



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

σε συνεργασία με το



Τ.Ε.Ι. ΚΡΗΤΗΣ

ΚΕΝΤΡΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ & ΦΩΤΟΝΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΩΝ
ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ορφανάκης Εμμανουήλ

Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2017

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ
ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ
ΚΑΙ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Ορφανάκης Εμμανουήλ

Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2017**

“Τι πρώτον εστιν έργον του φιλοσοφούντος; αποβαλείνοίησιν· αμήχανον γαρ, άτις ειδέναιοίεται ταύτα άρξασθαιμανθάνειν.”

Επίκτητος

50 μ.Χ.-120 μ.Χ, Στωικός φιλόσοφος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου Κύριο Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στον συγκεκριμένο τομέα καθώς και τον καθηγητή Κύριο Εμμανουήλ Κυμάκη για την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας στο εργαστήριο του και την άριστη συνεργασία μας καθόλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους Δρ. Μηνά Στυλιανάκη και Δρ. Δημήτρη Κωνιό για την εποπτεία, την καθοδήγηση, την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Νανοϋλικών και Προηγμένων Ηλεκτρονικών Μύρωνα Κρασσά, Πάυλο Τζουρμπάκη, Τιμούρ Μαξούντοφ, Βαλίνα Φουστανάκη, Τζίνα Καλαφατάκη, Γιώργο Κακαβελάκη για το εξαιρετικό κλίμα στο εργαστήριο. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τους Εμμανουήλ Γιαννούδη, Αθανάσιο Παναγιωτόπουλο και τον Δρ. Γιώργο Χαραλαμπίδη για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος, ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στην οικογένεια μου που όλα αυτά τα χρόνια της φοίτησής μου στη σχολή στήριξαν ηθικά και υλικά το σύνολο των επιλογών μου και με βοηθούσαν διαρκώς να πετύχω τους προσωπικούς μου στόχους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο αποτελεί το καύσιμο του μέλλοντος, καθώς σε αντίθεση με τα άλλα καύσιμα, είναι φιλικό προς το περιβάλλον, διότι στηρίζεται στη διάσπαση του νερού. Γι' αυτό απαραίτητο είναι ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα για τη παραγωγή υδρογόνου από το νερό, το οποίο θα προσομοιάζει τη φωτοσύνθεση, δηλαδή να υπάρχει ένας φωτοευαισθητοποιητής που θα συλλέγει το ηλιακό φως και ένα καταλύτης που θα επιτυγχάνει την αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο.

Το κίνητρο για την παρούσα εργασία στηρίζεται σε προηγούμενη μελέτη, κατά την οποία διοξείδιο του τιτανίου είχε συνδεθεί, με ομοιοπολικό δεσμό, με τμήματα επιμεταλλωμένων πορφυρινών πλατίνας (Pt) και παλλαδίου (Pd), με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου σε ευρεία κλίμακα.

Στην παρούσα εργασία έγιναν προσπάθειες για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από οξείδιο του γραφενίου στο οποίο είχαν συνδεθεί ομοιοπολικά τμήματα επιμεταλλωμένων πορφυρινών πλατίνας και παλλαδίου. Η ένωσή μας χαρακτηρίστηκε διεξοδικά με τεχνικές UV-Vis, FT-IR, PL και XRD και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις παραγωγής υδρογόνου στο φωτοκαταλυτικό σύστημα που μελετήθηκε.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Γραφένιο, οξείδιο του γραφενίου, αναγωγή γραφενίου, μέθοδο Hummers, ομοιοπολική σύνδεση, πορφυρίνη, παλλάδιο, πλατίνα, παραγωγή υδρογόνου, φωτοκαταλυτικό σύστημα, καταλύτης, φωτοευαισθητοποιητής

ABSTRACT

Hydrogen is an emerging fuel, since compared to the conventional fuels, it is environmentally friendly, due to it is based on water splitting. A photocatalytic system is necessary for hydrogen generation from water, which simulates photosynthesis, i.e. there is a photosensitizer, which collects the sunlight, and a catalyst that achieves the hydrogen cation reduction in a molecular hydrogen.

The motivation for the present bachelor thesis is based on a previous study, in which titanium dioxide was connected via a covalent bond with metallized porphyrin platinum (Pt) and palladium (Pd) moieties, resulted in a large-scale hydrogen production.

This bachelor thesis demonstrates my attempts for the photocatalytic hydrogen generation from graphene oxide covalently linked with platinum and palladium metallized porphyrin moieties. The final product was thoroughly characterized by FT-IR, UV-Vis and PL spectroscopies, X-ray diffraction (XRD) while hydrogen production measurements were done in the respective photocatalytic system used.

KEYWORDS

Graphene, graphene oxide, graphene reduction, Hummers method, covalent bonding, porphyrin, palladium, platinum, hydrogen regeneration, photocatalytic system, catalyst, photosensitizer

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ	4
ABSTRACT	5
KEYWORDS	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	6
ΛΕΖΑΝΤΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	11
1.1 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ	11
1.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ	13
1.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ	14
1.4 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO).....	15
1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ GO ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ Hummers	17
1.6 ΑΝΗΓΜΕΝΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	18
1.7 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο- ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	23
2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis).....	23
2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR Spectroscopy)	25
2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (PL Spectroscopy)	27
2.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-ray diffraction)	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ GO ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ Hummers	30
3.2 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ	32

3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ TPP(Pd)- GO – TPP(Pt)	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο- ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	38
4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis).....	38
4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR Spectroscopy)	40
4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (PL Spectroscopy)	42
4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-ray diffraction XRD).....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο- ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H₂.....	45
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	45
5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H ₂	46
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	48
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50

ΛΕΞΑΝΤΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Πορφυρίνη επιμεταλλωμένη με παλλάδιο

Εικόνα 1.2. Πορφυρίνη επιμεταλλωμένη με πλατίνα

Εικόνα 1.3. Η δομή του γραφίτη

Εικόνα 1.4. Η δομή του γραφενίου

Εικόνα 1.5. Δομή γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο των Lerf και Klinowski

Εικόνα 1.6. Οι πιθανοί μηχανισμοί δράσης της υδραζίνης

Εικόνα 1.7. Το GO όταν υφίσταται αναγωγή και απομακρύνονται οι ομάδες H₂O

Εικόνα 1.8. Αναπαράσταση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος διάσπασης του νερού (πράσινο χρώμα) και ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου (γαλάζιο χρώμα)

Εικόνα 2.1. Φασματόμετρο UV-Vis

Εικόνα 2.2. Δονήσεις ταλάντωσης

Εικόνα 2.3. Οργανολογία φασματόμετρου FT-IR

Εικόνα 2.4. Φασματόμετρο FT-IR

Εικόνα 2.5. Διάγραμμα Jablonski

Εικόνα 2.6. Φασματόμετρο φθορισμού

Εικόνα 2.7. Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο

Εικόνα 3.1. Πριν την προσθήκη του KMnO₄ όπου έχουμε το μίγμα μας σε παγόλουτρο υπό ανάδευση

Εικόνα 3.2α Το μίγμα όταν διαλύθηκε σε νερό. Ένδειξη οξειδωσης το καφέ χρώμα. Εικόνα 3.2β Το γουδί, το γουδοχέρι και ο ηθμός κονιορτοποίησης του προϊόντος

Εικόνα 3.3 Η ακυλίωση του GO

Εικόνα 3.4 Δομή TPP(Pt)-GO

Εικόνα 3.5 Δομή TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)

Εικόνα 3.6. Η απόσταξη για να απομακρυνθεί ο διαλύτης SOCl₂

Εικόνα 3.7α Η σφαιρική φιάλη στο σιλικονέλαιο με τον ψυκτήρα και το μπαλόνι με N₂.

Εικόνα 3.7β η φυγόκεντρος στη συσκευή υπερήχων.

Εικόνα 3.8 Αναγωγή του GO σε rGO με τη χρήση Υδραζίνης

Εικόνα 3.9. Η πειραματική διάταξη όπως επιγράφτηκε παραπάνω.

Εικόνα 4.1. Φάσμα UV-Vis του TPP(Pt)-GO

Εικόνα 4.2. Φάσμα του UV-Vis των TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)

Εικόνα 4.3.Φάσμα FT-IR του GO

Εικόνα 4.4.Φάσμα FT-IR του TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)

Εικόνα 4.5.Φάσμα FT-IR του TPP(Pt)-rGO-TPP(Pd)

Εικόνα 4.6. Φάσμα φθορισμού Pd-TTP-NH₂

Εικόνα 4.7. Φάσμα φθορισμού του TPP(Pd)-rGO-TTP(Pt)

Εικόνα 4.8. Διάγραμμα XRD του holder από αλουμίνιο

Εικόνα 4.9.Διάγραμμα XRD του TPP(Pt)-rGO-TTP(Pd) σε holder από αλουμίνιο

Εικόνα 5.1. Το φιαλίδιο με το δείγμα στη λάμπα φωτός

Εικόνα 5.2. Αέριος Χρωματογράφος (GC-MS)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις, παράγωγα της πορφίνης. Από αυτές προκύπτουν οι φυσικές χρωστικές ύλες των φυτών και των ζώων. Αποτελούν πρόδρομα μόρια της αιμοσφαιρίνης, της χλωροφύλλης και των κυτοχρωμάτων και παίζουν σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της αναπνοής. Οι πορφυρίνες όπως και πολλά παράγωγά τους είναι ουσίες πολύ σημαντικές στη χημεία, στην επιστήμη των υλικών, τη φυσική, τη βιολογία και την ιατρική. Δίνουν το κόκκινο χρώμα στο αίμα (αίμη) και το πράσινο στα φύλλα (χλωροφύλλη). Είναι επίσης άριστες στον ρόλο τους ως μόρια προσδέτες (ligands) και μπορούν να συνδεθούν με σχεδόν κάθε μέταλλο του Περιοδικού Πίνακα. Βασισμένες σε φυσικά συστήματα, οι πορφυρίνες είναι ιδιαίτερα ευέλικτες και έχουν τη δυνατότητα να υπόκεινται σε πολλές τροποποιήσεις. Επιπλέον, το όνομα πορφυρίνη προέρχεται από την ελληνική λέξη πορφύρα. Η πορφυρίνη της αίμης Β καλείται πρωτοπορφυρίνη IX.

Οι πιο γνωστές πορφυρίνες είναι εκείνες που παράγουν την αίμη, τη χρωμοφόρο ομάδα της αιμοσφαιρίνης, της μυοσφαιρίνης καθώς και των κυτοχρωμάτων, οξειδασών και υπεροξειδασών. Οι πορφυρίνες είναι επίσης μακροκυκλικές ενώσεις και αποτελούνται από τέσσερις πυρήνες πυρρολίου ενωμένους κυκλικά με τέσσερις ρίζες μεθινίου (=C-). Ανήκουν στις αρωματικές ενώσεις, υπακούουν δηλαδή στον κανόνα του Hückel για αρωματικότητα, κατέχοντας $4n + 2\pi$ ηλεκτρόνια. Έτσι οι μακρόκυκλοι των πορφυρινών είναι εξαιρετικά συζυγή συστήματα. Κατά συνέπεια, έχουν συνήθως πολύ έντονες ζώνες απορρόφησης στο ορατό φάσμα και χρωματίζονται έντονα.

Στον άνθρωπο υπάρχουν τρεις μορφές πορφυρίνης:

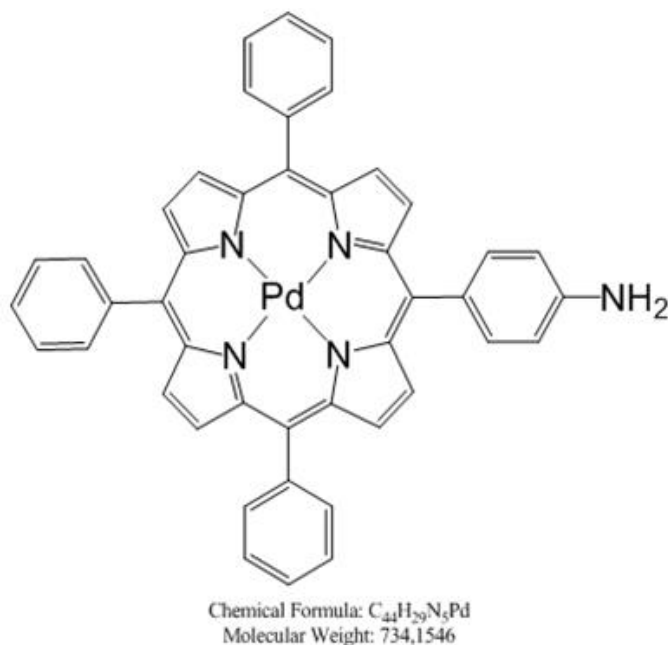
- η πρωτοπορφυρίνη (protoporphyrin-PROTO)
- η ουροπορφυρίνη (uroporphyrin-URO)
- η κοπροπορφυρίνη (Coproporphyrin-Copro)

1.1 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

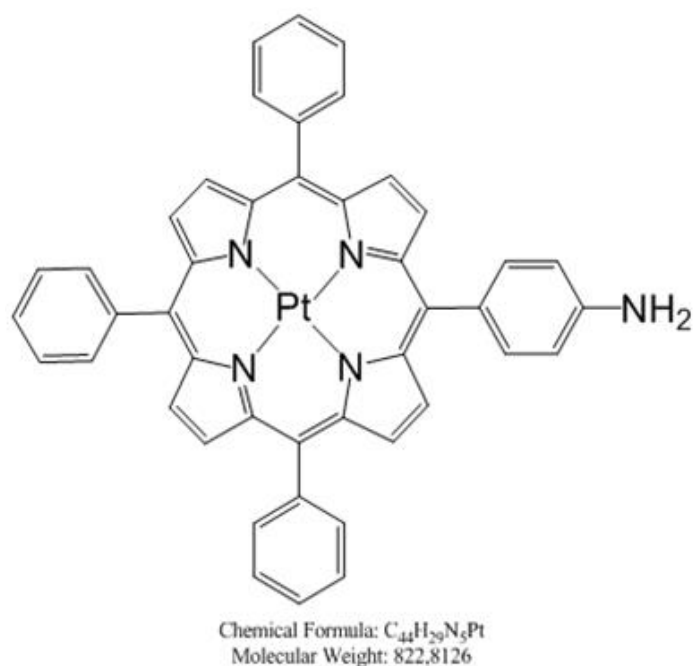
Οι πορφυρίνες ¹ Είναι ετεροκυκλικές-μακροκυκλικές ενώσεις και δομικά ανάλογα της πορφίνης. Είναι τετραπυρολικά συζυγιακά συστήματα με βασική μονάδα το πυρρόλιο, όπου τα τέσσερα πυρρόλια είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με γέφυρες άνθρακα. Συγκεκριμένα τα πυρρόλια ενώνονται μεταξύ τους με βίνυλο-ομάδες, που μπορεί να φέρουν διάφορους υποκαταστάτες (αλκυλομάδες, φαινυλομάδες, κλπ) Λόγω της ύπαρξης του δακτυλίου αυτού οι πορφυρίνες ανήκουν στις αρωματικές ενώσεις, υπακούν δηλαδή στον κανόνα του Hückel για αρωματικότητα, κατέχοντας $(4n+2)$ π ηλεκτρόνια. Η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη. Τα άτομα του αζώτου και του άνθρακα έχουν όλα sp^2 υβριδισμό. Εμφανίζουν υψηλή συζυγία, γεγονός που εξηγεί το έντονο χρώμα τους, και εμφανίζουν έντονες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Σχετικά με την δραστηκότητά τους, λόγω των δύο αζώτων στην οπή, μπορούν να προσφέρουν ζεύγη ηλεκτρονίων και να συναρμοστούν σε μεταλλικά κέντρα. Οι πορφυρίνες μπορούν να δεχτούν δυο ιόντα υδρογόνου και να φέρουν φορτίο +2 ή να δώσουν δύο πρωτόνια και να γίνουν ανιόντα με φορτίο -2. Οι πορφυρίνες με φορτίο -2 συναρμόζονται και αυτές μέσω των πυρρολικών αζώτων με μεταλλοϊόντα και σχηματίζουν μεταλλοπορφυρινικά σύμπλοκα.

Οι πορφυρίνες παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες που τις καθιστούν ενώσεις εξαιρετικής σημασίας. Πρώτον, οι πορφυρίνες και τα παράγωγα τους, είναι χρωμοφόρες ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα το έντονο μωβ. Επίσης διαθέτουν 18 π ηλεκτρόνια τα οποία είναι απεντοπισμένα σε όλη την περιφέρεια του πορφυρινικού συστήματος και είναι φθορίζουσες κρυσταλλικές οργανικές ενώσεις. Επιπλέον έχουν έναν αρωματικό δακτύλιο που υπακούει στο νόμο του Hückel $(4n+2)$ και εξαιτίας της υψηλής τους συζυγίας τους οι πορφυρίνες και τα παράγωγα τους απορροφούν στην ορατή περιοχή. Τόσο τα άτομα του άνθρακα όσο και του αζώτου έχουν sp^2 υβριδισμό. Τα μήκη των δεσμών να κυμαίνονται από 134-145 pm και γωνίες 107-126° και με τα δύο πρωτόνια που είναι ενωμένα στα αντιδιαμετρικά άζωτα του πορφυρινικού δακτυλίου είναι όξινα και μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα από μεταλλικά ιόντα. Ακόμα οι X-ray κρυσταλλογραφικές μελέτες έχουν δείξει ότι η διαμόρφωση του πορφυρινικού δακτυλίου είναι επίπεδη στο χώρο, με το δακτύλιο να έχει έχει διαστάσεις 9 Å και διάμετρο 4,2 Å. Βέβαια, ο δακτύλιος μετά από τη μετάλλωση (ειδικά για μικρά μέταλλα, όπως το Ni^{2+}) στρέφεται

τόσο ώστε να μεγιστοποιήσει το δεσμό του με το μέταλλο χάνοντας το χαρακτηριστικό του επίπεδο μορίου. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει όταν στις meso θέσεις του δακτυλίου συνδεθούν ογκώδεις υποκαταστάτες. Σημαντικό είναι ότι τα σφαιρικά μεταλλικά ιόντα από 60-70 pm βρίσκονται στην κεντρική κοιλότητα ενώ για ιόντα μεγαλύτερα από 70 pm βρίσκονται έξω από το επίπεδο που ορίζουν τα 4 άζωτα του δακτυλίου. Τέλος, θεωρούνται ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων για τη φωτοεπαγόμενη μετακίνηση των ηλεκτρονίων που είναι το κλειδί για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.



Εικόνα 1.1. Πορφυρίνη επιμεταλλωμένη με παλλάδιο



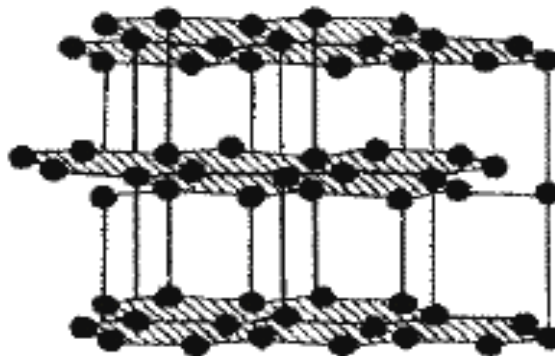
Εικόνα 1.2. Πορφυρίνη επιμεταλλωμένη με πλατίνα

1.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ

Ο γραφίτης ² προέρχεται από την ελληνική λέξη <<γράφειν>>, που σημαίνει γράφω. Το υλικό είναι γενικά γκρι-μαύρο, αδιαφανές και έχει μία λαμπερή μαύρη γυαλάδα. Είναι μοναδικό, δεδομένου ότι έχει και ιδιότητες μετάλλου και ιδιότητες αμέταλλου. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές. Ο ασυνήθιστος συνδυασμός ιδιοτήτων οφείλεται στη κρυσταλλική του δομή. Τα άτομα άνθρακα δομούνται εξαγωνικά σε ένα επίπεδο και συμπυκνώνονται σε ένα σύστημα δαχτυλιδιών.

Τα στρώματα είναι συσσωρευμένα παράλληλα το ένα στο άλλο. Τα άτομα μέσα στα δαχτυλίδια συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα στρώματα συνδέονται με δυνάμεις Van der Waals. Ο υψηλός βαθμός της ανισοτροπίας στο γραφίτη προκύπτει από τους δύο τύπους συνδέσεων ενεργοποιώντας τις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Ο γραφίτης έχει τη δυνατότητα να διαμορφώνεται σε ένα στερεό λεπτό λιπαντικό που προέρχεται από αυτούς τους δύο αντιπαραβαλλόμενους χημικούς δεσμούς.

Παρόλο που οι δυνάμεις Van der Waals δεν είναι τόσο ισχυρές, υπερिशύουν και έτσι επιτρέπουν στα στρώματα να γλιστρήσουν το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό λιπαντικό. Η παγκόσμια παραγωγή του γραφίτη υπολογίστηκε σε περίπου 602.000 τόνους το 2000, με την Κίνα να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, ακολουθούμενη από την Ινδία, το Μεξικό και έπειτα τη Δημοκρατία της Τσεχίας.

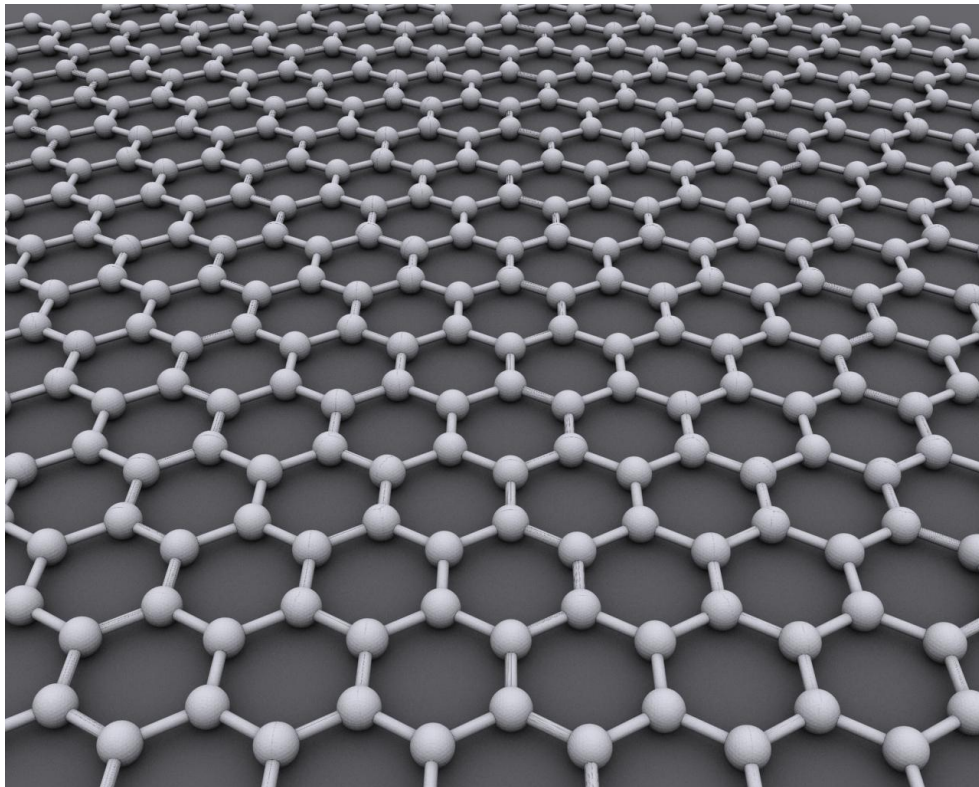


Γραφίτης

Εικόνα 1.3. Η δομή του γραφίτη

1.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Στο πανεπιστήμιο του Manchester ο καθηγητής Novoselov ³ και η ομάδα του ανακάλυψε ένα νέο υλικό το 2004 όπου λόγω εκείνου του υλικού του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel φυσικής το 2010. Το υλικό αυτό ονομάζεται γραφένιο και προκάλεσε παγκόσμιο ενδιαφέρον. Το γραφένιο είναι ένα φύλλο δύο διαστάσεων που αποτελείται από άτομα άνθρακα και η δομή του παρομοιάζεται με πλέγμα κυψέλης. Παρουσιάζει μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες που δεν υπάρχουν σε παχύτερες μεμβράνες άνθρακα ή άλλες νανοδομές άνθρακα. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη θεωρητική ειδική επιφάνεια ($2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$), από υψηλή ευκινησία ($200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), από θερμική αγωγιμότητα ($\approx 5.000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), από οπτική διαπερατότητα ($\approx 97,7\%$), από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που συμβάλλει στην κατασκευή διαπερατών αγωγίων ηλεκτροδίων και τέλος είναι ένα αρκετά φθινό υλικό. Η χημεία του βρίσκεται στο κέντρο της προσοχής και ειδικότερα η δραστηριότητα και οι ιδιότητες που παρουσιάζει κατά την ομοιοπολική τροποποίηση του. Έχει μηδενικό χάσμα ζωνών αλλά η τροποποίηση του με οργανικά και ανόργανα υλικά προσφέρει μία εναλλακτική προσέγγιση για τον έλεγχο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Ακόμα, η μεταχείριση του με χημικό τρόπο το κάνει να ενσωματώνεται πιο εύκολα σε νέα υλικά.



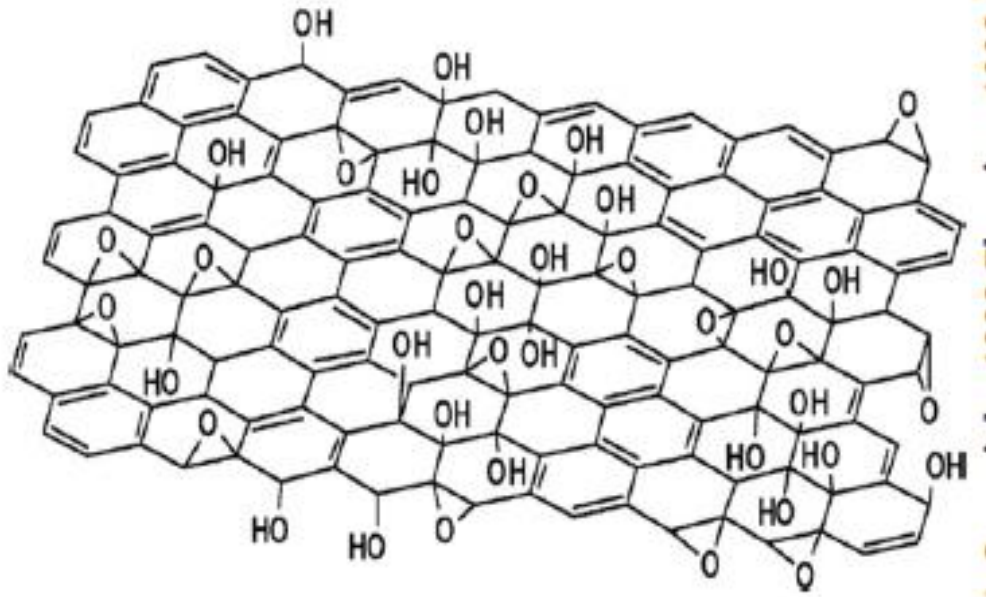
Εικόνα 1.4. Η δομή γραφενίου

1.4 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)

Το οξειδίο του γραφενίου⁴ (GO) είναι ένα 2D φύλλο που αποτελείται από άνθρακες που απλώνονται ασύμμετρα κατά το μήκος και το πλάτος του. Οι πλευρικές του διαστάσεις κυμαίνονται από λίγα νανόμετρα έως εκατοντάδες μικρόμετρα παρόλο που το πάχος του είναι περίπου όσο ενός ατόμου άνθρακα. Κατά τις αντιδράσεις για την παραγωγή του GO, προστίθενται οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες στα φύλλα του γραφενίου στο βασικό επίπεδο και τα άκρα τους. Η αντίδραση παραγωγής του γραφενίου γίνεται με αποφλοίωση του γραφίτη χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά και υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι οξείδωσης του. Οι τρόποι οξείδωσης του γραφίτη είναι η οξείδωση κατά De Brodie, κατά Staudenmaier, και η πλέον αποδοτική τροποποιημένη μέθοδος Hummers, η οποία και θα αναλυθεί και παρακάτω.

Το GO μπορεί να τροποποιηθεί και στην επιφάνειά του, αλλά και στην περιφέρειά του. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι λειτουργικές ομάδες εντοπίζονται και στις δύο πλευρές του αλλάζοντας την ενεργότητα του και επιτρέποντας χημικούς δεσμούς που θα ήταν ασταθείς αν μόνο η μία επιφάνεια ήταν εκτεθειμένη. Σε μερικές περιπτώσεις, αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τα οποία δημιουργούνται σε θέσεις δίπλα στο σημείο του ομοιοπολικού δεσμού, ενισχύοντας την δραστικότητα και οδηγώντας σε μία αντίδραση αλυσίδας από το αρχικό σημείο της επίθεσης. Υπό το πρίσμα αυτό, οι άκρες του GO θεωρούνται περισσότερο δραστικές από ότι οι εσωτερικές όψεις της επιφάνειας. Η δραστικότητα του οφείλεται στο γεγονός ότι τα φύλλα του GO δεν είναι επίπεδα, αλλά περιέχουν αυλακώσεις σε νανομετρική κλίμακα. Οι συνδεδεμένες ομάδες καθώς και η καμπυλότητα επηρεάζουν σημαντικά την τοπική δραστικότητα. Τέλος, αρκετές μέθοδοι για την παραγωγή γραφενίου οδηγούν σε στρώματα γραφενίου με διαφορετικό μέγεθος, σχήμα, χημική σύνθεση και περιβάλλον.

Η ακριβής χημική δομή του GO⁵ ήταν το κύριο θέμα των τελευταίων χρόνων και μέχρι σήμερα δεν καταλήξαμε σε ένα ακριβές μοντέλο. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για αυτό αλλά οι κύριοι είναι η πολυπλοκότητα του υλικού λόγω μη στοιχειομετρικής ατομικής σύνθεσης και έλλειψη ακριβών αναλυτικών τεχνικών για χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών. Τα πιο πρόσφατα μοντέλα GO έχουν απορρίψει το πλεγματοειδές μοντέλο και έχουν συγκεντρωθεί στο πιο γνωστό που είναι αυτό των Lerf και Klinowski. Οι αρχικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον Lerf και τους συνεργάτες του ήταν με την χρήση φασματοσκοπίας NMR στερεάς κατάστασης. Αυτό ήταν και πρωταρχικό για το πεδίο, μιας και τα πιο πρόσφατα μοντέλα βασίζονταν αρχικά στη στοιχειακή σύνθεση, τη δραστικότητα και σε μελέτες X-ray diffraction.



Εικόνα 1.5. Δομή γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο των Lerf και Klinowski

Το GO μπορεί εύκολα να συνδεθεί με άλλα υλικά μέσω π-π stacking και λόγω των δεσμών υδρογόνου που μπορεί να αναπτύσσει. Επιπλέον όμως, η επιλεκτική ύπαρξη των πιο δραστικών sp^3 τμημάτων παράγει ένα πορώδες δίκτυο για το GO. Τα GO μπορούν εύκολα να ευθυγραμμιστούν για να σχηματίσουν υγρές κρυσταλλικές φάσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, το GO εμφανίζει διεπιφανειακή τάση, διασκορπίζεται καλά στο νερό και θεωρείται περισσότερο υδρόφιλο. Η παρουσία ομάδων ομάδων που φέρουν οξυγόνο μέσα στη δομή του, όπως οι υδροξυλομάδες (-OH), οι αλδεϋδομάδες (-CHO), οι καρβοξυλομάδες (-COOH) και οι εποξυλομάδες, μειώνουν τις δυνάμεις που συγκρατούν μεταξύ τους τα φύλλα του γραφίτη και προσδίδουν στο γραφένιο υδρόφιλο χαρακτήρα. Έτσι το GO είναι ισχυρά διαλυτό σε πολικούς διαλύτες.

1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ GO ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ Hummers

Το GO έχει ιστορία που εκτείνεται πολλές δεκαετίες, όπως π.χ. το 1859 όταν ο Βρετανός χημικός B. C. Brodie⁶ μελετούσε τη δομή του γραφίτη μέσω της χημικής δραστηριότητας των νιφάδων γραφίτη. Σε μία από τις αντιδράσεις που εκτέλεσε προσέθεσε χλωρικό κάλλιο (KClO_3) σε γραφίτη παρουσία ατμών νιτρικού οξέος. Ο Brodie δήλωσε ότι το τελικό προϊόν αποτελείτο από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, οδηγώντας σε αύξηση της συνολικής μάζας της νιφάδας γραφίτη. Η σύνθεση C:H:O καθορίστηκε να είναι 61,04:1,85:35, μια δικτυακή μοριακή φόρμουλα του $\text{C}_{2,19}\text{H}_{0,80}\text{O}_{1,00}$. Ο Brodie βρήκε το υλικό να διασκορπίζεται σε καθαρό ή βασικό νερό αλλά όχι σε όξινα μέσα, που τον παρακίνησε να ορίσει το υλικό <<graphitic acid>>.

Μέσα από τις μελέτες του, ο Brodie ενδιαφερόταν για τη μοριακή φόρμουλα του γραφίτη και το μοριακό βάρος του. Το όρισε να είναι 33 λέγοντας: Η μορφή αυτή άνθρακα πρέπει να χαρακτηριστεί από ένα όνομα που θα τον σημαδέψει ως ένα ευδιάκριτο στοιχείο και προτείνω να οριστεί <<graphon>>.

Σαράντα χρόνια μετά από την ανακάλυψη του Brodie για την ικανότητα οξειδωσης του γραφίτη, ο L. Staudenmaier βελτίωσε την σύνθεση του Brodie, (δηλαδή την ανάμιξη χλωρικού καλίου KClO_3 σε γραφίτη παρουσία ατμών νιτρικού οξέος HNO_3), προσθέτοντας θειικό οξύ H_2SO_4 για αύξηση της οξύτητας του μείγματος. Αυτή η αλλαγή στη διαδικασία οδήγησε σε συνολική επέκταση της οξείδωσης όμοια με την πολλαπλή προσέγγιση οξείδωσης του de Brodie (C:O \approx 2:1).

Εξήντα χρόνια μετά τη μέθοδο Staudenmaier, οι Hummers και Offeman⁷ ανέπτυξαν μία εναλλακτική μέθοδο οξείδωσης αντιδρώντας γραφίτη με μείγμα από KMnO_4 και θειικού οξέος H_2SO_4 επιτυγχάνοντας όμοια επίπεδα οξείδωσης. Αν και άλλοι έχουν αναπτύξει ελαφρώς τροποποιημένες μεθόδους, αυτές οι τρεις που προαναφέρθηκαν αποτελούν τους κύριους τρόπους για σχηματισμό GO και ελάχιστα από αυτές έχουν τροποποιηθεί μεταγενέστερα. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως έχει αποδειχθεί ότι τα προϊόντα των αντιδράσεων διαφέρουν και αυτό εξαρτάται από τα συγκεκριμένα οξείδια που χρησιμοποιούνται, από την πηγή γραφίτη και τις συνθήκες αντίδρασης.

Στη συγκεκριμένη μέθοδο που αποτελεί και την πιο διαδεδομένη η οξείδωση του γραφίτη⁸ επιτυγχάνεται με την ανάμιξη γραφίτη με ένα μίγμα από θειικό οξύ, νιτρικό κάλλιο και υπερμαγγανικό κάλλιο (KMnO_4). Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι περισσότερο αποδοτική από άλλες μεθόδους, δηλαδή υπάρχουν περισσότερες ομάδες οξυγόνου στο γραφίτη, δεν απαιτεί πολύ χρόνο για να πραγματοποιηθεί, δεν απαιτεί μεγάλες θερμοκρασίες, είναι λιγότερο τοξική για το περιβάλλον και για αυτό αποτελεί μία ασφαλή μέθοδο.

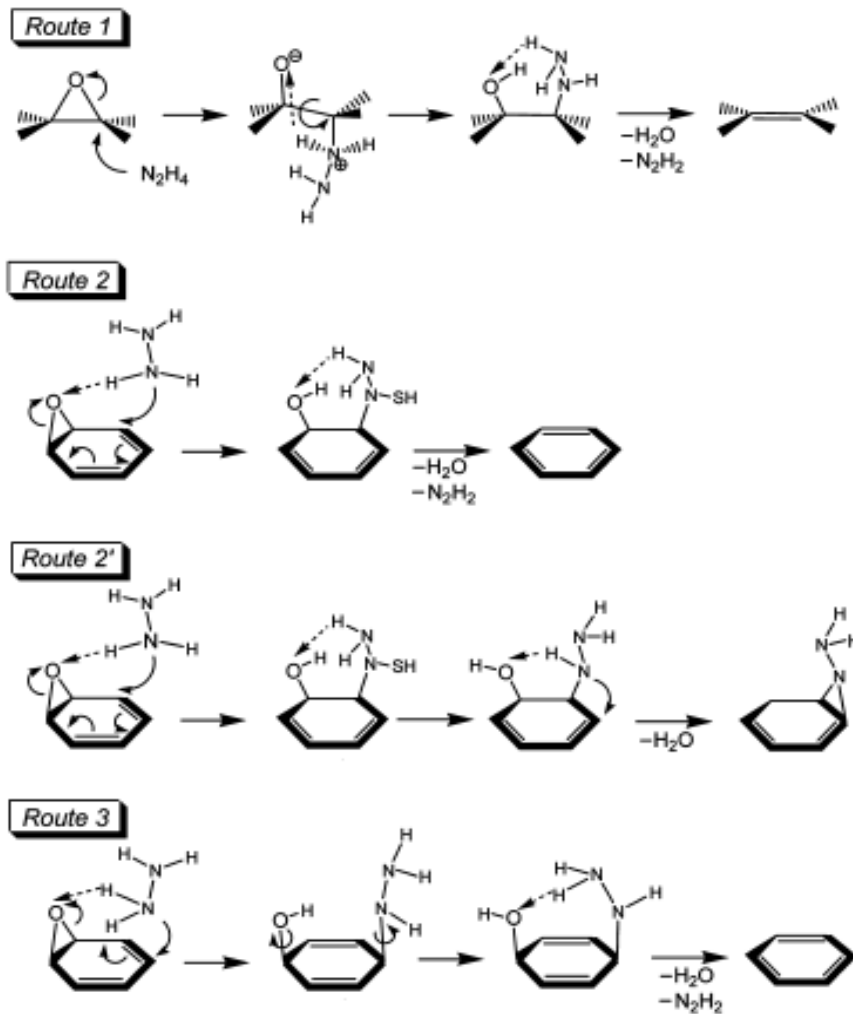
1.6 ΑΝΗΓΜΕΝΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η αγωγίμη μορφή του GO ονομάζεται ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου ⁹ (rGO) και είναι προϊόν του GO μετά από αναγωγή. Πιο συγκεκριμένα, το GO είναι ηλεκτρικά μονωτικό υλικό λόγω των sp^2 δεσμικών τροχιακών και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μπορεί να ανακτηθεί με αναδόμηση του π δικτύου και έτσι μέσω της διαδικασίας της αναγωγής του GO τα οξείδια ανάγονται και τα οξυγόνα που υπάρχουν στις ομάδες που φέρουν οξυγόνο (-COOH, -OH, -O) απομακρύνονται και αντικαθίστανται από υδρογόνα (H). Έτσι έχουμε την δημιουργία ενός μορίου που διατηρεί όλες τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου ενώ παράλληλα έχει υψηλή αγωγιμότητα.

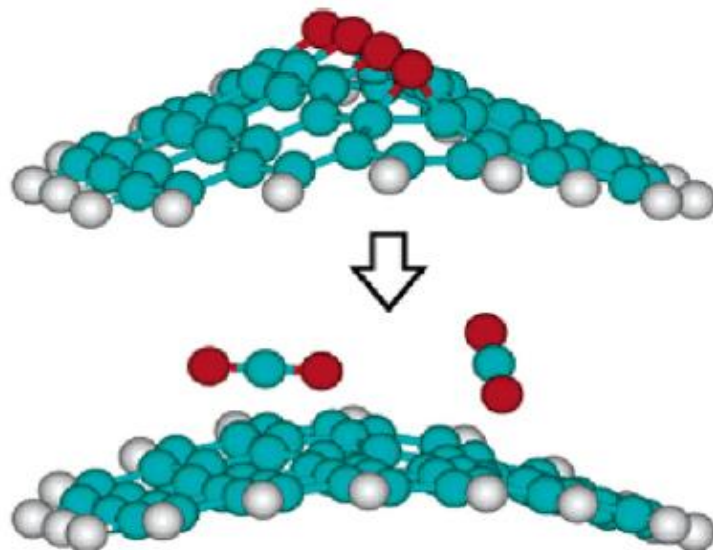
Οι τρόποι αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου είναι η χημική, η θερμική και η φωτοχημική. Κατά την θερμική αναγωγή οι ομάδες που φέρουν οξυγόνο απομακρύνονται όταν θερμάνουμε το GO σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ($\approx 900^\circ\text{C}$) όπου οι ομάδες που φέρουν οξυγόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας αποσυντίθενται, δημιουργώντας τεράστιες πιέσεις μεταξύ των στρωμάτων και έτσι ανάγεται το GO. Κατά την φωτοχημική αναγωγή με τη χρήση laser, οι δεσμοί των οξυγονούχων ομάδων σπάνε και το GO ανάγεται. Τέλος κατά την χημική αναγωγή, η οποία είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και αποτελεί και τον πιο συνηθισμένο τρόπο αναγωγής του GO, το GO ανάγεται με την χρήση χημικών αναγωγικών μέσων όπως την υδραζίνη, σε θερμοκρασία δωματίου ή με ελαφρά θέρμανση στους 40 ή 80 °C. Η υδραζίνη δεν έχει μεγάλη δραστηριότητα στο νερό και είναι καλή επιλογή για την αναγωγή αιωρημάτων GO σε νερό. Ακόμα όμως και εκτός νερού, όπως έγινε στο παρόν πείραμα, η αναγωγή επιτυγχάνεται, αξιοποιώντας τους ατμούς της υδραζίνης σε ένα κλειστό δοχείο.

Σχετικά με τον μηχανισμό της δράσης της υδραζίνης οι απόψεις διίστανται ¹⁰. Οι πιθανοί μηχανισμοί φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Στη διαδρομή 1 έχουμε τρία βήματα. Αρχικά η υδραζίνη “επιτίθεται” στο εποξείδιο του άνθρακα από την πίσω μεριά και έτσι ανοίγει το δακτυλίδι του εποξειδίου. Στο επόμενο βήμα ο δεσμός C-C περιστρέφεται για να φέρει την ομάδα της υδραζίνης στην πλευρά του οξυγόνου. Έπειτα πραγματοποιείται μεταφορά δύο ατόμων -H από την ομάδα της υδραζίνης στο οξυγόνο σχηματίζοντας ένα μόριο νερού (H_2O), το cis- N_2H_2 και το αποξυγονωμένο προϊόν. Στη διαδρομή 2 έχουμε δύο στάδια όπου πρώτα το N_2H_4 προσβάλλει το sp^2 -άνθρακα, που είναι πλησιέστερος με την ομάδα εποξειδίου από την μπροστινή πλευρά του δακτυλίου του εποξειδίου, ώστε να πραγματοποιηθεί και η μεταφορά μιας ομάδας -H από το N_2H_4 στο εποξείδιο. Το δεύτερο βήμα εξελίσσεται παρόμοια με την τρίτη βαθμίδα της διαδρομής 1 για να δώσει H_2O και cis- N_2H_2 και να τελειώσει η αφαίρεση του οξυγόνου. Στη διαδρομή 3 έχουμε τρία βήματα. Αρχικά το N_2H_4 επιτίθεται στον sp^2 -άνθρακα, που βρίσκεται σε θέση meta του εποξειδίου και δεύτερον τις

ομάδες -OH και -HNNH₂, που περιστρέφονται, για να καταλήξουμε στο βήμα 3 το οποίο είναι παρόμοιο με το τρίτο βήμα της διαδρομής 1.



Εικόνα 1.6. Οι πιθανοί μηχανισμοί δράσης της υδραζίνης



Εικόνα 1.7. Το GO όταν υφίσταται αναγωγή και απομακρύνονται οι ομάδες H₂O

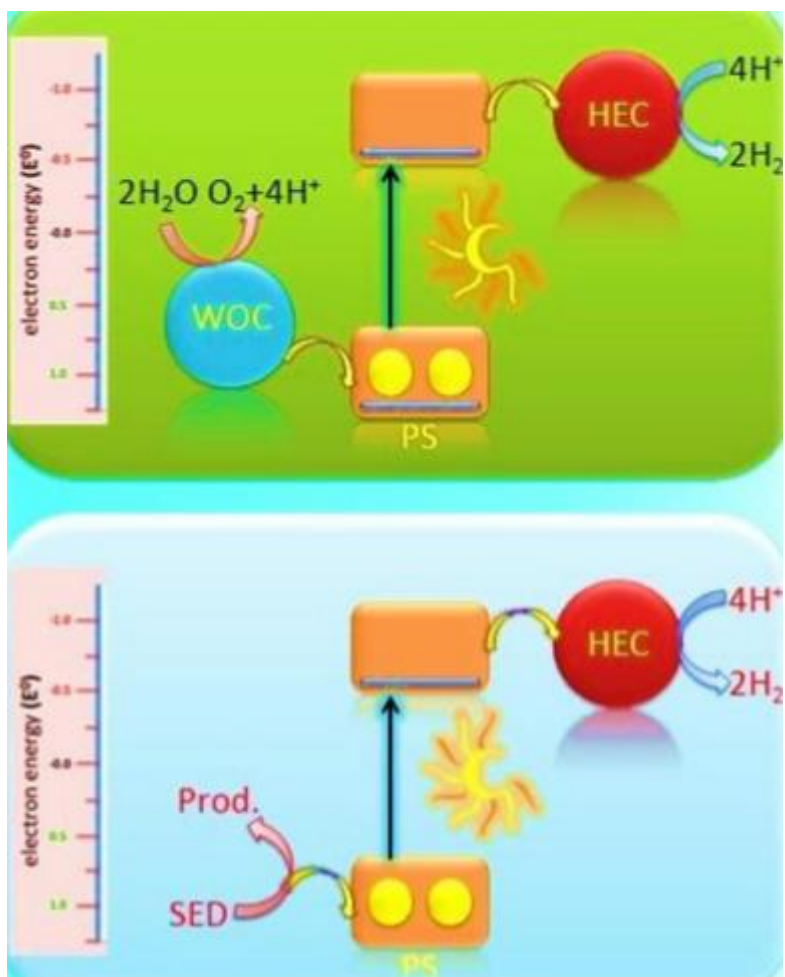
1.7 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ο σημερινός τρόπος ζωής των ανθρώπων ¹¹ κάνει την ενέργεια απαραίτητη, η οποία και προέρχεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα. Όμως, όπως γνωρίζουμε το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και οι πηγές άνθρακα έχουν αρχίσει να εξαντλούνται, δημιουργώντας παράλληλα με την αυξημένη χρήση τους σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον. Είναι ξεκάθαρο ότι ο συνδυασμός του σύγχρονου τρόπου ζωής, η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας και η ανάγκη μείωσης των εκπομπών αερίων ρύπων σε παγκόσμια κλίμακα, όπου εντείνουν το απειλητικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, μας έχουν αναγκάσει να στραφούμε τα τελευταία χρόνια σε άλλες, περισσότερο ήπιες μορφές ενέργειας. Ανάμεσά τους εντάσσεται και το υδρογόνο, το οποίο αντιμετωπίζεται ως η κορυφαία εναλλακτική πηγή ενέργειας. Τόσο στην Ευρώπη, όσο και στις υπόλοιπες ανεπτυγμένες χώρες, έχουν εντατικοποιηθεί οι προσπάθειες για την εδραίωση της «οικονομίας του υδρογόνου», με σημαντικότερα ποσά να επενδύονται στην έρευνα και την ανάπτυξη προς αυτή την κατεύθυνση περιορίζοντας σταδιακά την χρήση των ορυκτών καυσίμων.

Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο ως ένα συνθετικό καύσιμο άρχισε να αυξάνεται σταδιακά ξεκινώντας από το 1970 εξαιτίας όλων των περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με την χρήση των ορυκτών καυσίμων. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών είναι αρκετά. Πρώτον το υδρογόνο είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στην γη και στο σύμπαν. Δεύτερον έχουν κατασκευαστεί μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες λειτουργούν με υδρογόνο καθιστώντας την παραπάνω ιδέα της χρήσης του υδρογόνου ρεαλιστική. Τρίτον η καύση του μοριακού υδρογόνου με οξυγόνο παράγει θερμότητα, ωστόσο εάν η καύση αυτή γίνει μέσα σε μία κυψελίδα καυσίμου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Τέταρτον, το μόνο υποπροϊόν της καύσης του υδρογόνου είναι το νερό, ενώ η καύση των ορυκτών καυσίμων παράγει CO₂, καθώς και μία άλλη ποικιλία από ρύπους.

Εάν το υδρογόνο παράγεται από το νερό, χρησιμοποιώντας μια πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, τόσο τα ενεργειακά όσο και τα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη θα είναι σε θέση να αντιμετωπιστούν. Συγκρίνοντας κανείς τις διαθέσιμες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η ηλιακή ενέργεια είναι προφανώς η πιο ελκυστική λόγω της αφθονίας της αλλά και της προσβασιμότητας της. Το υδρογόνο, λοιπόν, μπορεί να παραχθεί με άμεσο τρόπο από την φωτοηλεκτροχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο από την διάσπαση του νερού. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως "τεχνητή φωτοσύνθεση", αν και είναι δύσκολη διαδικασία, είναι μακράν η πιο ελκυστική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Ένα απλοποιημένο σύστημα φωτοχημικής παραγωγής υδρογόνου παρουσιάζεται στην εικόνα και περιλαμβάνει ως βασικό συστατικό τον φωτοευαίσθητοποιητή, δηλαδή, ένα

χρωμοφόρο που απορροφά φωτόνια. Η διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή, η οποία αποτελείται από ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και οπές χαμηλής ενέργειας, μπορεί να οδηγήσει στην διάσπαση του νερού μέσω αρχικά της αναγωγής των πρωτονίων και στην συνέχεια της οξείδωσης του νερού ή αντίστροφα, μέσω της οξείδωσης του νερού και έπειτα της αναγωγής των πρωτονίων.



Εικόνα 1.8 Αναπαράσταση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος διάσπασης του νερού (πράσινο χρώμα) και ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου (γαλάζιο χρώμα)

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, σκοπός είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με ένα σύστημα που μιμείται πλήρως το αντίστοιχο σύστημα των θυλακοειδών μεμβρανών στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα στην φύση, υπάρχει το φωτοσύστημα II, το οποίο μέσω του κυτοχρώματος μεταφέρει ηλεκτρόνια προς το φωτοσύστημα I, που τα χρησιμοποιεί για την δημιουργία αναγωγικών ισοδυνάμων. Και τα δύο φωτοσυστήματα δεσμεύουν ηλιακή ακτινοβολία και διεγείρονται ταυτόχρονα. Στην περίπτωση του τεχνικού συστήματος που μελετάται, τον ρόλο του φωτοσυστήματος II κατέχει ο φωτοευαισθητοποιητής, τον ρόλο του κυτοχρώματος το γραφένιο και τον ρόλο του φωτοσυστήματος I ο καταλύτης ο

οποίος ανάγει τα πρωτόνια προς μόρια H₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο ο καταλύτης όσο και ο φωτοευαισθητοποιητής διεγείρονται ηλεκτρονικά με την απορρόφηση ορατού φωτός. Για αυτό και η φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου αποτελεί μια αρκετά εύκολη και υποσχόμενη λύση καθώς αποτελεί μία αναγωγική ημιαντίδραση του νερού.

Στο φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου που έλαβε χώρα σε αυτή την πτυχιακή εργασία τον ρόλο του φωτοευαισθητοποιητή τον έχει η επιμεταλλωμένη πορφυρίνη παλλαδίου ενώ τον ρόλο του καταλύτη η όμοια επιμεταλλωμένη πορφυρίνη λευκόχρυσου και για αυτό ο λόγος του ρυθμίζεται κατάλληλα (δηλαδή καταλύτη/φωτοευαισθητοποιητή $\approx 1/130$) όπου ο φωτοευαισθητοποιητής παρέχει ηλεκτρόνια προς τον καταλύτη έκλυσης υδρογόνου ανάγοντας τον, ενώ ο ίδιος οξειδώνεται. Το ρόλο του μεταφορέα των ηλεκτρονίων τον έχει το ανηγμένο γραφένιο, αφού το γραφένιο από μόνο του αποτελεί μονωτή. Ως δότη ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται η τριαιθανολαμίνη (TEOA) σε διάλυμα 1:1 ακετονιτριλίου:νερού.

Η παραγωγή του H₂ πιθανό να παραχθεί με τον εξής μηχανισμό: Η πορφυρίνη του λευκόχρυσου, που δρα ως ο καταλύτης στο σύστημα μας, πρωτονιώνεται με το κεντρικό μέταλλο να έχει 4+ οξειδωτική βαθμίδα. Έπειτα πραγματοποιείται μεταφορά δύο ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη του παλλαδίου μέσω του γραφενίου προς την πορφυρίνη του λευκόχρυσου. Έτσι το κεντρικό μεταλλικό ιόν επιστρέφει και πάλι σε οξειδωτική βαθμίδα 2+. Στη συνέχεια, κατά τον ίδιο τρόπο λαμβάνει χώρα και δεύτερη πρωτονίωση με το κεντρικό ιόν της πλατίνας να βρίσκεται σε 4+ οξειδωτική βαθμίδα. Στο σημείο η παραγωγή του H₂ μπορεί να προκύψει με μία αναγωγική απόσπαση κατά την οποία η πορφυρίνη επιστρέφει στην αρχική της κατάσταση έτοιμη να πραγματοποιήσει έναν ακόμα καταλυτικό κύκλο (ομολυτικός μηχανισμός) είτε να παραχθεί μέσω πρωτονίωσης του τετραγωνικού ενδιάμεσου (ετερολυτικός μηχανισμός). Όσον αφορά τον φωτοευαισθητοποιητή, μεταφέρει ηλεκτρόνια προς τον καταλύτη μέσω του γραφενίου, το μεταλλικό ιόν του παλλαδίου στην πορφυρίνη μεταβαίνει σε κατάσταση 4+ από 2+ και επιστρέφει στην αρχική του οξειδωτική βαθμίδα μέσω της μη αντιστρεπτής οξείδωσης της TEOA.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

Για να λάβει χώρα μια διέγερση ηλεκτρονίων ¹² από μια βασική κατάσταση σε μία διεγερμένη απαιτείται ενέργεια η οποία αντιστοιχεί σε ακτινοβολία της εγγύς υπέρυθρης καθώς και της ορατής περιοχής του φάσματος. Οι ηλεκτρονιικές διεγέρσεις του κεντρικού ατόμου σε ένα σύμπλοκο ονομάζονται d-d διεγέρσεις και εξηγούνται με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

Η ακτινοβολία $h\nu$ η οποία απορροφάται καταναλώνεται κατά την διάρκεια της διέγερσης του ηλεκτρονίου. Η ακτινοβολία αυτή έχει ενέργεια η οποία είναι ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d τροχιακών. Με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου το χρώμα των ενώσεων συναρμογής θα είναι το αποτέλεσμα της διαφοροποίησης των d τροχιακών του κεντρικού ατόμου ή ιόντος. Στηριζόμενοι στην θεωρία αυτή, σύμπλοκα με ίδιους υποκατάστατες θα πρέπει να παρουσιάζουν ηλεκτρονικά φάσματα, που να έχουν διαφορές μόνο ως προς τις ταινίες απορρόφησης η οποίες οφείλονται σε d-d διεγέρσεις του κεντρικού ατόμου ή ιόντος.

Γενικά οι τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με την ύλη παρέχουν πληροφορίες τόσο για τον ποσοτικό όσο και για τον ποιοτικό προσδιορισμό ενώσεων συναρμογής. Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) παρέχει πληροφορίες για την δομή των ενώσεων έπειτα από μελέτη των φασμάτων της βασικής αλλά και της διεγερμένης κατάστασης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στις διεγέρσεις αυτές κυμαίνεται μεταξύ 200-800nm.

Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του. Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ όπου,}$$

A είναι η απορρόφηση,

b είναι το εσωτερικό πάχος της κυψελίδας,

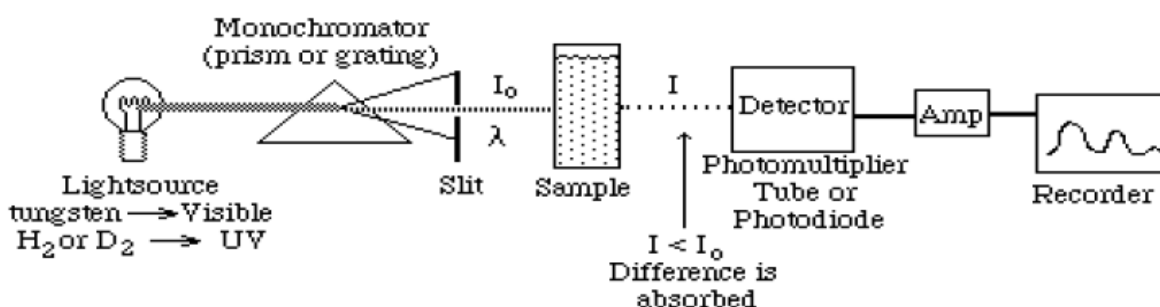
c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα και

ϵ είναι σταθερά αναλογίας που καλείται μοριακή απορροφητικότητα

Η τιμή του συντελεστή ϵ σχετίζεται με την συμμετρία του συμπλόκου. Μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού εκφράζουν τις σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Επιπλέον όταν αυξάνεται η τιμή του συντελεστή αυτού αυξάνεται η πιθανότητα μετάπτωσης που αντιστοιχεί σε μείωση της συμμετρίας.

Σε ένα φάσμα UV-Vis το μέγιστο μήκος κύματος λ_{\max} απορρόφησης αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με την ενέργεια διαφοροποίησης των d-τροχιακών ($10Dq$) για κάθε σύμπλοκο. Επιπλέον το διάγραμμα της απορρόφησης (A) ή της διαπερατότητας (T) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ βοηθά ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή η απουσία χαρακτηριστικών ομάδων.

Τα νεότερα φασματοόμετρα UV-Vis αποτελούνται από την πηγή ακτινοβολίας (λάμπα δευτερίου για UV και λάμπα με νήμα βολφραμίου για Vis). Η ανομοιογενής ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα 229 μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και συνδέεται άμεσα με το καταγραφικό (ηλεκτρονική οθόνη). Η δέσμη του φωτός, μετά το μονοχρωμάτορα, διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα του δείγματος (sample cell) που περιέχει το διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη (1-2%) και η δεύτερη μέσα από μια παρόμοια κυψελίδα που περιέχει μόνο διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά. Οι κυψελίδες του δείγματος για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί, ενώ για την περιοχή του υπεριώδους, επειδή οι προσμίξεις του γυαλιού απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται κυψελίδες κατασκευασμένες από κρυσταλλικό πυρίτιο. Λόγω της ακριβής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά (απεσταγμένο νερό, ακετόνη, αιθανόλη, διχλωρομεθάνιο) και να διατηρούνται σε στεγνό μέρος (ξηραντήρας με silicagel).

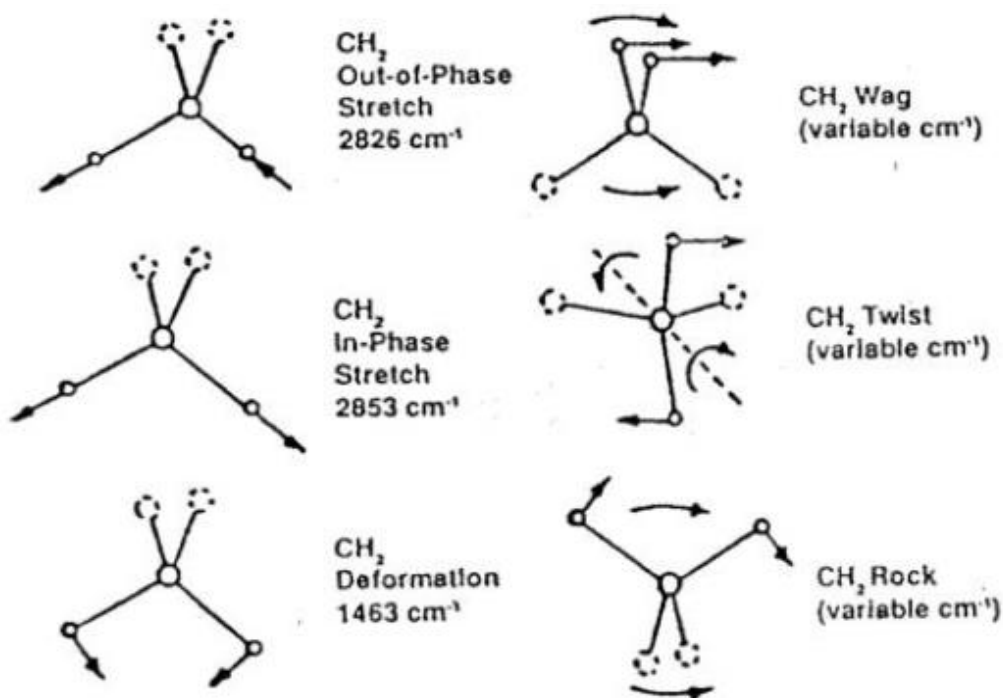


Εικόνα 2.1 . Φασματοόμετρο UV-Vis

2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου ¹³ χρησιμοποιεί ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος και χαμηλότερη συχνότητα από το ορατό φως και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και τη μελέτη χημικών ουσιών σε δείγματα τα οποία βρίσκονται σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση. Ένα τυπικό φάσμα IR είναι ουσιαστικά ένα γράφημα της απορρόφησης υπέρυθρου φωτός στον κάθετο άξονα έναντι συχνότητας ή μήκους κύματος στον οριζόντιο άξονα, με τυπικές μονάδες για τις συχνότητες, cm^{-1} και μm για τα μήκη κύματος. Χωρίζεται σε τρεις περιοχές: το εγγύς, το μέσο και το άπω υπέρυθρο. Το υψηλότερης ενέργειας, εγγύς-IR ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) μπορεί να διεγείρει υπέρτονες αρμονικές δονήσεις, το μέσο-IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) χρησιμοποιείται για τη μελέτη θεμελιωδών δονήσεων και σχετικές περιστροφικές και δονητικές δομές, ενώ το άπω-IR ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) χρησιμοποιείται στην περιστροφική φασματοσκοπία. Για τη λήψη των φασμάτων κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο FT-IR.

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες που είναι χαρακτηριστικές της δομής τους. Η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην ενέργεια μετάβασης του δεσμού ή της ομάδας που δονείται. Η ενέργεια εξαρτάται από τις μάζες των ατόμων και τη σχετική δονητική σύζευξη, ενώ βάσει των αρμονικών προσεγγίσεων και των προσεγγίσεων Born-Oppenheimer, οι συχνότητες συντονισμού καθορίζονται από την ισχύ του δεσμού και την μάζα των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν. Έτσι, η συχνότητα των δονήσεων σχετίζεται με ένα συγκεκριμένο τρόπο ταλάντωσης και ένα συγκεκριμένο τύπο δεσμού.



Εικόνα 2.2. Δονήσεις ταλάντωσης

Η μέθοδος δισκίου βασίζεται στην αραίωση της ενώσεως με ουσίες διαφανείς στο IR που έχουν την δυνατότητα να δώσουν δισκίο. Έτσι, 200 mg τελείως ξηρού KBr (ή NaCl, LiCl) και 1-3 mg καθαρής ενώσεως κονιορτοποιούνται με μύλο ή γουδί. Η λεπτή αυτή σκόνη τοποθετείται σε μήτρα μεταξύ δύο κυλίνδρων από ανοξείδωτο λειασμένο χάλυβα, διαμέτρου 13 mm. Ο ένας κύλινδρος στρέφεται μερικές φορές ώστε η κατανομή του μίγματος να είναι συμμετρική. Στη συνέχεια η μήτρα συνδέεται με αντλία κενού, απομακρύνεται ο αέρας και ασκείται υψηλή πίεση (-15 τόνων) με υδραυλικό πιεστήριο. Η πίεση διατηρείται σταθερή επί πέντε λεπτά, οπότε το KBr έχει σχηματίσει δισκίο μέσα στο οποίο είναι διάσπαρτη η ένωση. Το δισκίο διατηρείται και μετά την λήψη φάσματος.

Τα βασικά μέρη ενός φασματόμετρου FT-IR:



Εικόνα 2.3. Οργανολογία φασματόμετρου FT-IR

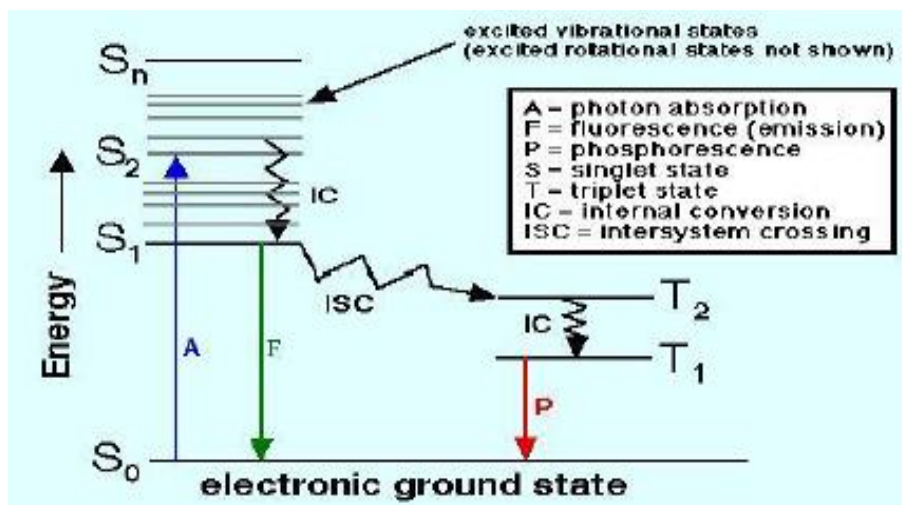
Η ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή. Αυτή διέρχεται από ένα συμβολόμετρο και κατόπιν, από το δείγμα. Τέλος, φτάνει στον ανιχνευτή. Στον Amplifier γίνεται η ενίσχυση του σήματος (όπου οι υψηλής συχνότητας συνεισφορές εξαλείφονται από ένα φίλτρο). Κατόπιν, τα δεδομένα μετατρέπονται σε ψηφιακή μορφή από έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα. Τέλος, μεταφέρονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός Fourier.



Εικόνα 2.4. Φασματόμετρο FT-IR

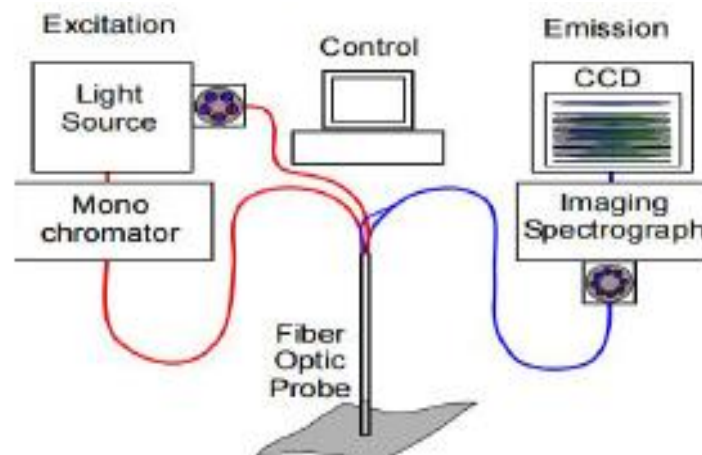
2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (PL Spectroscopy)

Οι τύποι εκπομπής είναι ο φθορισμός και ο φωσφορισμός. Κατά τον φθορισμό [12] έχουμε επιστροφή από μονήρη διεγερμένη κατάσταση στη βασική κατάσταση (ground state) όπου δεν απαιτείται αλλαγή στον προσανατολισμό του σπιν. Αντίθετα στον φωσφορισμό έχουμε επιστροφή από τριπλή διεγερμένη κατάσταση στη βασική κατάσταση (ground state) κατά την οποία απαιτείται αλλαγή στον προσανατολισμό του σπιν. Ο ρυθμός εκπομπής του φθορισμού είναι αρκετές τάξεις μεγέθους πιο γρήγορος από ότι του φωσφορισμού.



Εικόνα 2.5. Διάγραμμα Jablonski

Τα κυριότερα μέρη της φασματοσκοπίας φθορισμού είναι η πηγή φωτός (ευρύ φάσμα (Xe lamp), μονοχρωματική (Led, laser)). Η μεταφορά του φωτός στο δείγμα γίνεται μέσω φακών/κάτοπτρων καθώς και με οπτικές ίνες. Ο διαχωρισμός των μηκών κύματος διεκπεραιώνεται με φίλτρα (Filters), με τον μονοχρωμάτορα (monochromator) και με τον φασματογράφο (spectrometer). Ο ανιχνευτής αποτελείται από φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) και κάμερα CCD.



Εικόνα 2.6. Φασματόμετρο φθορισμού

2.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-ray diffraction)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X ¹⁴, που ανακαλύφθηκε το 1912 από τον vonLaue, έχει προσφέρει μια μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και τη βιομηχανία. Για παράδειγμα, ότι είναι γνωστό σήμερα σχετικά με τη διάταξη και τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έχει προσδιοριστεί άμεσα με μελέτες περίθλασης. Επιπλέον, παρόμοιες μελέτες οδήγησαν στην πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων. Η περίθλαση ακτίνων X έχει σήμερα πρωταρχική σημασία για τη διευκρίνιση των δομών πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, όπως τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά.

Η περίθλαση των ακτίνων X παρέχει μια απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X από σκόνη δείγματος είναι μοναδική κατά το ότι αποτελεί τη μόνη αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων X είναι κατάλληλες για ποσοτικούς προσδιορισμούς, επειδή κάθε κρυσταλλική σκόνη έχει ένα μοναδικό διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X και είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του αυθεντικού δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη.

Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το δείγμα κονιορτοποιείται μέχρις ότου να μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη. Στην κατάσταση αυτή οι απειράριθμοι μικροκρυσταλλίτες προσανατολίζονται προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι, όταν μια δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των στρωμάτων.

Ο νόμος του Bragg ορίζει ότι όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Το 1912 ο W. L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία θ . Η σκέδαση είναι το

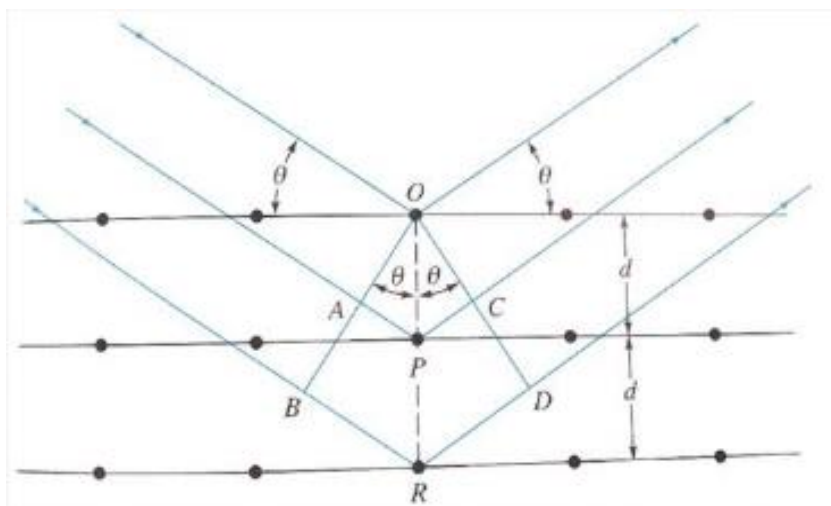
αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R.

Εάν ισχύει ότι : $AP + PC = n\lambda$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X.

Ισχύει όμως η σχέση : $AP = PC = d \sin \theta$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του κρύσταλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από την σχέση $n\lambda = 2d \sin \theta$ όπου και είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας.



Εικόνα 2.7. Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο

Τα δείγματα τοποθετούνται σε σύστημα τοποθέτησης του δείγματος που χρησιμοποιεί ένα βαθούλωμα ή κοιλότητα για την τοποθέτηση του δείγματος. Αυτοί οι υποδοχείς δειγμάτων κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο, μπρούτζο, βακελίτη, ύαλο ή λουσίτη. Οι υποδοχείς τύπου κοιλότητας, είναι συνηθέστεροι, επειδή επιτρέπουν τη φόρτωση από τα πλάγια ή από το πίσω μέρος. Στην συγκεκριμένη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε υποδοχείς από πυρίτιο ο οποίος δεν παρουσιάζει κάποια κορυφή στο διάγραμμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ GO ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ Hummers

➤ Διαδικασία παρασκευής:

Σε ποτήρι ζέσεως 1000ml προστέθηκε 1g γραφίτη σε σκόνη και 0.5118g NaNO_3 σε (22.5 ml) $\text{π.}\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%). Το μίγμα τοποθετείται σε παγόλουτρο και έπειτα από ανάδευση το μίγμα έχει γίνει σαν "πάστα" οπότε και προστέθηκαν σταδιακά 3g KMnO_4 , σε διάστημα 2 ώρες και το μίγμα αφήνεται για ανάδευση όλη νύχτα. Η χρήση του παγόλουτρου κρίνεται απαραίτητη όπως και η αργή προσθήκη του KMnO_4 αφού η αντίδραση με το H_2SO_4 είναι εξώθερμη.

Μετά από 24 ώρες, το προϊόν θερμαίνεται στους 35 °C, για 30 λεπτά. Στη συνέχεια το μίγμα ρίχνεται σε ποτήρι ζέσεως με 50ml H_2O και θερμαίνεται επιπλέον για 15 λεπτά σε σταθερή θερμοκρασία 70 °C. Κατόπιν ρίχνεται ξανά σε ποτήρι ζέσεως με 200ml H_2O . Το KMnO_4 που δεν έχει αντιδράσει απομακρύνεται με την προσθήκη 4ml H_2O_2 3%. Το μίγμα αφήνεται να κατασταλάξει και μεταγγίζεται.

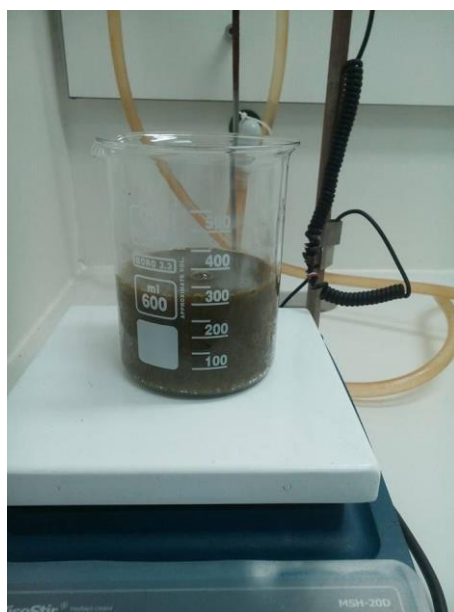
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 15 φυγοκεντρήσεις με 4200rpm σε 2λεπτά με σκοπό το τελικό προϊόν να έχει $\text{pH} \approx 7$. Η μέτρηση έγινε του pH γινόταν με την χρήση πεχαμετρικού χαρτιού. Τέλος, προστέθηκαν ~4ml μεθανόλης, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στις 4200 rpm σε 2λεπτά και ακολούθησε ξήρανση στους 50 °C.

Έπειτα από 2 ημέρες δεν είχε στεγνώσει οπότε πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση με 4200rpm σε 2λεπτά με μεθανόλη και ξανά μπήκε στο φούρνο σε 50 °C. Όταν στέγνωσε τοποθετήθηκε σε γουδί και με το γουδοχέρι έγινε σαν πούδρα ώστε να περνάει από το τρυπητό. Ζυγίστηκε το τελικό προϊόν και ήταν 1.3648g.

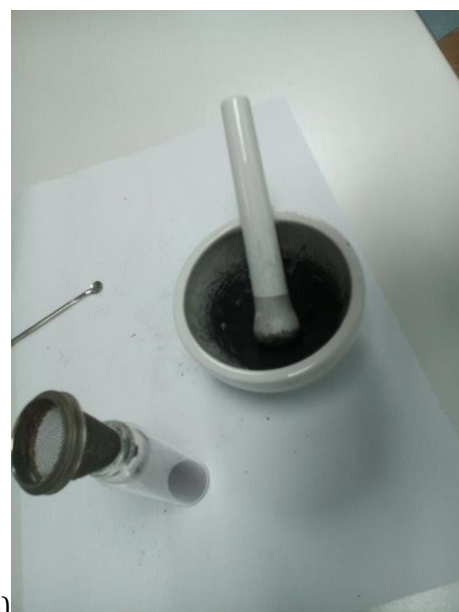
Η πρώτη ένδειξη ότι η οξείδωση πραγματοποιήθηκε, είναι το χρώμα του προϊόντος όταν διαλύεται στο νερό, όπου το χρώμα του οξειδίου του γραφίτη γίνεται σχεδόν καφέ. Η διαδικασία αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως κριτήριο για το βαθμό οξείδωσης του γραφίτη.



Εικόνα 3.1. Πριν την προσθήκη του KMnO_4 όπου έχουμε το μίγμα μας σε παγόλουτρο υπό ανάδευση.



α)



β)

Εικόνα 3.2 α) το μίγμα όταν διαλύθηκε σε νερό. Ένδειξη οξείδωσης το καφέ χρώμα β) το γουδί, το γουδοχέρι και ο ηθμός κωνιορτοποίησης του προϊόντος.

3.2 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΜΗΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ

➤ Γενικό σχεδιάγραμμα σύνθεσης

1^η ημέρα: Ακυλίωση GO

2^η ημέρα: Ξήρανση-Ζύγιση-Προσθήκη 1^{ης} πορφυρίνης

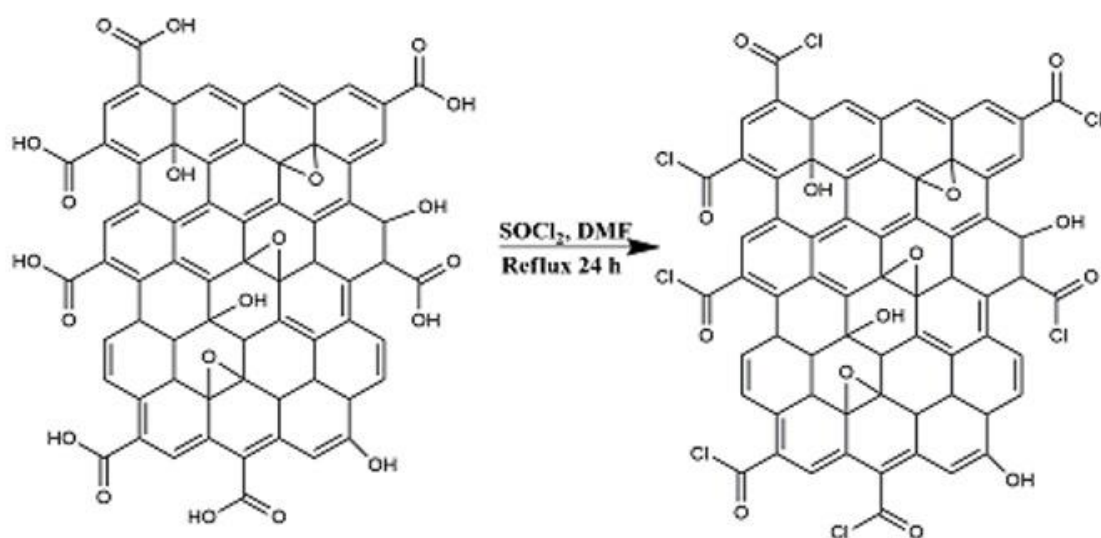
3^η ημέρα & 4^η ημέρα: Προσθήκη 2^{ης} πορφυρίνης

5^η ημέρα: Τελικός καθαρισμός του προϊόντος και ξήρανση

➤ Πορεία σύνθεσης

1^η ημέρα: Ακυλίωση GO

Σε μία ογκομετρική των 100ml προστέθηκαν 0.06032g GO , 40ml SOCl₂ και 1ml DMF ,το οποίο δρα καταλυτικά. Το διάλυμα μπήκε 20 λεπτά στους υπέρηχους για να διαλυθεί. Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής στους 105° C, υπό ατμόσφαιρα N₂.



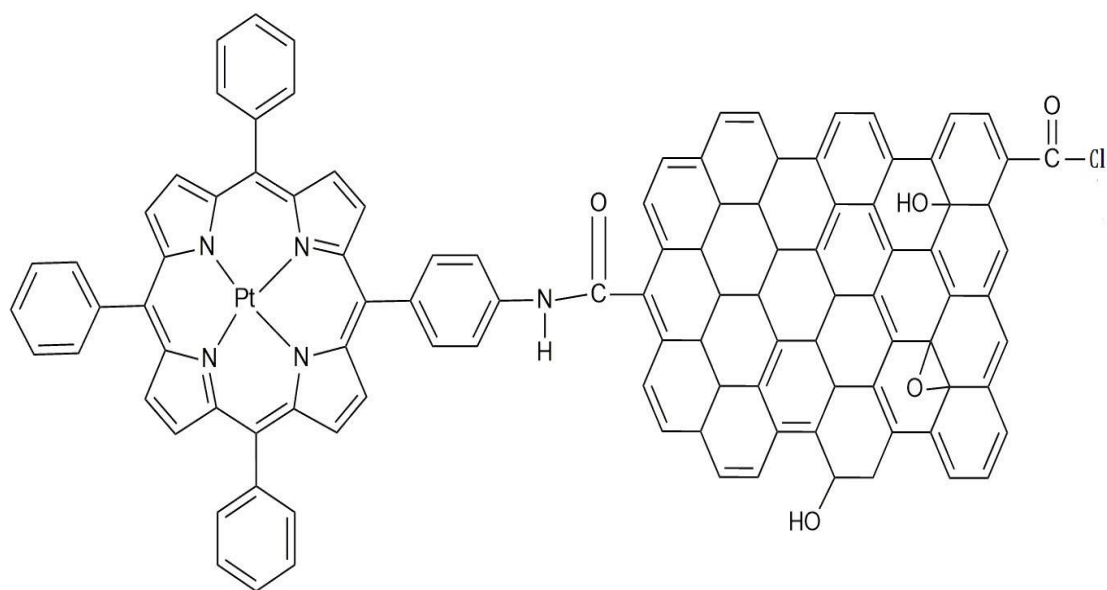
Εικόνα 3.3 Η ακυλίωση του GO

2^η ημέρα: Ξήρανση-Ζύγιση-Προσθήκη 1^{ης} πορφυρίνης

Πραγματοποιήθηκε απόσταξη για να απομακρυνθεί ο διαλύτης SOCl_2 . Αρχικά στους 84°C για περίπου 20 λεπτά, έπειτα για 40 λεπτά στους 106°C και για δύο ώρες μετά στους 125°C . Επειδή η ποσότητα του DMF απομακρύνεται αρκετά δύσκολα λόγω του υψηλού σημείου ζέσεως του έγινε η χρήση αντλίας που λόγω του κενού γίνεται ταπείνωση του σημείου ζέσεως και έτσι απομακρύνεται.

Μετά το πέρας της απόσταξης προστέθηκαν περίπου 10ml THF με σκοπό να απομακρυνθεί η ποσότητα του διαλύτη που θα είχε μείνει. Η φυγοκέντρωση έγινε στα 4200rpm σε 3λεπτά. Επειδή το υπερκείμενο είχε κίτρινη απόχρωση ήταν ένδειξη ότι υπάρχει ποσότητα του διαλύτη ακόμα. Επομένως πραγματοποιήθηκαν ακόμα δύο φυγοκεντρήσεις με ίδιες συνθήκες έως ότου το υπερκείμενο να είναι διαφανές. Τέλος μπήκε στο φούρνο για 40 λεπτά περίπου ώστε να απομακρυνθεί και όλη η ποσότητα του THF. Ζυγίστηκε και η συνολική ποσότητα GO-COCl ήταν 0.035g. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του GO-COCl πρέπει η επόμενη αντίδραση να γίνει κατευθείαν.

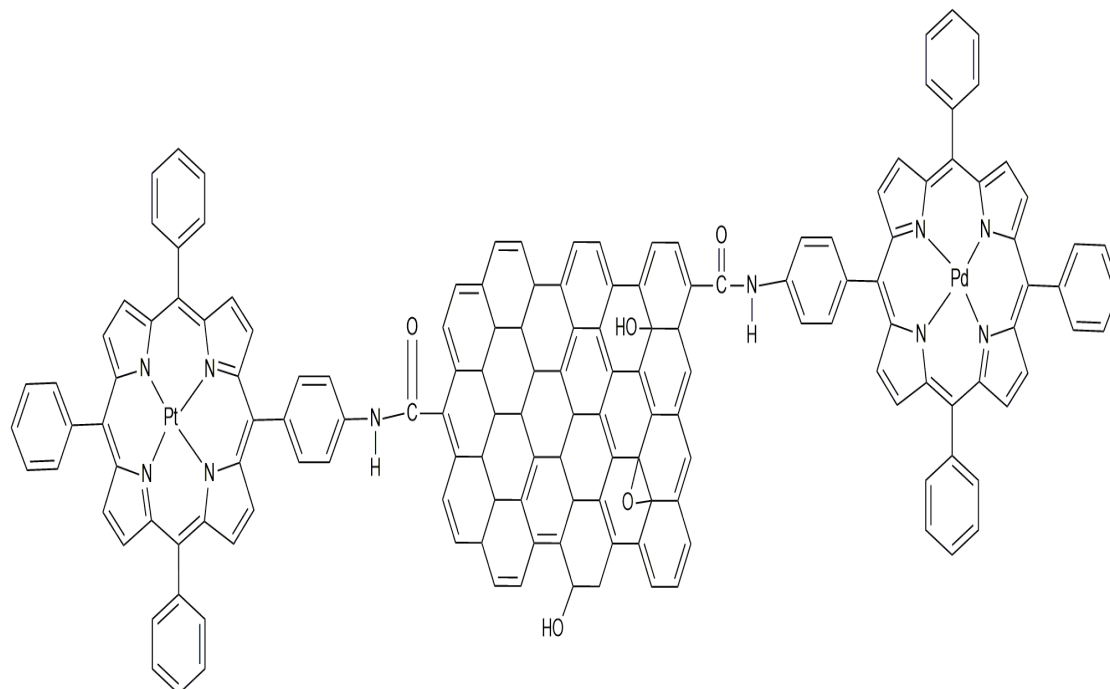
Στη συνέχεια σε μία σφαιρική φιάλη των 50ml προστέθηκε 13.3 mg GO-COCl και 13ml DMF όπου και αφέθηκε στους υπέρηχους για 15 λεπτά. Έπειτα προστέθηκε με πιπέτα μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης, 0.105mg TPP-Pt και μαγνητάκι. Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής στους 145°C , υπό ατμόσφαιρα N_2 , για 24 ώρες.



Εικόνα 3.4 Δομή TPP(Pt)-GO

3^η ημέρα & 4^η ημέρα: Προσθήκη 2^{ης} πορφυρίνης

Προστέθηκαν 20 mg TPP-Pd και πραγματοποιήθηκε ξανά απαέρωση και η αντίδραση διήρκησε 48 ώρες υπό φαινόμενο reflux.



Εικόνα 3.5 Δομή TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)

5^η ημέρα: Τελικός καθαρισμός του προϊόντος και ξήρανση

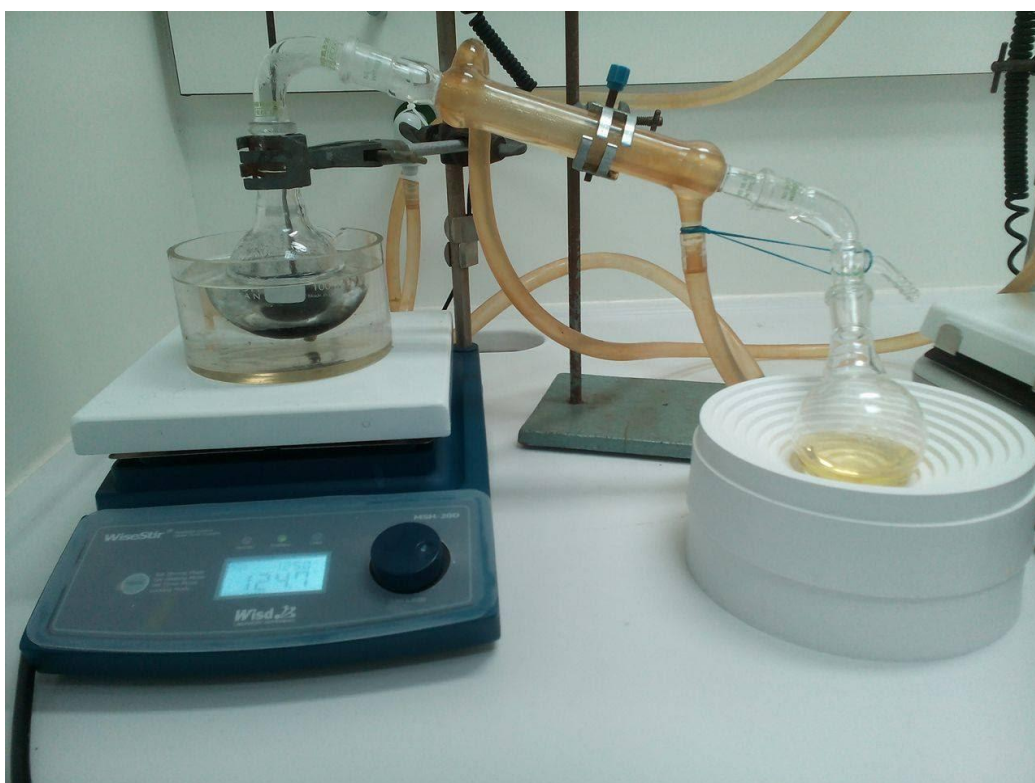
- Βγήκε από την θέρμανση το διάλυμα
- Όταν είχε έρθει σε περίπου θερμοκρασία περιβάλλοντος το διάλυμα αποχύθηκε σε ποτήρι ζέσεως με 50ml διαιθυλαιθέρα, ο οποίος διαλύτης προτιμήθηκε εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας σε αυτόν με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται το ίζημα. Λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεως του διαλύτη η σφαιρική φιάλη έπρεπε να ήταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στα 4200rpm σε 9 λεπτά ,κατόπιν απόχυση ώστε να μείνει μόνο το στερεό προϊόν και στη συνέχεια για ξήρανση στο φούρνο για 40 λεπτά, στους 50 °C.
- Έπειτα προστέθηκε διαλύτης THF και μπήκε στους υπέρηχους για 15λεπτά. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στα 4200rpm σε 5 λεπτά και απόχυση του υπερκείμενου. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε.
- Στη συνέχεια, προστέθηκε χλωροφόρμιο,ώστε να φύγει η ποσότητα της πορφυρίνης που δεν έχει αντιδράσει. Το διάλυμα διασπάρθηκε με τη

χρήση υπερήχων για 15 λεπτά, ακολούθησε φυγοκέντρωση στα 4200rpm σε 9 λεπτά και τέλος απόχυση.

- Τέλος προστέθηκε απιονισμένο νερό. Το διάλυμα μπήκε στους υπέρηχους για 15 λεπτά , στη συνέχεια φυγοκέντρωση με 4200rpm σε 5 λεπτά και απόχυση. Η διαδικασία επαναλήφθηκε και δεύτερη φορά.
- Το τελικό προϊόν αφέθηκε για ξήρανση στον φούρνο.

Το τελικό προϊόν ζυγίστηκε και ήταν 9.13mg

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου με τμήματα επιμεταλλωμένων πορφυρινών παλλαδίου και λευκόχρυσου επαναλήφθηκε ακόμα δύο φορές. Την δεύτερη φορά χρησιμοποιήθηκαν 19.95 mg GO-COCl , 30 mg TPP-Pd και 0.1575 mg TPP-Pt. Ενώ την τρίτη φορά χρησιμοποιήθηκαν 29.925 mg GO-COCl , 45mg TPP-Pd και 0.23625 mg TPP-Pt. Την δεύτερη φορά η σύνθεση απέτυχε καθώς το τελικό προϊόν ήταν μόλις 1 mg ενώ την τρίτη φορά το τελικό προϊόν ήταν 23.8 mg.



Εικόνα 3.6. Η απόσταξη για να απομακρυνθεί ο διαλύτης SOCl₂



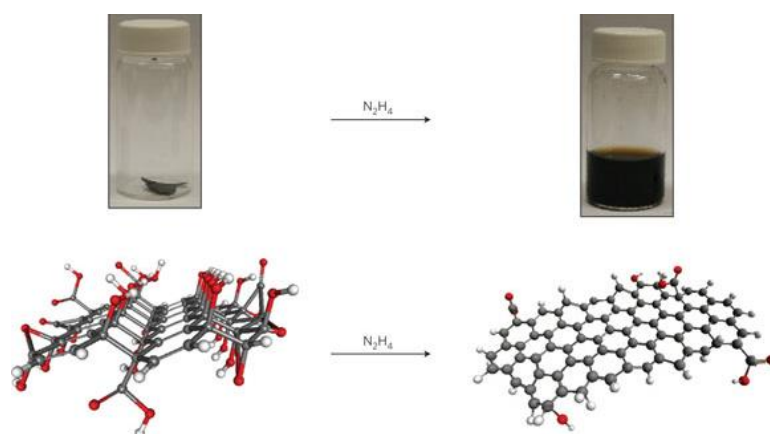
α)



β)

Εικόνα 3.7 α) Η σφαιρική φιάλη στο σιλικονέλαιο με τον ψυκτήρα και το μπαλόνι με N₂.β) Η φυγόκεντρος στη συσκευή υπερήχων.

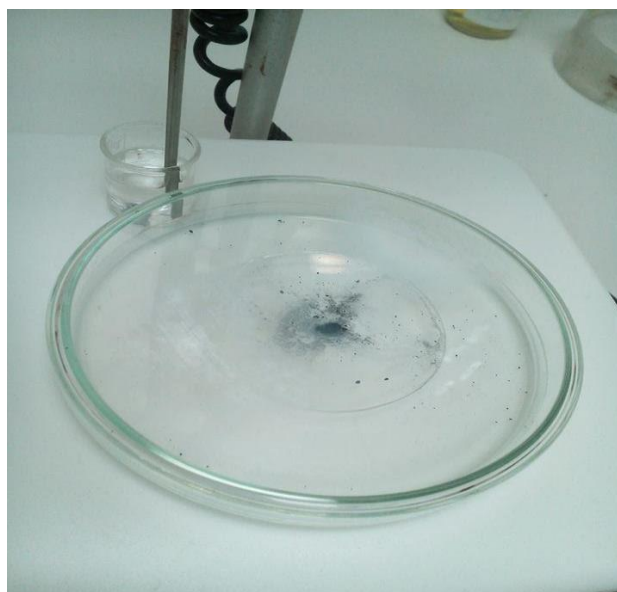
3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ TPP(Pd)- GO – TPP(Pt)



Εικόνα 3.8 Αναγωγή του GO σε rGO με τη χρήση Υδραζίνης

➤ Διαδικασία:

Η αναγωγή γίνεται με Hydrazine Monohydrate όπου σε ένα εργαστηριακό πιάτο βάζουμε ένα ύαλο. Πάνω στον ύαλο τοποθετείτε η ποσότητα της ουσίας και γύρω από τον ύαλο με την χρήση πιπέτας τοποθετούνται 4 σταγόνες της υδραζίνης και έπειτα τοποθετείτε το καπάκι του εργαστηριακού πιάτου. Στην πρώτη σύνθεση της ουσίας η αναγωγή πραγματοποιήθηκε για 15 λεπτά στους 40 °C ενώ την τρίτη φορά σύνθεσης της ουσίας η αναγωγή αρχικά πραγματοποιήθηκε για 15 λεπτά στους 60 °C και αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε μέτρηση FT-IR η διαδικασία επαναλήφθηκε όπου η αναγωγή πραγματοποιήθηκε στους 60 °C για 24 ώρες.



Εικόνα 3.9 Η πειραματική διάταξη όπως περιεγράφηκε παραπάνω.

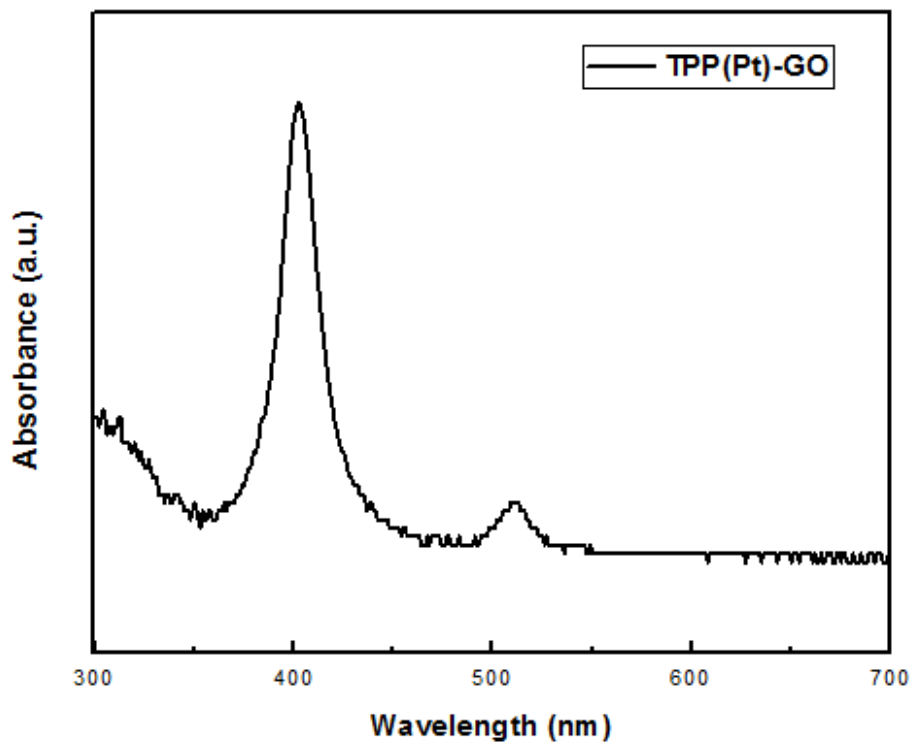
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΑΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV-Vis)

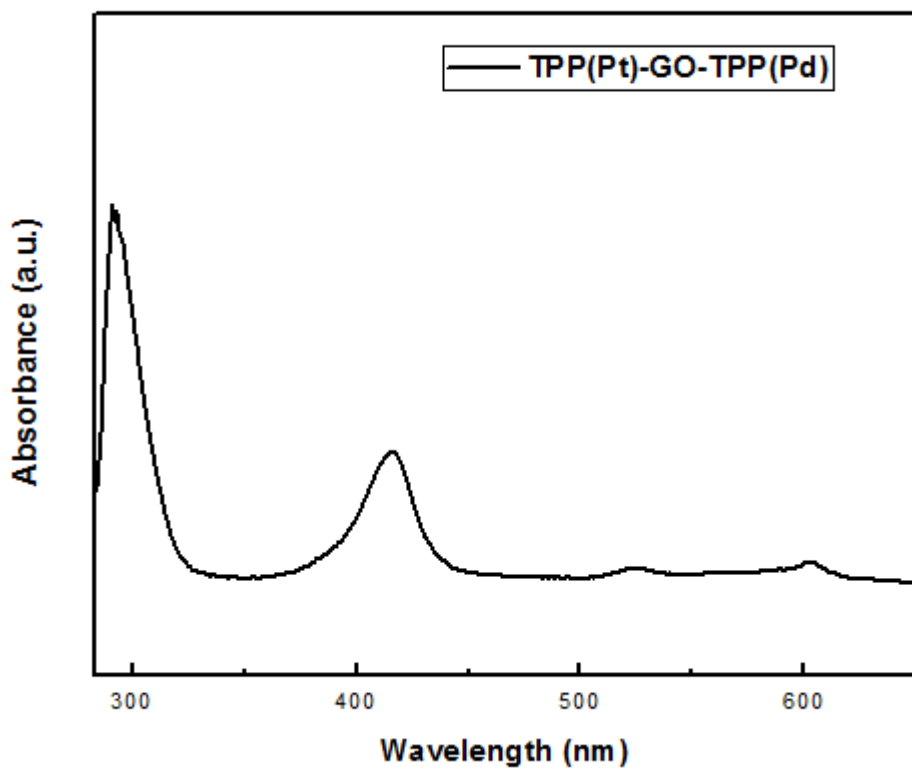
Στα φάσματα απορρόφησης ορατού υπεριώδους (UV-vis) ^{15,16} αναμένουμε μια κορυφή στα 300nm περίπου η οποία οφείλεται στο GO και η ένταση της εξαρτάται από την ποσότητα του GO που υπάρχει στη κυψελίδα. Επίσης λόγω της παρουσίας των πορφυρινών αναμένουμε μία απότομη έντονη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη Soret και εμφανίζεται περίπου στα 400nm στην εγγύς υπεριώδη περιοχή. Επιπλέον αναμένεται και η Q ταινία στην ορατή περιοχή των 500nm με 700nm που όμως ουσιαστικά χωρίζεται σε δύο ζώνες λόγω της αυξημένης συμμετρίας τους και ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετά ασθενείς ζώνες που δεν φαίνονται .

Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα UV-vis που λήφθηκε όταν είχε προσδεθεί μόνο η πρώτη πορφυρίνη λευκόχρυσου (εικόνα 1.2) δηλαδή στο TPP(Pt)-GO παρατηρούμε στα περίπου 300nm την μικρής έντασης κορυφή που οφείλεται στο GO και στα 402nm την ζώνη Soret ενώ στα 510nm εμφανίζεται η Q ζώνη επομένως συμπεραίνουμε ότι η πορφυρίνη λευκόχρυσου που δρα σαν καταλύτης στο σύστημα μας έχει προσδεθεί στο GO και για αυτό συνεχίζουμε με την προσθήκη της δεύτερης πορφυρίνης παλλαδίου (Παρατήρηση: Το διάλυμα ήταν αρκετά αραιό για αυτό και το φάσμα έχει την συγκεκριμένη μορφή). Στη συνέχεια παρουσιάζεται το φάσμα του TPP(Pt)-GO-TTP(Pd) όπου φαίνεται στα 292nm η κορυφή του GO και στα 416nm η ζώνη Soret και στα 523nm και στα 603nm οι κορυφές που οφείλονται στην Q ζώνη, οι οποίες είναι και σύμφωνες με αυτές των πορφυρινών που αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Οι ζώνες απορρόφησης των πορφυρινών υφίστανται μια μετατόπιση οι οποίες μετατοπίσεις των ταινιών οφείλονται στην ασθενή αλληλεπίδραση του μετάλλου με τα a_{2u}, eg τροχιακά (Τα a_{1u} έχουν κομβικά σημεία στα πυρρολικά N και δεν επηρεάζονται από το μέταλλο).

Παρακάτω παρατίθεται τα φάσματα UV-vis των TPP(Pt)-GO και TPP(Pt)-GO-TTP(Pd).



Εικόνα 4.1. Φάσμα UV-Vis του TPP(Pt)-GO

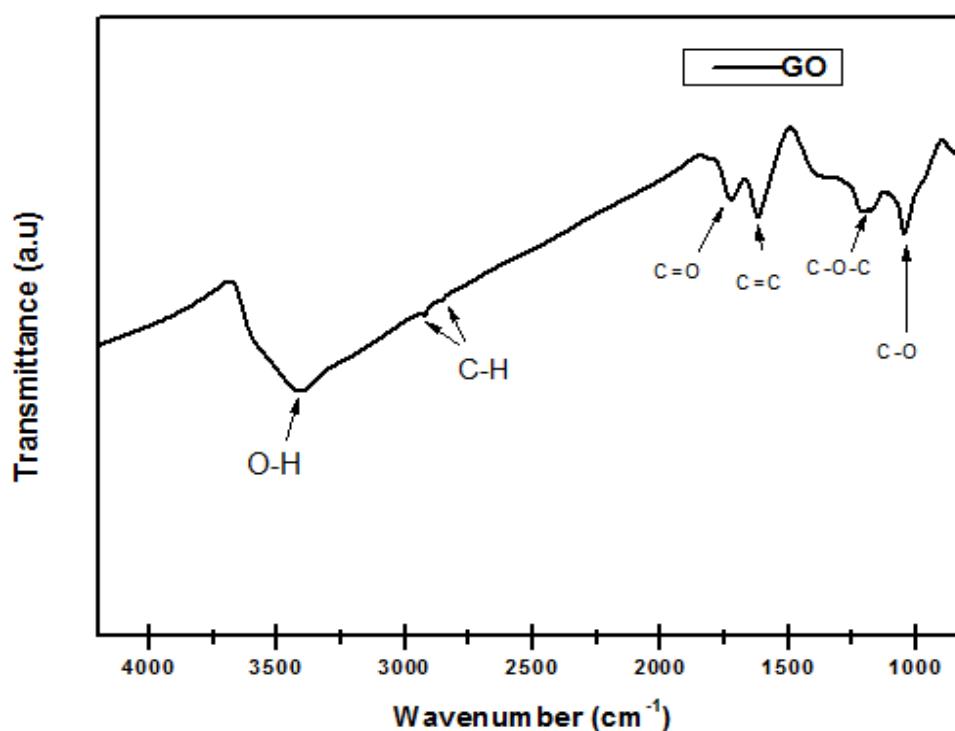


Εικόνα 4.2. Φάσμα του UV-Vis των TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)

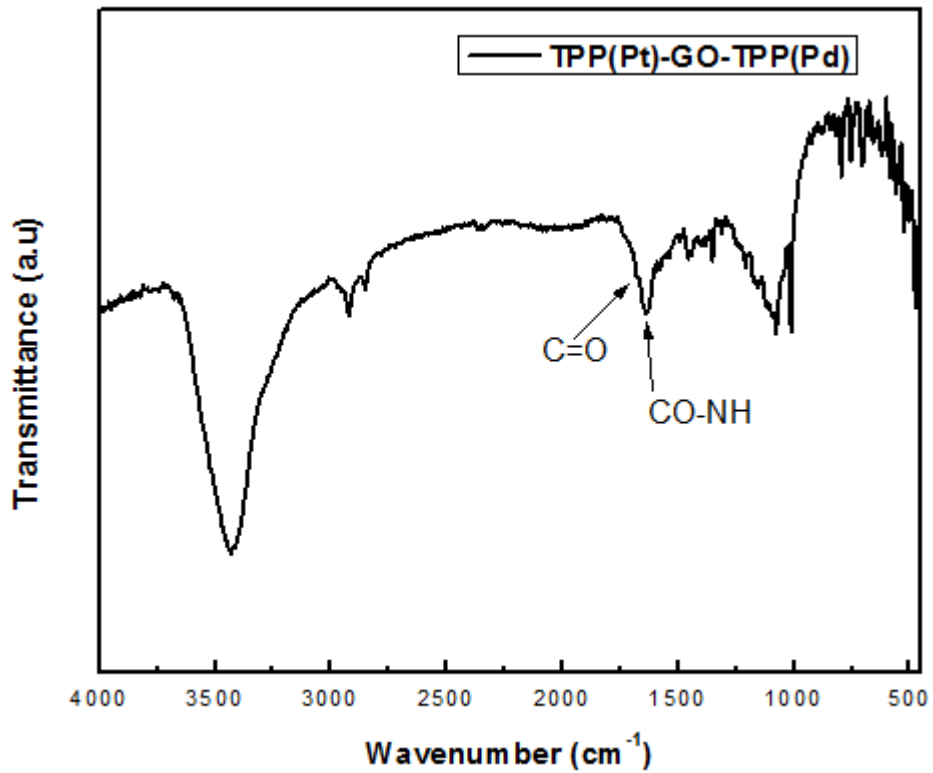
4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR Spectroscopy)

Τα φάσματα υπέρυθρου ¹⁷ (FT-IR) λήφθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο FT-IR Nicolet 6700 και το κάθε χάπι για την μέτρηση έγινε με την χρήση KBr. Το φάσμα του GO εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα 3400cm^{-1} λόγω δόνησης του -OH . Επιπλέον, οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FT-IR του GO είναι οι ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στις δονήσεις του C=O καρβονύλιου που εκτείνεται 1730cm^{-1} , του δεσμού C=C του γραφίτη στα 1620cm^{-1} , του δεσμού C-O-C στα 1205cm^{-1} και του C-O που εκτείνεται στα 1050cm^{-1} . Στο φάσμα του $\text{TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)}$ που παρουσιάζεται παρακάτω υπάρχει μία νέα κορυφή στα 1650cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό δεσμό του C=O καρβονύλιου αλλά και στο δεσμό της ομάδας αμιδίου C-N . Αυτό σε συνδυασμό της μείωσης της κορυφής που εκτείνεται στα 1730cm^{-1} που αντιστοιχεί στις δονήσεις του C=O καρβονύλιου υποδηλώνει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των καρβοξυλομάδων του GO έχουν μετατραπεί σε αμιδικούς δεσμούς. Κατά την διάρκεια της αναγωγής με την υδραζίνη οι ομάδες οξυγόνων αφαιρούνται με τους μηχανισμούς που αναλύθηκαν. Στην φασματοσκοπία FT-IR η αναγωγή επιβεβαιώνεται με την σχεδόν εξαφάνιση των κορυφών που αντιστοιχούν στις δονήσεις των C=O , του C-O-C και του C-O . Τέλος η ελάττωση της κορυφής της δόνησης του -OH δείχνει ότι έχει πραγματοποιηθεί η αναγωγή στο $\text{TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)}$ αλλά το γεγονός ότι η κορυφή εμφανίζεται σημαίνει ότι υπάρχει ακόμα -OH .

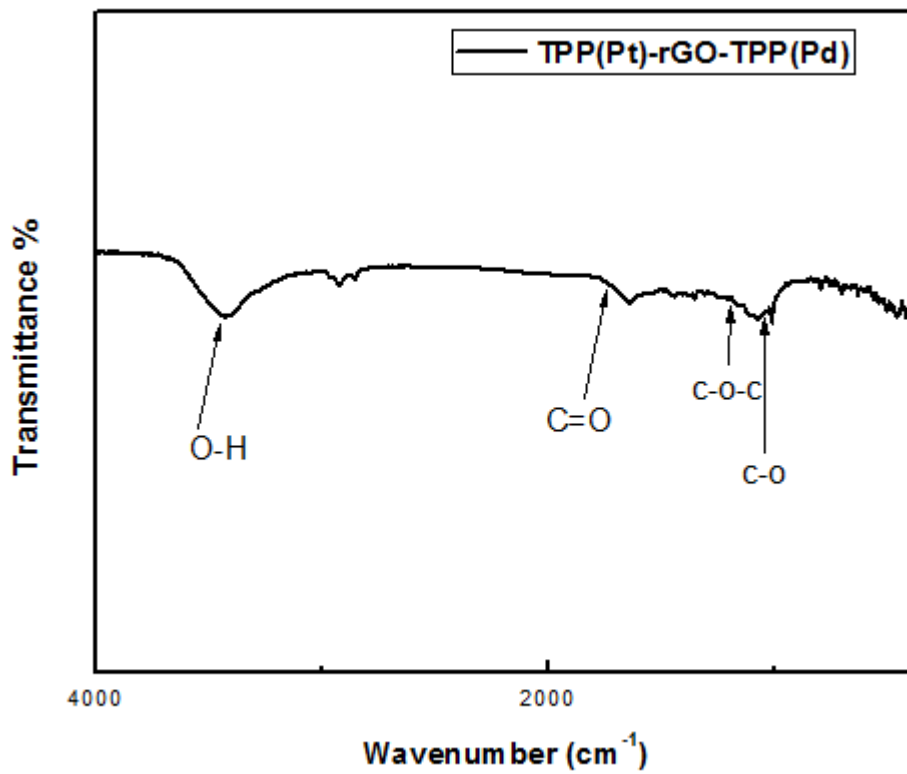
Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα FT-IR των GO, $\text{TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)}$ και $\text{TPP(Pt)-rGO-TPP(Pd)}$.



Εικόνα 4.3. Φάσμα FT-IR του GO



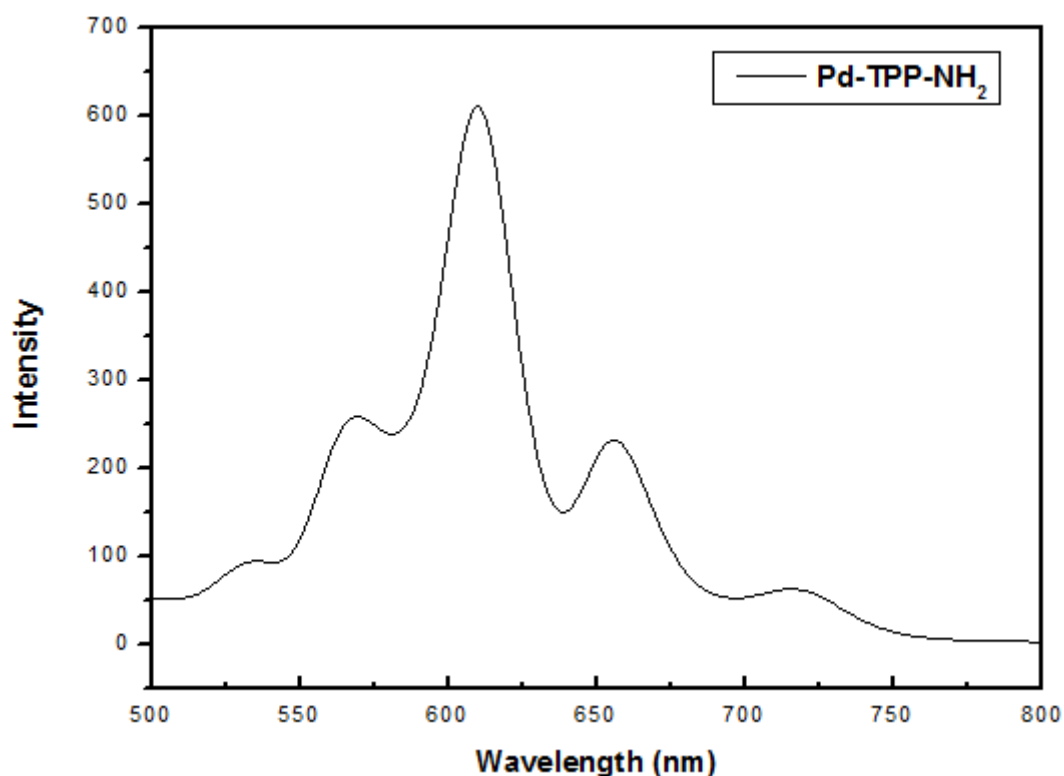
Εικόνα 4.4. Φάσμα FT-IR του TPP(Pt)-GO-TPP(Pd)



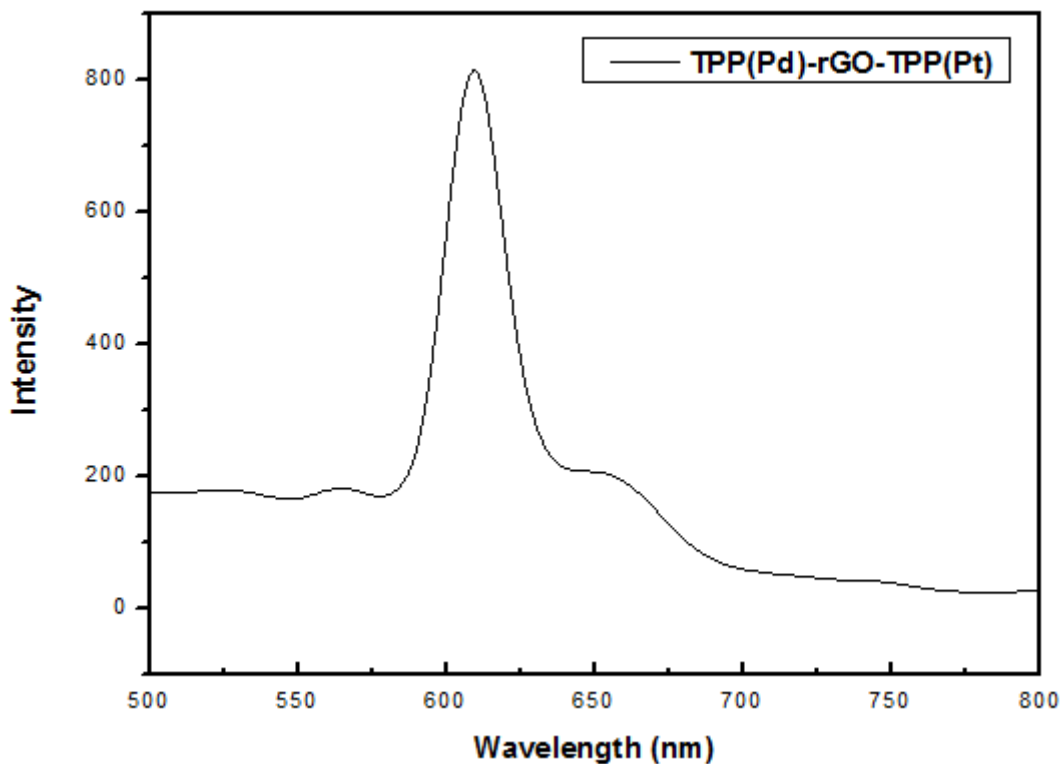
Εικόνα 4.5. Φάσμα FT-IR του TPP(Pt)-rGO-TPP(Pd)

4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (PL Spectroscopy)

Πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία φθορισμού στο Pd-TPP-NH₂ και στο TPP(Pd)-rGO-TPP(Pt) όπου τα δείγματα διεγέρθηκαν στα 417nm όπου με φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους που πραγματοποιήθηκε πριν την φασματοσκοπία φθορισμού στο Pd-TPP-NH₂ και στο TPP(Pd)-rGO-TPP(Pt) προσδιορίστηκε η απορρόφηση τους στα 417nm και φτιάχτηκαν διαλύματα ώστε να έχουν την ίδια απορρόφηση. Σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το THF. Τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση του φθορισμού στο TPP(Pd)-rGO-TPP(Pt) όπως φαίνεται και στα παρακάτω φάσματα αλλά και από την ολοκλήρωση που πραγματοποιήθηκε στις κορυφές. Προκύπτει λοιπόν ότι η μεταφορά των ηλεκτρονίων δεν πραγματοποιείται αφού δεν υπάρχει επικοινωνία μεταξύ της πορφυρίνης του παλλαδίου που δρα σαν φωτοευαίσθητοποιητής και του ανηγμένου γραφενίου.



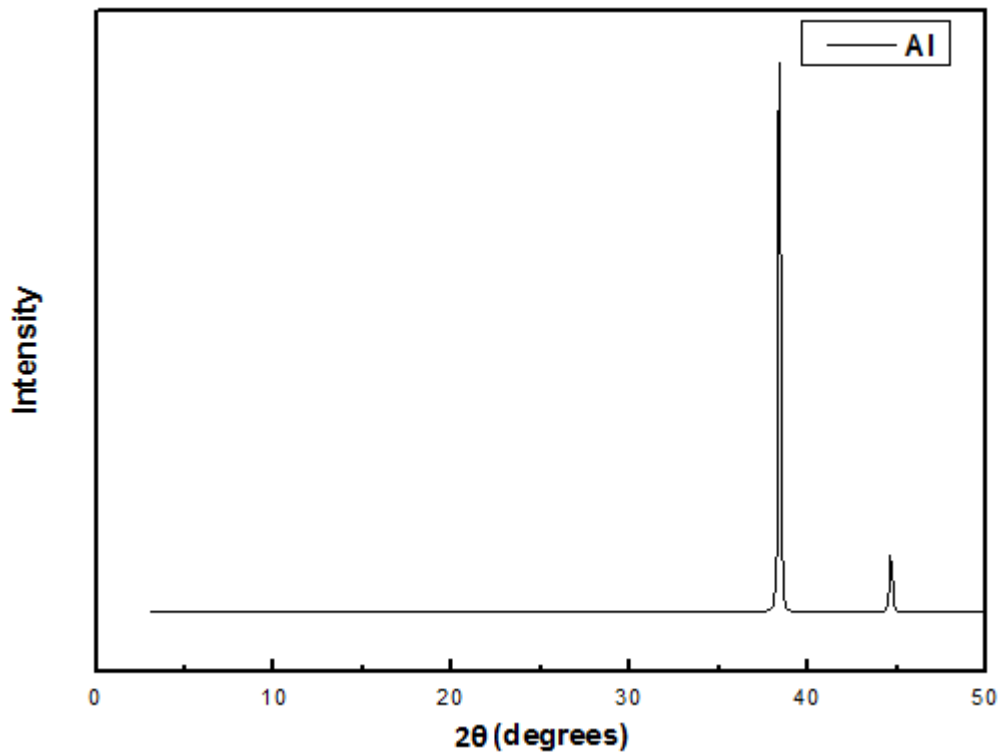
Εικόνα 4.6. Φάσμα φθορισμού Pd-TPP-NH₂



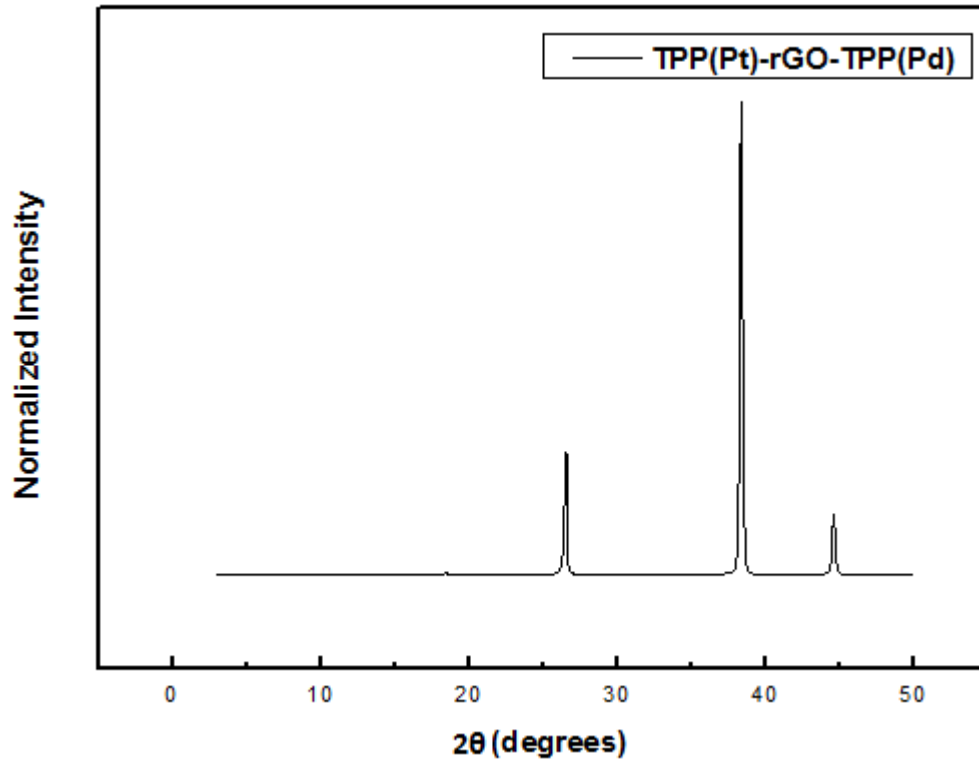
Εικόνα 4.7.Φάσμα φθορισμού του TPP(Pd)-rGO-TPP(Pt)

4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-ray diffraction XRD)

Στην περίθλαση ακτίνων X ¹⁷χρησιμοποιήθηκε holder από αλουμίνιο το οποίο δίνει δύο κορυφές σε γωνίες 38° και 44°όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στο διάγραμμα XRD του TPP(Pt)-rGO-TPP(Pd) που φαίνεται παρακάτω παρατηρείται κορυφή στις 26° περίπου η οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία αντιστοιχεί στο ανηγμένο γραφένιο αφού όταν γίνει αναγωγή του γραφενίου από τις 10° μετατοπίζεται σε υψηλότερες γωνίες λόγω της μεγαλύτερης απόστασης των στρωμάτων που έχει το GO οπότε με την κορυφή στις 26° επιβεβαιώνεται και η αναγωγή του GO με την υδραζίνη.



Εικόνα 4.8. Διάγραμμα XRD του holder από αλουμίνιο



Εικόνα 4.9 . Διάγραμμα XRD του TPP(Pt)-rGO-TPP(Pd) σε holder από αλουμίνιο

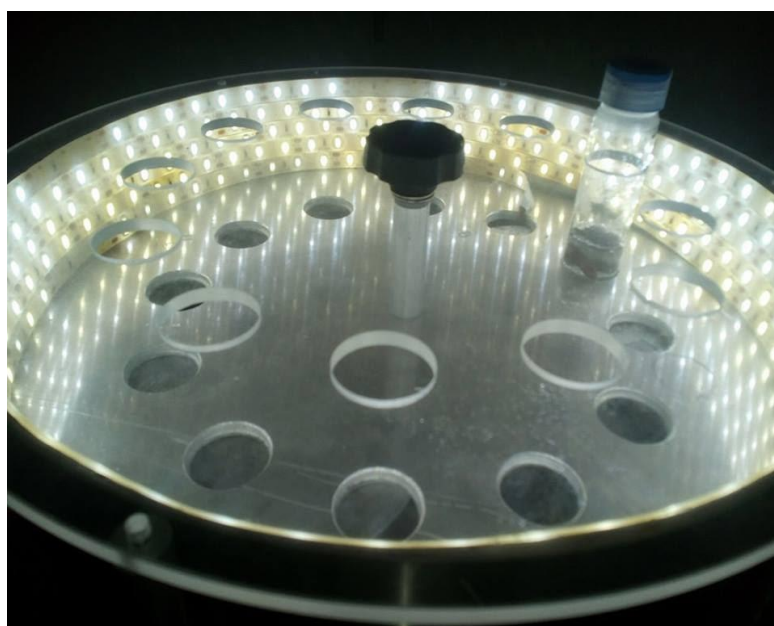
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H₂

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται ένας γυάλινος σωλήνας στον οποίο εισάγεται το διάλυμα της αντίδρασης. Στη παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιείται πρότυπο υδατικό διάλυμα ΤΕΟΑ, όπου η αναλογία του σε v/v και το pH του εξαρτάται από τις απαιτήσεις του πειράματος. Το pH ρυθμίζεται κάθε φορά στις τιμές 6, 7, 8 και 9 Το πρότυπο διάλυμα ρυθμίζεται με λίγες σταγόνες πυκνού HCl και η τιμή του pH προσδιορίζεται με ηλεκτρονικό πεχάμετρο.

Οι ποσότητες τοποθετούνται στο γυάλινο σωλήνα. Στη συνέχεια, προστίθεται διάλυμα 1:1 πρότυπου διαλύματος ΤΕΟΑ/ακετονιτρίλιο σε συνολικό όγκο 10ml. Τα διαλύματα απαερώνονται για δέκα λεπτά περίπου σε αέριο άζωτο. Τελικό βήμα είναι η τοποθέτηση στο φιαλίδιο μικρό μαγνητάκι ανάδευσης και το κλείσιμο του φιαλιδίου με parafilm και septum.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται εισαγονται στον φωτοχημικό αντιδραστήρα που παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα. Η συσκευή αυτή διαθέτει δώδεκα θέσεις τοποθέτησης δειγμάτων, μαγνητικό αναδευτήρα και μία σειρά από λάμπες τύπου led που εκπέμπουν σε όλο το τμήμα του ορατού φάσματος.



Εικόνα 5.1. Το φιαλίδιο με το δείγμα στη λάμπα φωτός

Η μέτρηση της ποσότητας υδρογόνου γίνεται με χρωματογραφία GC όπου το φέρον αέριο είναι N_2 . Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται είναι το GC-solution με τις συνθήκες ρυθμισμένες σε πρόγραμμα κατάλληλο για την μέτρηση υδρογόνου όπου κατόπιν της ολοκλήρωσης της κορυφής στα 0,65 λεπτά όπου το H_2 εμφανίζεται μαζί με τον αέρα φαίνεται αν παράγεται H_2 . Αφού το δείγμα στο γυάλινο σωλήνα φωτοβοληθεί με το χρόνο που απαιτείται με την χρήση πιπέτας Hamilton 500μl λαμβάνεται δείγμα από τον αέρα μέσα στο γυάλινο σωλήνα και πραγματοποιείται η μέτρηση στον αέριο χρωματογράφο. Η ποσότητα του υδρογόνου μετριέται σε ml από την ολοκλήρωση του εμβαδού της κορυφής που εμφανίζεται και μετέπειτα μετατρέπεται και εκφράζεται σε αριθμό καταλυτικών κύκλωνTONs (turnovernumber) του καταλυτικού συστήματος



Εικόνα 5.2. Αέριος χρωματογράφος (GC-MS)

5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H_2

1^η μέτρηση:

- 2mg NH_2 -Pd-TPP-GO-TPP-Pt- NH_2
- 1:1 ακετονιτρίλιο σε pH=7 με 10% ΤΕΟΑ

Αποτελέσματα μέτρησης:

3h→2 TONs

5h→2 TONs

22h→2 TONs

Επομένως η παραγωγή του υδρογόνου είναι αρνητική.

2^η μέτρηση:

- 3mg NH₂-Pd-TPP-GO-TPP-Pt-NH₂
- 1:1 ακετονιτρίλιο σε pH=7 με 25% ΤΕΟΑ

Αποτελέσματα μέτρησης:

5h→2 TONs

24h→2 TONs

Επομένως η παραγωγή του υδρογόνου είναι αρνητική.

3^η μέτρηση:

- 2mg NH₂-Pd-TPP-GO-TPP-Pt-NH₂
- 1:1 DMF σε pH=7 με 25% ΤΕΟΑ

Παρατήρηση: Σε αυτή την μέτρηση ως buffer χρησιμοποιήθηκε αντί για ακετονιτρίλιο DMF καθώς με το DMF υπήρχε καλύτερη διάλυση της ουσίας.

Αποτελέσματα μέτρησης:

3h→2 TONs

23h→2 TONs

Επομένως η παραγωγή του υδρογόνου είναι αρνητική.

4^η μέτρηση:

Η συγκεκριμένη μέτρηση πραγματοποιήθηκε δίχως να έχει γίνει η ομοιοπολική σύνδεση των δύο επιμεταλλωμένων πορφυρινών με το γραφένιο αλλά προσθέτοντας ξεχωριστά τον φωτοευαισθητοποιητή, τον καταλύτη, τον μεταφορέα και τον δότη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαισθητοποιητής η πορφυρίνη Pd-TPP-NH₂ με $C_{PS}=4 \times 10^{-4}$ M → $m_{PS}=2,936$ mg, ως καταλύτης η πορφυρίνη Pt-TPP-NH₂ με $C_{catal}=2,5 \times 10^{-6}$ M → $m_{catal}=0.030525$ mg, ως μεταφορέας ηλεκτρονίων rGO 23mg σε ακετονιτρίλιο/ΤΕΟΑ.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης δεν έδειξαν παραγωγή H₂.

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Στο φωτοκαταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου που έλαβε χώρα σε αυτή την πτυχιακή εργασία τον ρόλο του φωτοευαισθητοποιητή τον έχει η πορφυρίνη παλλαδίου ενώ τον ρόλο του καταλύτη η όμοια πορφυρίνη λευκόχρυσου και για αυτό ο λόγος του ρυθμίζεται κατάλληλα (δηλαδή καταλύτη/φωτοευαισθητοποιητή $\approx 1/130$) όπου ο φωτοευαισθητοποιητής παρέχει ηλεκτρόνια προς τον καταλύτη έκλυσης υδρογόνου ανάγοντας τον, ενώ ο ίδιος οξειδώνεται. Το ρόλο του μεταφορέα των ηλεκτρονίων τον έχει το ανηγμένο γραφένιο, αφού το γραφένιο από μόνο του αποτελεί μονωτή. Ως δότη ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται η τριαιθανολαμίνη (TEOA) σε διάλυμα 1:1 ακετονιτριλίου/νερού. Από τις μετρήσεις δεν προέκυψε φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και ο λόγος οφείλεται στο γεγονός ότι η πορφυρίνη λευκόχρυσου είναι σε τόσο μικρή ποσότητα όπου και στατιστικά δεν γνωρίζουμε αν στην ποσότητα που χρησιμοποιούμε στην κάθε μέτρηση περιέχεται και ποσότητα της πορφυρίνης λευκόχρυσου. Επίσης, όπως προέκυψε και από την φασματοσκοπία φθορισμού φαίνεται πως δεν υπάρχει επικοινωνία μεταξύ του ανηγμένου γραφενίου και της πορφυρίνης του παλλαδίου που δρα σαν φωτοευαισθητοποιητής στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μας αφού ο φθορισμός αυξάνεται επομένως δεν πραγματοποιείται η μεταφορά των ηλεκτρονίων. Κρίσιμος παράγοντας είναι τα οξειδωαναγωγικά δυναμικά των πορφυρινών και του ανηγμένου γραφενίου, ο οποίος καθορίζει και την μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ένα τμήμα του υλικού που συντέθηκε στο άλλο. Ωστόσο, περαιτέρω μελέτες για την διερεύνηση αυτών των φαινομένων είναι αναγκαίες, έτσι ώστε να γίνουν μετέπειτα οι κατάλληλες τροποποιήσεις στις πορφυρίνες. Οι τροποποιήσεις θα γίνουν με σκοπό την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον δότη TEOA διαμέσου του συντηθέμενου υλικού στο τμήμα του καταλύτη για την αναγωγή των πρωτονίων σε H₂.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα η εύρεση ενός νέου φωτοκαταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου. Οι δύο παρόμοιες πορφυρίνες επιμεταλλωμένες με λευκόχρυσο και παλλάδιο αναλαμβάνουν τον ρόλο του καταλύτη και του φωτοευαισθητοποιητή , ανάλογα με τον σχετικό λόγο τους. Στην συγκεκριμένη σύνθεση το ρόλο ως καταλύτης είχε η πορφυρίνη επιμελλωμένη με λευκόχρυσο και του φωτοευαισθητοποιητή η επιμεταλλωμένη πορφυρίνη παλλαδίου. Το φωτοκαταλυτικό σύστημα θα πρέπει να περιλαμβάνει απαραίτητα την ύπαρξη γραφενίου όπου έπειτα την ομοιοπολική σύνδεση των δύο επιμεταλλωμένων πορφυρινών υφίσταται αναγωγή για να ανακτήσει την αγωγιμότητα του και να μπορέσει να λειτουργήσει ως αγωγός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από την μία πορφυρίνη στην άλλη. Να σημειωθεί ότι τόσο ο καταλύτης όσο και ο φωτοευαισθητοποιητής διεγείρονται ηλεκτρονικά με την απορρόφηση ορατού φωτός. Ωστόσο, το παρόν φωτοκαταλυτικό σύστημα δεν ήταν αποδοτικό στις μετρήσεις παραγωγής υδρογόνου που πραγματοποιήθηκαν γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε στατιστικό σφάλμα καθώς η πορφυρίνη λευκόχρυσου είναι σε τόσο μικρή ποσότητα όπου και στατιστικά δεν γνωρίζουμε αν στην ποσότητα που χρησιμοποιούμε στην κάθε μέτρηση περιέχεται και ποσότητα της πορφυρίνης λευκόχρυσου. Επίσης όπως προέκυψε και από την φασματοσκοπία φθορισμού φαίνεται πως δεν υπάρχει επικοινωνία μεταξύ του ανηγμένου γραφενίου και της πορφυρίνης του παλλαδίου που δρα σαν φωτοευαισθητοποιητής στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μας αφού ο φθορισμός αυξάνεται επομένως δεν πραγματοποιείται η μεταφορά των ηλεκτρονίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ ‘Σύνθεση νέων πορφυρινικών παραγώγων με εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά συστήματα’, Μαρία-Χρυσάνθη Παναγιώτη, E-Locus, 16.07.2010
- ² ‘Containing the Elements of the Science of Minerals and Rocks’, James Dwight Dana, Manual of Mineralogy and Lithology, READ BOOKS
- ³ ‘The rise of grapheme’, A. K. Geim & K. S. Novoselov, Nature Materials, 6,183- 191(2007)
- ⁴ ‘Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists’ Siegfried Eigler and Andreas Hirsch, Angewandte Reviews DOI: 10.1002/anie.201402780
- ⁵ ‘The chemistry of graphene oxide’ Daniel R. Dreyer, SungjinPark,Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, Chemical Society Reviews DOI: 10.1039/b917103g
- ⁶ ‘On the Atomic Weight of Graphite’, B. C. Brodie, (1859), Philosophical Transactions of the Royal Society of London 149:249
- ⁷ ‘Preparation of Graphitic Oxide’, W. S. Hummers,R. E. Offeman, (1958), Journal of the American Chemical Society 80 (6):1339
- ⁸ ‘Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method’ ,Jong Hun Kang, Taehoon Kim, Jaeyoo Choi, Jisoo Park, YernSeung Kim, Mi Se Chang, Haesol Jung, Kyung Tae Park, Seung Jae Yang and Chong Rae Park, Chemistry of Materials
- ⁹ ‘The reduction of graphene oxide’ Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, Elsevier CARBON 50(2012)3210–3228
- ¹⁰ ‘Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design’, Xingfa Gao, Joonkyung Jang, and Shigeru Nagase, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 832–842
- ¹¹ ‘Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ με μεταλλοπορφυρίνες’, Αθανάσιος Α. Παναγιωτόπουλος
- ¹² ‘Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης’, Skoog, Holler, Crouch, 6η Έκδοση, Κωσταράκη Εκδόσεις
- ¹³ ‘Fluorescence and FTIR Spectra Analysis of Trans-A2B2- Substituted Di- and Tetra-Phenyl Porphyrins’, Pınar Şen, Catherine Hirel, Chantal Andraud, Christophe Aronica, Yann Bretonnière, Abdelsalam Mohammed, Hans Ågren, Boris Minaev, Valentina Minaeva, Gleb Baryshnikov, Hung-Hsun Lee, Julien Duboisset, Mikael Lindgren, Materials, 3, 4446-4475; doi:10.3390/ma3084446, 2010
- ¹⁴ http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- ¹⁵ ‘Efficient ternary organic photovoltaics incorporating graphene-based porphyrin molecule as a universal electron cascade material’, M. M. Stylianakis, D. Konios, G. Kakavelakis, G.

Charalambidis, E. Stratakis, A. G. Coutsolelos, E. Kymakis and S. H. Anastasiadis, *Nanoscale*, DOI:10.1039/C5NR05113D, 2015

¹⁶ 'Synthesis and structural spectroscopic and nonlinear optical measurements of graphene oxide and its composites with metal and metal free porphyrins', M. Bala Murali Krishna, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan and P. Narayana Rao, *J. Mater. Chem.*, 22, 3059-3068, 2012

¹⁷ 'Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide', Dimitrios Konios, Minas Stylianakis, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Kymakis, 2014 Elsevier Inc.