⁹A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, E. Semidalas, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, C.A. Mitsopoulou, *Photocatalytic hydrogen production with alkylated nickel bis–dithiolene complexes*, Polyhedron(2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.029>

⁸⁰ F. Kamatsos, M. Drosou, C. A. Mitsopoulou, *Heteroleptic thiolate diamine nickel complexes: Noble-free-metal catalysts in electrocatalytic and light-driven hydrogen evolution reaction*, 2021, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.005.

⁸¹ H. Rao, W. Yu, H. Zheng, J. Bonin, Y. Fan, H. Hou, *Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from nickel quinolinethiolate complexes under visible light*, RSC Advances, 2012, 2, 8293- 8296

⁸²F. Kamatsos, K. Bethanis, C. A. Mitsopoulou, *Synthesis of Novel Heteroleptic Oxothiolate Ni(II) Complexes and Evaluation of Their Catalytic Activity for Hydrogen Evolution*, Catalysts, 11, 401, 2021

⁸³ M. Drosou, A. Zarkadoulas, K. Bethanis, C. A. Mitsopoulou, *Structural modifications on nickel dithiolene complexes lead to increased metal participation in the electrocatalytic hydrogen evolution mechanism*, J Coord Chem, DOI: [10.1080/00958972.2021.1918339](https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1918339)

⁸⁴S. Hurlley, Journal of the Chemical Society, 1926, 2267

⁸⁵F. Kamatsos, K. Bethanis, C. A. Mitsopoulou, *Synthesis of Novel Heteroleptic Oxothiolate Ni(II) Complexes and Evaluation of Their Catalytic Activity for Hydrogen Evolution*, Catalysts, 11, 401, 2021