



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛ

ORGANIC FRAMEWORKS(MOFs) ΚΑΙ ΜΕ

ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ ΚΑΤΣΑΝΑΚΗΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ

ΑΘΗΝΑ, 2023



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον υπεύθυνο καθηγητή μου, Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία να ασχοληθώ ερευνητικά με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο και για την στήριξη του σε όλη τη διάρκεια της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χρήστο Βαΐτση, και τη Μαρία Μεχίλη, Υποψήφια Διδάκτορα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών για την θεωρητική υποστήριξη τους και την καθοδήγηση τους κατά την διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας.



## ABSTRACT

In our age climate sustainability becomes an imperative to ensure a safe future for the next generations. CO<sub>2</sub> is the primary greenhouse gas responsible for increasing global average temperature by about 1 °C in the last 100 years. Emissions have risen dramatically over the last centuries due to mankind's industrial activity. Efforts to reduce CO<sub>2</sub> emissions should focus on recycling the carbon emitted by human activities. This work emphasizes on the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to more added-value products such as CO. MOFs constitute a new class of porous crystalline nanomaterials with applications in various fields such as gas separation and electrocatalysis. Composite ZIF-8/CNTs were fabricated in this study to act as electrocatalysts for the reduction of CO<sub>2</sub> to CO with CNT loading in the reactant's mixture ranging from 5-20 mg. Subsequently, the composite materials were tested for their electrochemical activity employing tests such as Linear Sweep Voltammetry and Chronoamperometry in applied potentials of -0,8V, -1,0V and -1,1V (vs RHE). The best performance was observed for 15 mg loading of CNTs, at -1,1V with the current density reaching 7.2 mA/cm<sup>2</sup> and the FE reaching 85.9%.

**KEYWORDS:** CO<sub>2</sub> Reduction Reaction (CO<sub>2</sub>RR), Electrochemistry, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Carbon Nanotubes (CNTs), Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εποχή μας η βιωσιμότητα του κλίματος γίνεται επιταγή για να διασφαλιστεί ένα ασφαλές μέλλον για τις επόμενες γενιές. Το CO<sub>2</sub> είναι το βασικό άεριο του θερμοκηπίου υπεύθυνο για την αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας κατά 1 °C τα τελευταία 100 χρόνια. Οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> έχουν αυξηθεί δραματικά τους τελευταίους αιώνες λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας της ανθρωπότητας. Οι προσπάθειες για να μειωθούν οι εκπομπές CO<sub>2</sub> θα πρέπει να επικεντρώνονται στην ανακύκλωση του άνθρακα που παράγεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Αυτό το έργο δίνει έμφαση στην ηλεκτροχημική μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε πιο πολύτιμα προϊόντα όπως το CO. Τα MOFs αποτελούν μια νέα κατηγορία πορώδων κρυσταλλικών νανοϋλικών με εφαρμογές σε διάφορα πεδία όπως ο διαχωρισμός αερίων και η ηλεκτροκατάλυση. Σύνθετα ZIF-8/CNTs παρασκευάστηκαν σε αυτήν την έρευνα για να δράσουν ως καταλύτες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε CO με την φόρτωση των CNTs στο μείγμα των αντιδρώντων να κυμαίνεται από 5-20 mg. Ακολούθως, τα σύνθετα υλικά ελέγχθηκαν για την ηλεκτροχημική τους δραστηριότητα χρησιμοποιώντας δοκιμασίες όπως η Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης και η Χρονοαμπερομετρία σε εφαρμοσμένα δυναμικά -0,8V, -1,0V and -1,1V (vs RHE). Η καλύτερη επίδοση παρατηρήθηκε για φόρτωση του ηλεκτροδίου με 15 mg νανοσωλήνες άνθρακα με την πυκνότητα ρεύματος να φτάνει τα 7.2 mA/cm<sup>2</sup> και την FE να φτάνει τα 85.9% στα -1,1V.

**ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ:** Αναγωγή CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR), Ηλεκτροχημεία, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs), Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8)

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1</b>   | <b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>1.1</b> | <b>ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub></b> .....                          | <b>1</b>  |
| <b>2</b>   | <b>ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ CO<sub>2</sub></b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>3</b>   | <b>ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub></b> ..... | <b>3</b>  |
| <b>3.1</b> | <b>ΥΠΕΡΤΑΣΗ</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>3.3</b> | <b>ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ</b> .....                                     | <b>5</b>  |
| <b>3.4</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ</b> .....                               | <b>7</b>  |
| <b>4</b>   | <b>ΠΙΘΑΝΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ</b> .....                | <b>7</b>  |
| <b>5</b>   | <b>Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ</b> .....                             | <b>9</b>  |
| <b>5.1</b> | <b>Το pH</b> .....  | <b>9</b>  |
| <b>5.2</b> | <b>ΑΝΙΟΝΤΙΚΕΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ</b> .....                      | <b>11</b> |
| <b>5.3</b> | <b>ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ</b> .....                               | <b>12</b> |
| <b>6</b>   | <b>ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub></b> .....    | <b>13</b> |



|       |   |    |
|-------|---|----|
| 6.1   | MOFs.....   | 13 |
| 6.1.1 | ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ MOFs.....  | 20 |
| 6.1.2 | ZIF-MOFs.....   | 21 |
| 6.1.3 | Η ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ZIF-8.....   | 23 |
| 6.1.4 | ΤΑ ZIFS ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO <sub>2</sub> .....                | 24 |
| 6.2   | ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ MOFs ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....                                   | 26 |
| 6.2.1 | ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO).....                                    | 26 |
| 6.2.2 | ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs).....   | 28 |
| 6.2.3 | ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ MOFs ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....                                | 28 |
| 7     | ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....   | 30 |
| 7.1   | ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ.....   | 30 |
| 7.2   | ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ.....  | 31 |
| 7.2.1 | ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....   | 31 |
| 7.2.2 | ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ.....  | 33 |
| 8     | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....   | 33 |
| 8.1   | ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ.....   | 34 |
| 8.1.1 | ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8.....                             | 35 |
| 8.1.2 | ΑΜΙΓΕΙΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8.....                                 | 36 |
| 8.1.3 | ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8 ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΕ DMF37.....  | 37 |
| 8.2   | ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.....  | 37 |
| 8.3   | ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ.....                       | 38 |
| 9     | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....   | 41 |
| 9.1   | ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΗΚ#1-2 ΚΑΙ XRD ΤΟΥ ZIF-8 ΑΝΑΦΟΡΑΣ.....                    | 41 |
| 9.2   | ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΗΚ#8-9.....                                     | 45 |
| 9.3   | ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ZIF-8 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ..... <b>Error! Bookmark not defined.</b> |    |
| 9.4   | ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΗΚ#3-7.....   | 45 |



|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>9.5</b>   | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΗΚ#3-7</b> .....         | <b>49</b> |
| <b>9.5.1</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#3</b> .....           | <b>49</b> |
| <b>9.5.2</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#4</b> .....           | <b>51</b> |
| <b>9.5.3</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#5</b> .....           | <b>52</b> |
| <b>9.5.4</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#6</b> .....           | <b>54</b> |
| <b>9.5.5</b> | <b>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#7</b> .....           | <b>56</b> |
| <b>10</b>    | <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....                                 | <b>59</b> |
| <b>11</b>    | <b>ΕΠΙΛΟΓΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ</b> ..... | <b>61</b> |
| <b>12</b>    | <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....                                 | <b>62</b> |

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

|   |    |
|---|----|
| 2-Mim : 3-μεθυλιμιδαζόλη .....                          | 22 |
| bottom-down : από σύνθετες ουσίες σε πιο απλές .....    | 27 |
| BPM: Διπολική Μεμβράνη.....                             | 8  |
| CE : Αντίθετο Ηλεκτρόδιο .....                          | 32 |
| CNTs : Νανοσωλήνες Άνθρακα .....                        | 27 |
| Co-N <sub>x</sub> : Νιτρίδια του Κοβαλτίου .....        | 25 |
| CTAB : Βρωμίδιο του Δεκαεξαδέκυλοτριμεθυλαμμωνίου ..... | 47 |
| CV : Κυκλική Βολταμετρία .....                          | 31 |
| CVD : Χημική Εναπόθεση Ατμών .....                      | 27 |
| DFT : Θεωρία Λειτουργικών Ομάδων.....                   | 30 |
| DMF : Διμέθυλο Φορμαμίδιο .....                         | 12 |
| FA : Φουρφουριλική Αλκοόλη .....                        | 26 |
| FE : Φαραντεϊκή Επάρκεια .....                          | 4  |
| GDL : Στρώμα Διάχυσης Αερίου.....                       | 60 |
| GO : Οξείδιο του Γραφενίου .....                        | 27 |
| HCM : Ιεραρχικά Δομημένος Μονόλιθος Άνθρακα.....        | 29 |
| HER : Αντίδραση Παραγωγής Υδρογόνου.....                | 4  |
| i <sub>p</sub> : πυκνότητα ρεύματος κορυφής.....        | 32 |



|  |    |
|--|----|
| $J_{CO}$ : Μερική Πυκνότητα Ρεύματος ως προς CO .....      | 55 |
| linkers : συνδέτες.....                                    | 36 |
| LOWESS: Τοπικά Σταθμισμένη Εξομάλυνση Διασποράς.....       | 49 |
| LSV : Βολταμετρία Ανοδικής Σάρωσης .....                   | 31 |
| MOF : Μεταλλοργανικά Δίκτυα.....                           | 13 |
| MOFC : Κυψέλη Καυσίμου Τηγμένου Άλατος .....               | 8  |
| OER : Αντίδραση Παραγωγής Οξυγόνου .....                   | 30 |
| PECVD : Ενισχυμένη με Πλάσμα Εναπόθεση Χημικών Ατμών ..... | 28 |
| PEM : Πολυμερική Μembrάνη Ηλεκτρολύτη.....                 | 6  |
| pristine : αμιγές.....                                     | 20 |
| PVP : πολυ-βινυλοπυρολιδόνη .....                          | 37 |
| RE : Ηλεκτρόδιο Αναφοράς.....                              | 31 |
| RHE : Σχετικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου .....                   | 3  |
| SBUs : Δευτερεύοντες Ομάδες Κατασκευής.....                | 14 |
| SCE : Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Καλομέλινα.....                   | 25 |
| SDBS : Δωδέκυλοβενζοθειικό Νάτριο.....                     | 47 |
| SDS : θειικό δωδεκυλονάτριο .....                          | 36 |
| SHE : Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου .....                   | 3  |
| SOFC : Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου.....               | 9  |
| TCD : Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας.....                | 39 |
| TCPP : Τετρακίς (4-καρβοξυφαινυλ) πορφυρίνη .....          | 19 |
| top-bottom : από απλές σε πιο σύνθετες .....               | 27 |
| $\nu$ : ρυθμός σάρωσης.....                                | 32 |
| WE : Ηλεκτρόδιο Εργασίας .....                             | 31 |
| ACN : Ακετονιτρίλιο .....                                  | 12 |
| AEM : Ανιοντική Μembrάνη Ηλεκτρολύτη .....                 | 7  |
| $E^{\circ}$ : Πρότυπο Ηλεκτροδιακό Δυναμικό.....           | 32 |
| MeOH : Μεθανόλη.....                                       | 34 |
| ME : Μοριακή Επιταξία.....                                 | 27 |
| XRD : Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ .....                      | 41 |



## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Εικόνα 1. Μονοπάτια της Αντίδρασης Αναγωγής του CO <sub>2</sub> . [1] .....   | 3  |
| Εικόνα 2. Περιοριστική Πυκνότητα Ρεύματος σε συνάρτηση της μεταβολής του pH για ηλεκτρολύτη με αγωγιμότητα 4 S/m [4] .....  | 7  |
| Εικόνα 3. Διαφορετικοί Τύποι Κελιών στην Ηλεκτροχημική Αναγωγή του CO <sub>2</sub> . [15] .....   | 9  |
| Εικόνα 4. Μηχανισμοί Αναγωγής του CO <sub>2</sub> προς CO πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα σε υδατικούς και μη υδατικούς ηλεκτρολύτες. [19] .....  | 12 |
| Εικόνα 5. Διάφορες δομές MOFs [26] .....  | 13 |
| Εικόνα 6. Το εύκαμπτο πυριδινικό πλέγμα που χρησιμοποιεί ένα διδοντικό πυρριδινικό συνδέτη σε σύγκριση με το άκαμπτο καρβοξυλικό πλέγμα που χρησιμοποιεί 1,4-δικαρβόξυλο-βενζόλιο (BDC) .....   | 14 |
| Εικόνα 7. Γρηγορότεροι ρυθμοί κρυστάλλωσης για το MOF MIL-53 (Fe) με τη θερμοκρασία α) σε υπερήχους β) σε μικροκύματα γ) με απλή θέρμανση με ηλεκτρική αντίσταση και δ) Σύγκριση στους 70 °C των ρυθμών κρυστάλλωσης με τις τρεις παραπάνω μεθόδους σύνθεσης [30].....              | 16 |
| Εικόνα 8. Τα MOFs στην λογική της κυκλικής οικονομίας.....  | 17 |
| Εικόνα 9. Συνδυασμός MOF με γραφενικές δομές και Παρασκευή νέων υβριδικών υλικών [36] .....   | 18 |
| Εικόνα 10. Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του MOF-525 (Fe) με τους πορφυρινικούς συνδέτες του και τους κόμβους Zr. Το μήκος των συνδετών βοηθάει το καταλυτικό ρεύμα να φτάνει μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. [43].....  | 19 |
| Εικόνα 11. 3D Απεικόνιση του ZIF-8 σε μοναδιαία κυψελίδα με κρυσταλλικό προσανατολισμό [1 1 1] όπου με μπλε απεικονίζονται τα Zn <sup>2+</sup> και με τις μαύρες γραμμές τα μόρια 2-Mim [51] .....  | 22 |
| Εικόνα 12. Το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης.....  | 23 |
| Εικόνα 13. Προοδευτική Μεταβολή του σχήματος του ZIF-8 με τον χρόνο από κυβική δομή προς ρομβοειδή δωδεκαεδρική σε υδατικό διάλυμα. [51] .....  | 24 |
| Εικόνα 14. Αλλοτροπικές Δομές του Άνθρακα σε Ατομικό Επίπεδο . [65] .....   | 26 |
| Εικόνα 15. Rourbaix Διάγραμμα Δυναμικού-pH όπου με κόκκινο συμβολίζεται η εξάρτηση του δυναμικού της ημιαντίδρασης 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> -> H <sub>2</sub> και με μπλε η αντίδραση 2H <sub>2</sub> O – 4e <sup>+</sup> -> O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> . [71] ... | 30 |
| Εικόνα 16. Α) Διάγραμμα Ανοδικής Σάρωσης (LSV) και η Απόκριση της Πυκνότητας Ρεύματος ως προς το Δυναμικό στο Βολταμόγραμμα Β)Διάγραμμα Ανοδικής και Καθοδικής Σάρωσης (CV) και Βολταμόγραμμα Κυκλικής Βολταμετρίας. [72] .....   | 32 |
| Εικόνα 17. Δείγματα ΗΚ#1 και ΗΚ#2 μετά την ξήρανση και την κωνιοποίηση τους .....   | 35 |
| Εικόνα 18. Δείγματα ΗΚ#3-7 .....  | 36 |
| Εικόνα 19. Ηλεκτρόδια Carbon Paper με εναπόθεση του σύνθετου ZIF-8/CNT πάνω τους .....  | 38 |

|  |    |
|--|----|
| Εικόνα 20. Χρωματογράφος GC-436 της BRUKER.....  | 39 |
| Εικόνα 21. Έλεγχος της Παροχής των Αερίων. Το CO <sub>2</sub> ρέει κατευθείαν μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί. ....  | 40 |
| Εικόνα 22. Ηλεκτροχημικό Κελί όπου διεξάγεται η Αντίδραση Αναγωγής του CO <sub>2</sub> .....   | 41 |
| Εικόνα 23. Περιθλασίγραμμα Δείγματος ZIF-8 όπου φαίνονται τα χαρακτηριστικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα (011),(002),(112),(022),(013),(222) και με βάση το οποίο γίνεται η σύγκριση των υπόλοιπων περιθλασιγραμμάτων. Τα παραπάνω κρυσταλλογραφικά δεδομένα λήφθηκαν από τον ηλεκτρονικό ιστότοπο του Cambridge Crystallographic Data Centre [80, 81]...... | 43 |
| Εικόνα 24. Περιθλασίγραμμα XRD του δείγματος ΗΚ#1.....   | 44 |
| Εικόνα 25. Περιθλασίγραμμα Δείγματος ΗΚ#2.....   | 44 |
| Εικόνα 26. Περιθλασίγραμμα Δείγματος ΗΚ#8.....   | 45 |
| Εικόνα 27. Συγκεντρωτική Παρουσίαση όλων των δειγμάτων ΗΚ# και σύγκριση τους με πρότυπο περιθλασίγραμμα δείγματος ZIF-8.....   | 46 |
| Εικόνα 28. Καθοδική Σάρωση Ηλεκτροδίου ΗΚ#3 .....  | 49 |
| Εικόνα 29. Διαγράμματα Αμπερομετρίας του ΗΚ#3 με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση .....   | 50 |
| Εικόνα 30. ΗΚ#3 FEs.....   | 50 |
| Εικόνα 31. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης του δείγματος ΗΚ#4 .....  | 51 |
| Εικόνα 32. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των χρονοαμπερομετριών του ΗΚ#4.....   | 51 |
| Εικόνα 33. ΗΚ#4 FEs.....   | 52 |
| Εικόνα 34. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το δείγμα ΗΚ#5 .....  | 53 |
| Εικόνα 35. ΗΚ#5 FEs.....   | 54 |
| Εικόνα 36. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των Χρονοαμπερομετριών για το δείγμα ΗΚ#5 με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση στα -0,8V, -1,0V και -1,1V vs RHE .....   | 54 |
| Εικόνα 37. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το Ηλεκτρόδιο ΗΚ#6.....   | 55 |
| Εικόνα 38. ΗΚ#6 FEs.....   | 56 |
| Εικόνα 39. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των χρονοαμπερομετριών του ηλεκτροδίου ΗΚ#6 στα -0,8V, -1,0V και -1,1V vs RHE .....  | 56 |
| Εικόνα 40. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το δείγμα ΗΚ#7 .....  | 57 |
| Εικόνα 41. ΗΚ#7 FEs.....   | 58 |
| Εικόνα 42. Συγκεντρωτική παρουσίαση των Χρονοαμπερομετριών με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση του δείγματος ΗΚ#7 στα -0,8V, -1,0V και -1,1V vs RHE .....   | 58 |
| Εικόνα 43. Βολταμετρικές Καθοδικής Σάρωσης των Δειγμάτων ΗΚ#3-7 .....  | 59 |
| Εικόνα 44. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των FE για όλες τις περιεκτικότητες των δειγμάτων ΗΚ#3-7.....  | 60 |

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Πίνακας 1. Διαφοροποιήσεις στην επιλογή του είδους των MWCNTs και στην επιλογή του διαλύτη στην διαλυτοποίηση των CNTs και της 2-Mim ανάμεσα στα δείγματα .....                           | 34 |
| Πίνακας 2. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη από την εξίσωση Scherrer για το δείγμα ZIF-8 το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για να συγκριθούν οι συνθέσεις των υπόλοιπων δειγμάτων ..... | 43 |
| Πίνακας 3. Υπολογισμός Μεγέθους Δείγματος HK#3 μέσω της Εξισώσεως Scherrer .....  | 46 |
| Πίνακας 4. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#4 μέσω της Εξισώσεως Scherrer .....  | 47 |
| Πίνακας 5. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#5 μέσω της Εξισώσεως Scherrer .....  | 47 |
| Πίνακας 6. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#6 μέσω της Εξισώσεως Scherrer .....  | 48 |
| Πίνακας 7. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#7 μέσω της Εξισώσεως Scherrer .....  | 48 |

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων είναι ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα των καιρών μας. Τα μόρια του CO<sub>2</sub> απορροφώντας την εκπεμπόμενη ηλιακή ακτινοβολία μπορούν άμεσα να οδηγήσουν σε αύξηση της μέσης θερμοκρασίας παγκοσμίως. Οι συνέπειες στο κλίμα είναι δραμείες όπως ακραία καιρικά φαινόμενα, αύξηση της στάθμης των ωκεανών και αλλοίωση οικοσυστημάτων. [1]

Τρεις είναι οι κύριες στρατηγικές για να μειωθεί η εκπομπή των ρύπων του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα : η απεξάρτηση από τον άνθρακα μέσω της χρήσης ανανεώσιμων πηγών όπως ο ήλιος και ο άνεμος, η δέσμευση του CO<sub>2</sub> για παράδειγμα με την δέσμευση του από τα φυτά και τέλος η ανακύκλωση του CO<sub>2</sub> η οποία έχει ως στόχο την παραγωγή πολύτιμων ανθρακικών προϊόντων.

## 1.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

Για να μετατραπεί το CO<sub>2</sub> σε χρήσιμα ανθρακικά προϊόντα θα πρέπει να δαπανηθούν H<sup>+</sup> και e<sup>-</sup>. Η οικογένεια των αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίων και ηλεκτρονίων προς το CO<sub>2</sub> για την παραγωγή ενεργειακά ανώτερων προϊόντων του ονομάζεται *Αναγωγή του CO<sub>2</sub>*. Συνηθισμένες διεργασίες μετατροπής του CO<sub>2</sub> στη βιομηχανία είναι οι θερμικές των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών (100 bar, T= 300-400°C). Πρόκειται για διεργασίες *Υδρογόνωσης* του CO<sub>2</sub> όπως η water gas-shift reaction  $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ . Η περίσσεια υδρογόνου στο μείγμα των αντιδρώντων οδηγεί στο λεγόμενο συνθετικό αέριο που είναι μείγμα CO και H<sub>2</sub>. Το συνθετικό αέριο αυτό με περαιτέρω υδρογονώσεις οδηγεί σε πολύτιμα προϊόντα όπως υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και αλκοόλες.

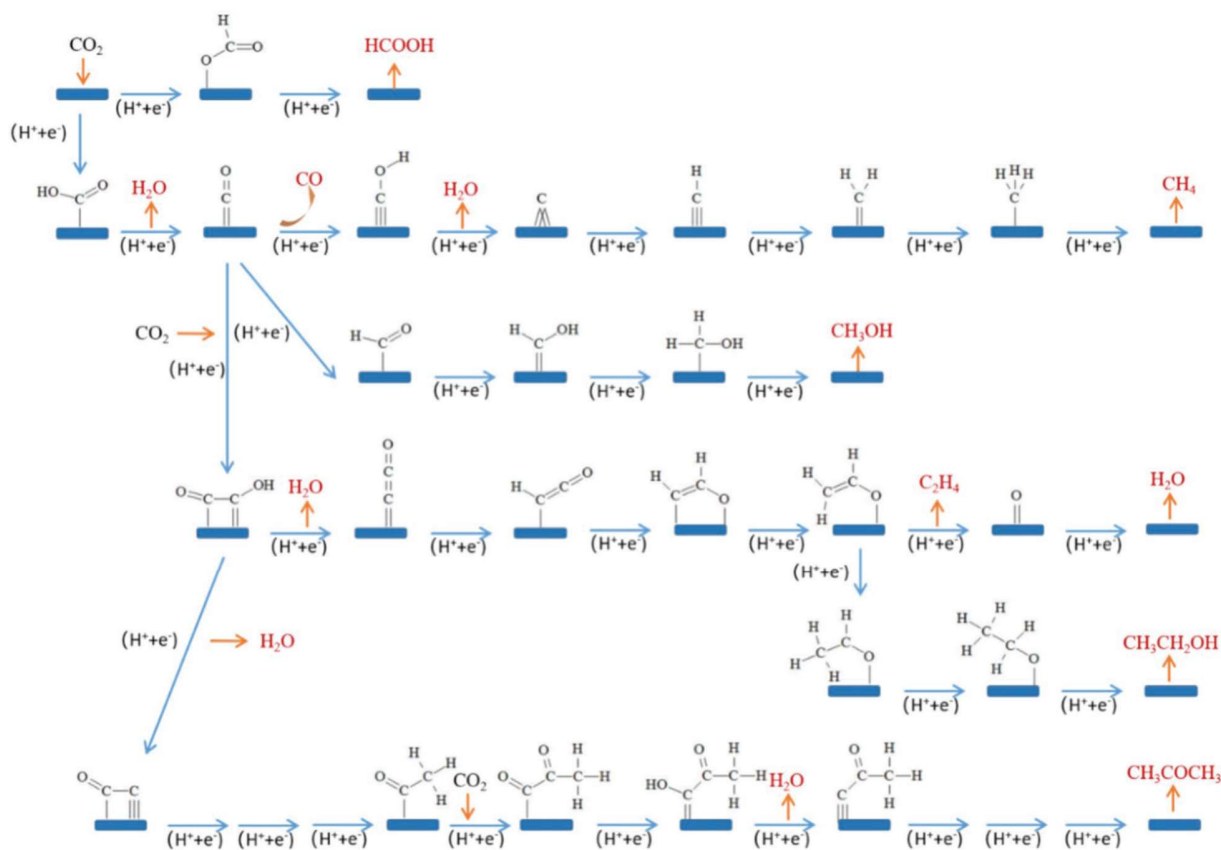
Για να είναι ανανεώσιμη η *Αναγωγή του CO<sub>2</sub>* θα πρέπει το H<sub>2</sub> να προέρχεται από την ηλεκτρολυτική διάσπαση του H<sub>2</sub>O με τη βοήθεια ανανεώσιμου ρεύματος. Οι ημιαντιδράσεις που περιγράφουν την ηλεκτρόλυση του νερού είναι οι HER στην άνοδο:  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$  και η ORR στην κάθοδο:  $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ . Αν στην άνοδο η ημιαντίδραση αντικατασταθεί με την ηλεκτροχημική παραγωγή CO,  $CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow CO + H_2O$ , το παραγόμενο CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράξει και άλλα προϊόντα. Η ηλεκτροχημική λοιπόν αναγωγή του CO<sub>2</sub>

συνδυάζει τη διάσπαση του  $H_2O$  και την υδρογόνωση του  $CO$  σε μία αντίδραση και διεξάγεται σε συνθήκες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας συγκριτικά με τις θερμικές διεργασίες. [2]

## 2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ $CO_2$

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του  $CO_2$  μπορεί να οδηγήσει σε πολλά προϊόντα όπως το φορμικό οξύ ή το  $CO$  ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και τη θέση της πρωτονίωσης του μορίου του  $CO_2$ . Πολύ αρνητικά δυναμικά της τάξης των  $-1.9 V$  (vs SHE) απαιτούνται για την αναγωγή του προσροφημένου  $CO_2$  στο ενεργό κέντρο του καταλύτη. Επιπλέον, η αντίδραση της αναγωγής του  $CO_2$  σε υδατικούς ηλεκτρολύτες είναι ανταγωνιστική της αντίδρασης της αναγωγής του νερού σε  $H_2$  σε χαμηλές υπερτάσεις. [1]

Υπάρχουν μονοπάτια της αντίδρασης στα οποία συμμετέχει μόνο ένα προσροφημένο άτομο C πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και άλλα στα οποία συμμετέχουν δύο προσροφημένα άτομα C. Στην πρώτη περίπτωση μπορούν να προκύψουν δύο είδη ενδιάμεσων προϊόντων, το  $'COOH$  ενδιάμεσο μέσω της πρωτονίωσης ενός οξυγόνου του  $CO_2$  και το  $HCOO'$  όπου προσδένεται το O στο υπόστρωμα και πρωτονιόνεται ο C του προσροφημένου  $CO_2$ . Το  $HCOO'$  ενδιάμεσο μπορεί να οδηγήσει με μία ακόμα συζευγμένη μεταφορά ηλεκτρονίου-πρωτονίου φορμικό οξύ ως προϊόν και το  $'COOH$ , μετά από μια αφαίρεση ενός μορίου  $H_2O$  μπορεί να γίνει  $'CO$ . Ανάλογα με το επίπεδο της ενέργειας σύνδεσης μεταξύ του  $'CO$  και του υποστρώματος, η αντίδραση μπορεί αν αυτό είναι χαμηλό να οδηγήσει στο  $CO$  ως προϊόν ή αν είναι υψηλό όπως συμβαίνει με το Cu, τότε προκύπτουν άλλα προϊόντα όπως η  $CH_3CH_2OH$  και το  $CH_4$ . Με μια ακόμα συζευγμένη προσθήκη ηλεκτρονίου-πρωτονίου σε ένα άλλο μόριο  $CO_2$  και την σύνδεση του με το υπόστρωμα δίπλα στο  $'CO$  ενδιάμεσο, η αντίδραση οδηγείται προς προϊόντα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. [1, 3]



Εικόνα 1. Μονοπάτια της Αντίδρασης Αναγωγής του CO<sub>2</sub>. [1]

### 3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

#### 3.1 ΥΠΕΡΤΑΣΗ

Η υπέρταση στην Ηλεκτροχημεία καθορίζει την διαφορά δυναμικού μεταξύ μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης σε θερμοδυναμική ισορροπία και της ίδιας αντίδρασης σε δυναμικές συνθήκες. Αυτή η διαφορά δυναμικού οδηγεί σε απώλειες την παραπάνω από την θερμοδυναμικά απαιτούμενη ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Ο σχηματισμός του ενδιάμεσου CO<sub>2</sub><sup>-</sup> πάνω στο ενεργό κέντρο του καταλύτη απαιτεί μεγάλο αναγωγικό δυναμικό των -1.9 V (vs SHE, ή -1.487V vs RHE), οπότε απαιτείται η χρήση καταλυτών για να μειωθεί η μεγάλη υπέρταση. [1]

Οι απαιτήσεις ενός ηλεκτροχημικού κελιού όπου διεξάγεται η αντίδραση αναγωγής του CO<sub>2</sub> μπορούν να δωθούν απλά από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{cell} = E_{OER}^0 - E_{CO2R}^0 + n_{OER} - n_{CO2RR} + \Delta\varphi_{solution} + \Delta\varphi_{Nernstian}$$

Όπου  $E^{\circ}_{\text{OER}}$ ,  $E^{\circ}_{\text{CO}_2\text{RR}}$ , είναι τα δυναμικά ισορροπίας των ημιαντιδράσεων οξειδωσης του νερού σε οξυγόνο και της αναγωγής του  $\text{CO}_2$  και με  $n$  συμβολίζονται οι υπερτάσεις που προκύπτουν στην άνοδο και τη κάθοδο για αυτές τις αντιδράσεις. Με  $\Delta\phi_{\text{solution}}$  συμβολίζονται οι πτώσεις δυναμικού λόγω της ωμικής αντίστασης του διαλύματος και των απωλειών λόγω διάχυσης και με  $\Delta\phi_{\text{Nernstian}}$  οι απώλειες λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης των διαλυμένων ειδών στο κύριο όγκο του διαλύματος και στο οριακό στρώμα γύρω από κάθοδο και άνοδο. Οι νερνστιανές απώλειες οφείλονται στη διαφορά pH μεταξύ κυρίου όγκου και ηλεκτροδίων και στη διαφορά συγκέντρωσης του διαλυμένου  $\text{CO}_2$  σε αυτές τις περιοχές. Ο Singh και οι συνεργάτες του [4] βρήκαν ότι σε  $\text{pH} = 7.8$  M σε ηλεκτρολύτη 1 M  $\text{KHCO}_3$  οι μεγαλύτερες απώλειες δυναμικού προκύπτουν από την υπέρταση στη κάθοδο για την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  και για την οξείδωση του νερού σε  $\text{O}_2$  και από τις απώλειες λόγω πολωσιμότητας οι μεγαλύτερες ήταν εκείνες λόγω της διαφοράς pH στην κάθοδο και της συγκέντρωσης διαλυμένου μοριακού  $\text{CO}_2$ . Γενικά, οι απώλειες λόγω πολωσιμότητας αυξάνονται όσο πιο πολλά mol  $\text{CO}_2$  απαιτούνται ανά ανταλλασσόμενο  $e^-$  στις διάφορες αναγωγικές αντιδράσεις του  $\text{CO}_2$ . Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, οι αντιδράσεις προς CO και HCOOH απαιτούν 1 mol  $\text{CO}_2/ 2 e^-$  ενώ προς τα προϊόντα όπως  $\text{CH}_4$  και αυτά με  $\text{C}^{2+}$ , η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{CO}_2$  στην κάθοδο μειώνεται και άρα και οι απώλειες λόγω πολωσιμότητας.

### 3.2 ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Με τον όρο Faradaic Efficiency περιγράφονται οι ενεργειακές δαπάνες του ηλεκτροχημικού συστήματος στα προϊόντα της αντίδρασης της αναγωγής του  $\text{CO}_2$  αλλά και άλλων αερίων. Στους υδατικούς ηλεκτρολύτες κύριος ανταγωνιστής είναι το  $\text{H}_2$ , για αυτό το λόγο επιλέγονται ηλεκτρολύτες με μεγάλη υπέρταση για την HER (Αντίδραση Παραγωγής  $\text{H}_2$ ). Αν η αναγωγή του  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες για τον κατεργασία των αερίων καύσης, ανταγωνιστικός μπορεί να είναι και ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων από την αναγωγή του  $\text{O}_2$ . Η Φαραντεϊκή Επάρκεια που προσδιορίζει την εκλεκτικότητα προς κάποιο προϊόν μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση :

$$FE = \frac{anF}{Q}$$

όπου  $\alpha$  είναι ο αριθμός των  $e^-$  που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική ημιαντίδραση,  $n$  ο αριθμός των moles των προϊόντων και  $F$  είναι η Σταθερά του Faraday ίση με  $96500 \text{ C/mol}$  και  $Q$  είναι το συνολικό φορτίο που χρησιμοποιείται στην αντίδραση.

Ένας άλλος τρόπος για να υπολογιστεί η εκλεκτικότητα της αντίδρασης είναι η Ενεργειακή Επάρκεια (Energetic Efficiency) και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$EE = \frac{E_{eq}}{E_{eq} + \eta} * FE$$

όπου  $E_{eq}$  είναι το δυναμικό ισορροπίας,  $\eta$  είναι η υπέρταση. [5]

Η εκλεκτικότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος εξαρτάται και από τον τύπο του μονομεταλλικού καταλύτη ο οποίος χρησιμοποιείται κάθε φορά. Για παράδειγμα, μεταλλικά κέντρα όπως το Tl, Sn, Cd, In, Hg, Bi, Pb είναι προσφιλή προς την παραγωγή φορμικού οξέως, ο Ag, Au, Pd, Ga and Zn για CO, το Ni, Fe, Pt and Ti είναι υπεύθυνα για την HER και ο Cu για διάφορους υδρογονάνθρακες. [6]

### 3.3 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

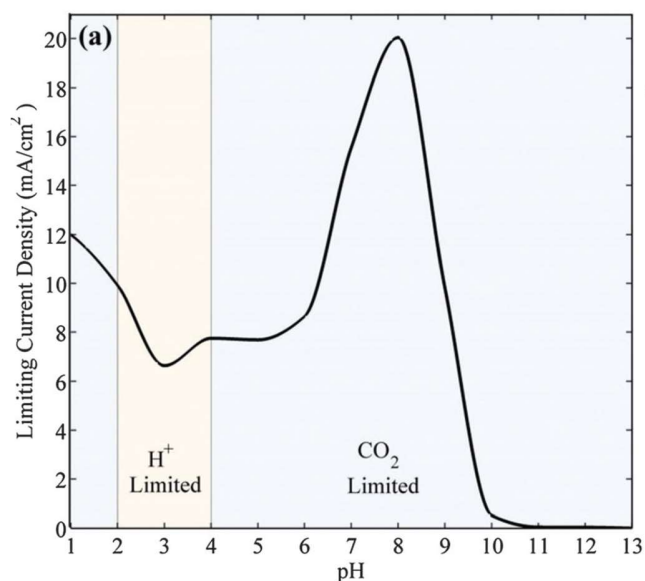
Η πυκνότητα ρεύματος σε μονάδες ( $\text{A/cm}^2$ ) είναι ένα ακόμη βασικό ποιοτικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροχημικών συστημάτων και αντικατοπτρίζει τη κινητική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Είναι εντατικό μέγεθος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κλιμάκωση του ηλεκτροχημικού συστήματος. Πολλαπλασιάζοντας την ολική Πυκνότητα Ρεύματος ενός Ηλεκτροχημικού Συστήματος με την FE κάποιου προϊόντος, προκύπτει η Μερική Πυκνότητα Ρεύματος ενός προϊόντος, δηλαδή όλη η χρήσιμη ποσότητα ρεύματος για την παραγωγή του. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος εμφανίζονται και μεγαλύτερες απώλειες δυναμικού λόγω υπερτάσεων και πολωσιμοτήτων στο ηλεκτροχημικό σύστημα. [3, 4]

Ο Lee, J. K. και οι συνεργάτες του [7] έδειξαν ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση ανάμεσα σε μια οριακή τιμή πυκνότητας ρεύματος και της αστοχίας ενός ηλεκτροχημικού κελιού. Συνήθως οι περισσότερες ηλεκτροχημικές δράσεις στην επιφάνεια ηλεκτροδίων σε ένα ηλεκτροχημικό κελί εμποδίζονται από παραπροϊόντα που συσσωρεύονται όλο και περισσότερο όσο η Πυκνότητα Ρεύματος αυξάνεται. Όμως, υπάρχει και ένα ανώτατο όριο για την σωστή λειτουργία των



ηλεκτροχημικών κελιών με πολυμερική μεμβράνη (PEM) όπου τα αντιδρώντα βρίσκονται σε αέρια φάση. Αν ξεπεραστεί, το κελί υφίσταται αστοχία λόγω των μεγάλων υπερτάσεων μεταφοράς μάζας οι οποίες οφείλονται στον υψηλό κορεσμό των πόρων του GDL από μόρια αερίων προϊόντων. Η διάταξη λοιπόν του κελιού της αναγωγής του CO<sub>2</sub> διαδραματίζει κύριο ρόλο στην επίλυση των προβλημάτων μεταφοράς μάζας. [3, 7]

Ο Singh και η ομάδα του [4] επίσης αναφέρουν πως τα περιοριστικά αντιδρώντα στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> είναι είτε πρωτόνια είτε το διαλυμένο CO<sub>2</sub> στον ηλεκτρολύτη. Άρα ο ρυθμός κατανάλωσης του CO<sub>2</sub> στο ηλεκτρόδιο είναι σε γραμμική αναλογία με την πυκνότητα ρεύματος του κελιού. Οπότε με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος καταναλώνεται όλο και περισσότερο CO<sub>2</sub> μέχρι στέρευσης. Η *περιοριστική πυκνότητα ρεύματος* εκφράζει τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος στην οποία μεταφέρεται το χημικό είδος, εδώ το CO<sub>2</sub>, στο ηλεκτρόδιο με μεταφορά μάζας. Σε ηλεκτρολύτη ορισμένης αγωγιμότητας, η *περιοριστική πυκνότητα ρεύματος* μεταβάλλεται με το pH. Στα χαμηλά pH (1-2) κυριαρχεί το CO<sub>2</sub> ως περιοριστικό αντιδρών, σε μέτρια pH (2-4) τα πρωτόνια και μετά το CO<sub>2</sub> σε υψηλότερα pH καθώς τα καρβονικά ανιόντα επιτρέπουν την μεταφορά μάζας των πρωτονίων παρά τη χαμηλή πλέον τους συγκέντρωση. Η μεταβολή της περιοριστικής πυκνότητας παρουσιάζει μέγιστο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Περιοριστική Πυκνότητα Ρεύματος σε συνάρτηση της μεταβολής του pH για ηλεκτρολύτη με αγωγιμότητα 4 S/m στο pH =1 και 8. Εκεί μειώνονται και οι απώλειες λόγω πολωσιμότητας, οπότε η βέλτιστη περιοχή είναι γύρω στο pH =7. [4, 8]



Εικόνα 2. Περιοριστική Πυκνότητα Ρεύματος σε συνάρτηση της μεταβολής του pH για ηλεκτρολύτη με αγωγιμότητα 4 S/m [4]

### 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Άλλη σημαντική παράμετρος για την εμπορική χρήση του κελιού είναι η σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Η σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη πραγματοποιείται λόγω της συσσώρευσης ακαθαρσιών πάνω στην επιφάνεια του. Ο Hori, Y. και οι συνεργάτες του [9] αναφέρουν ότι οι κύριες αιτίες δηλητηριασμού του καταλύτη είναι από ευγενή μέταλλα που περιέχονται στα αντιδρώντα και με την καθοδική σάρωση ανάγονται και κατακάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη, ίχνη οργανικών ουσιών στον ηλεκτρολύτη που προσροφώνται και ενδιάμεσα προϊόντα της αναγωγής του CO<sub>2</sub>.

## 4 ΠΙΘΑΝΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

Η συνηθισμένη διάταξη που ακολουθούν τα κελιά ηλεκτρόλυσης του CO<sub>2</sub> είναι της μορφής "H", δηλαδή ο χώρος της ανόδου και της καθόδου διαχωρίζονται με μια μεμβράνη η οποία είναι απαραίτητη για τον διαχωρισμό των προϊόντων και των φορτίων στην άνοδο και την κάθοδο. Οι πιο συχνές μεμβράνες είναι εκείνες της ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και της ανταλλαγής ανιόντων (AEM).

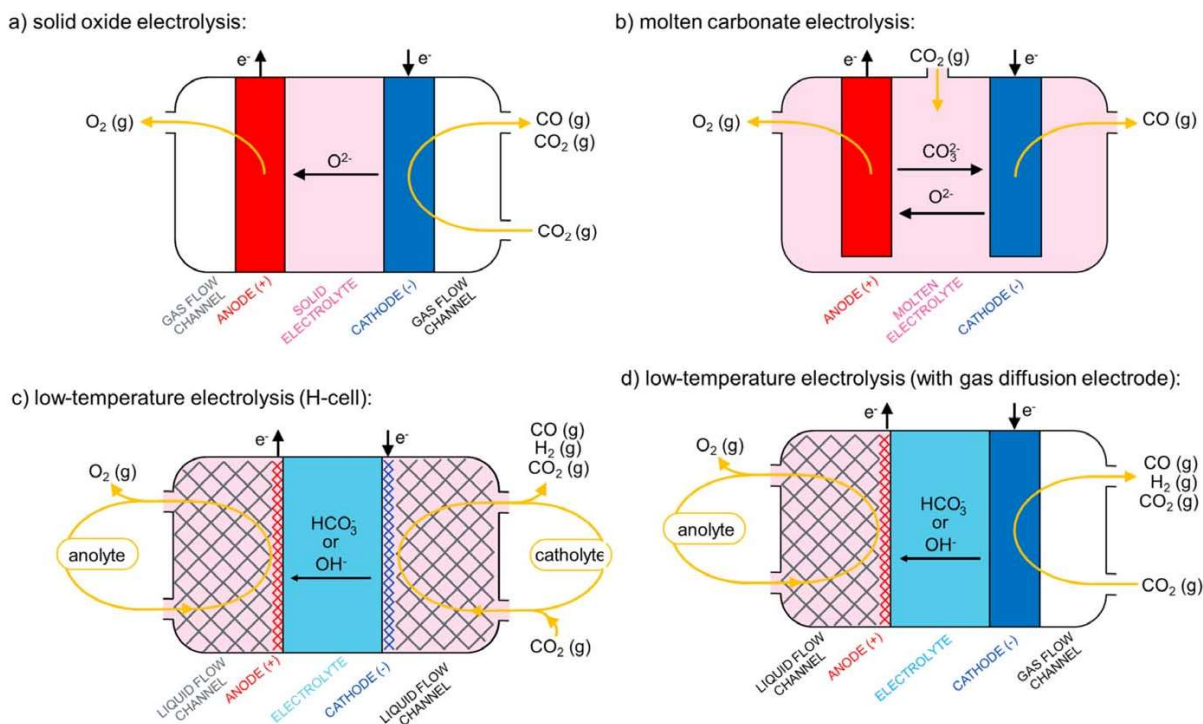
Χρησιμοποιώντας PEM σε ένα κελί τύπου "H" με ηλεκτρολύτη  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}^+$  και  $\text{H}^+$  εισέρχονται δια μέσου της μεμβράνης στην κάθοδο και το διεπιφανειακό pH της καθόδου αρχίζει να ανεβαίνει. Η αύξηση του pH της καθόδου εμποδίζεται σε batch διατάξεις αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη λόγω της ρυθμιστικής του ικανότητας. Γι' αυτό το λόγο, επιλέγονται γεωμετρίες συνεχούς κυκλοφορίας Διαλύματος  $\text{KHCO}_3$  κορεσμένο με  $\text{CO}_2$  οι οποίες διατηρούν την αύξηση του pH στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στα κελιά συνεχούς κυκλοφορίας λοιπόν δεν παίζει ρόλο η ρυθμιστική ικανότητα του ηλεκτρολύτη και η Φαραντεϊκή Επάρκεια είναι ανεξάρτητη αυτού του φαινομένου. Σε αυτά τα κελιά χρησιμοποιούνται και GDL ηλεκτρόδια για την καλύτερη μεταφορά μάζας του  $\text{CO}_2$  σε αντίθεση με batch διατάξεις όπου ηλεκτρολύτης και καταλύτης έρχονται άμεσα σε επαφή. [10]

Το GDL είναι ουσιαστικά ινώδη πορώδη μέσα με τρεις ρόλους: αρχικά την ομοιόμορφη διανομή των αερίων πάνω στο ηλεκτρόδιο, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα και τη στήριξη του καταλύτη. Συνήθως, τα GDL είναι λεπτές ανθρακικές μεμβράνες με πάχος από 250 μέχρι 400 nm. [11] Παρόλα αυτά, οι απώλειες λόγω πολωσιμότητας αυξάνονται δραστικά όταν στο κελί χρησιμοποιείται PEM σε σχέση με την χρήση AEM, γιατί άγονται διαμέσω της μεμβράνης μόνο τα κατιόντα ( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) και όχι τα καρβονικά ανιόντα που είναι και ο κύριος φορέας φορτίου στο σύστημα της ηλεκτροχημικής αναγωγής του  $\text{CO}_2$ . [12] Ο Salvatore και ο Berlinguette στην έρευνα τους [13] βρήκαν ότι ανεξάρτητα της μεμβράνης που θα χρησιμοποιηθεί και της μορφολογίας του κελιού συνεχούς ροής, η υπέρταση λόγω της μεμβράνης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την υπέρταση σε άνοδο και κάθοδο. Μάλιστα η μεγαλύτερη υπέρταση παρουσιάζεται σε κελί συνεχούς ροής όπου έχουμε ροή καθολύτη και αμέσως μετά φαίνεται ότι η χρήση διπολικής μεμβράνης (BPM, επιτρέπει τη ροή κατιόντων και ανιόντων ταυτόχρονα) προκαλεί μεγαλύτερη υπέρταση από τη χρήση AEM. Θα πρέπει λοιπόν να δοθεί έμφαση στην κατανόηση της λειτουργίας της μεμβράνης.

Άλλος ένας τύπος ηλεκτρολυτικού κελιού για την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  είναι τα MOFC ( $T > 400^\circ\text{C}$ ), όπου ο ηλεκτρολύτης είναι τηγμένα ανθρακικά άλατα ή χλωριωμένα χημικά είδη. Το  $\text{CO}_2$  ανάγεται σε στερεές ανθρακικές δομές όπως σφαίρες άνθρακα, CNTs και νιφάδες άνθρακα.

Τελευταία κατηγορία κελιών είναι τα SOFC ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), όπου το  $\text{CO}_2$  διαχέεται κατευθείαν στην επιφάνεια του στερεού κεραμικού ηλεκτρολύτη και ανάγεται αποκλειστικά σε αέρια προϊόντα.

Η αντίδραση αναγωγής είναι εξαρτώμενη από την θερμοκρασία η οποία επιταχύνει την αντίδραση και κατά συνέπεια αυξάνεται και η πυκνότητα ρεύματος. [14]



Εικόνα 3. Διαφορετικοί Τύποι Κελιών στην Ηλεκτροχημική Αναγωγή του  $\text{CO}_2$ . [15]

## 5 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Ανάλογα με την επιλογή του ηλεκτρολύτη επηρεάζεται η εκλεκτικότητα της Αναγωγής του  $\text{CO}_2$  προς τα προϊόντα της, οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας των ιόντων του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο και η κινητική της αντίδρασης. Η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$  στους υδατικούς ηλεκτρολύτες είναι ήδη περιορισμένη στα 34 mM και συνεπώς όσο μεγαλώνουν οι απαιτήσεις του ηλεκτροχημικού συστήματος σε πυκνότητα ρεύματος τόσο πιο αισθητοί θα γίνουν οι περιορισμοί λόγω μεταφοράς μάζας. [16]

### 5.1 Το pH

Το τοπικό pH κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι σημαντική παράμετρος για την εκλεκτικότητα της αναγωγής του  $\text{CO}_2$  και την ελαχιστοποίηση φαινομένων πολωσιμότητας στο

οριακό στρώμα κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Λόγω της αναγωγής στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια του  $\text{CO}_2$  και της αναγωγής του υδρογόνου, το τοπικό pH είναι μεγαλύτερο από το pH του κύριου όγκου του διαλύματος λόγω της παραγωγής  $\text{OH}^-$  για κάθε  $e^-$  που καταναλώνεται. Η ροή του  $\text{CO}_2$  μέσα από το οριακό στρώμα εξαρτάται από το είδος και τη ρυθμιστική ικανότητα του ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα, ο Hashiba και οι συνεργάτες του έδειξαν πειραματικά ότι διάλυμα 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  σε σχέση με διάλυμα 0.5 M  $\text{KCl}$  παρουσιάζει καλύτερη μαζική ροή του  $\text{CO}_2$  προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Ύστερα, με τη χρήση ενός μονοδιάστατου μοντέλου οριακού στρώματος η ομάδα βρήκε ότι η ρυθμιστική ικανότητα που προσφέρει ο ηλεκτρολύτης στο τοπικό pH του οριακού στρώματος επηρεάζει την ροή του  $\text{CO}_2$  προς το ηλεκτρόδιο. Εξάλλου σε βασικές συνθήκες επικρατούν τα  $\text{HCO}_3^-$  και τα  $\text{CO}_3^{2-}$  τα οποία δεν είναι αντιδρώντα της αναγωγής του  $\text{CO}_2$ , άρα το τοπικό pH πρέπει να παραμείνει σε παρόμοια επίπεδα με το pH του κυρίου όγκου του διαλύματος. Η αύξηση του pH που παρατηρείται στο  $\text{KHCO}_3$  είναι πιο ομαλή από ότι στο  $\text{KCl}$  μάλιστα. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του ανιόντος σε διαλύματα  $\text{KHCO}_3$  είτε χρησιμοποιώντας ακόμα πιο ισχυρά ρυθμιστικά διαλύματα όπως φωσφορικά ζεύγη, το τοπικό pH παρουσιάζει ακόμα μικρότερη αύξηση σε σχέση με του κύριου όγκου. [17]

Σε ηλεκτρόδια Au φαίνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{HCO}_3^-$  στον ηλεκτρολύτη (0,1M) η HER καταστέλλεται με την αύξηση της μείωσης της αλκαλικότητας του τοπικού pH ενώ για ηλεκτρολύτες μεγαλύτερης συγκέντρωσης (0,5M) η HER ενισχύεται με την μείωση της αλκαλικότητας κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χρήσης ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου για να απομακρύνονται τα  $\text{OH}^-$ . [18]

Γενικότερα, η Θερμοδυναμική ευνοεί την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  σε χαμηλότερα pH αφού σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst μειώνεται και το απαιτούμενο δυναμικό. [19] Σε όξινες συνθήκες όμως δε παύει να δρα ανταγωνιστικά και η HER. Ο Gao και οι συνεργάτες του παρατήρησαν την αύξηση της FE προς CO πάνω σε ηλεκτρόδιο Pd σε χαμηλά pH από 1-4.2 σε αντίθεση με την Pt. Η αύξηση της εκλεκτικότητας προς CO με το pH οφείλεται στην καταστολή της HER η οποία εξακριβώνεται από θετικές μετατοπίσεις των κορυφών οξειδαναγωγής του  $\text{H}_2$  σε βολταμογραφήματα που λήφθηκαν από τους ερευνητές. Η υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης των  $\text{H}^+$  στο καταλύτη και οι μικρότερες ενέργειες σύνδεσης των ενδιάμεσων με μορφή  $[\text{M}]-\text{CO}$  πάνω στο καταλύτη πιθανώς εξηγούν αυτή τη προτίμηση προς το CO. [20]

Σε ηλεκτρόδια Cu έχει παρατηρηθεί προτίμηση προς το μεθάνιο σε χαμηλά pH και προς μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες σε υψηλότερα. Η πρωτονίωση του ενδιάμεσου για την

παραγωγή μεθανίου προφανώς ευνοείται σε μεγάλη συγκέντρωση  $H^+$  ενώ τα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας προϊόντα προκύπτουν από διμερισμούς κυρίως σε αλκαλικά pH.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης είναι πολλοί σε συνδυασμό με το (τοπικό ή μη) pH. Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι η αύξηση του pH σε αλκαλικά διαλύματα ευνοεί την αναγωγή του  $CO_2$  έναντι της HER αλλά σε πολύ αλκαλικά pH (>10) ευνοείται ο σχηματισμός  $CO_3^{2-}$  εις βάρος του διαλυμένου  $CO_2(aq)$ . Η χρήση λοιπόν GDE που ευνοούν την μεταφορά μάζας του  $CO_2$  στο τριπλό σημείο επιτρέπει στο  $CO_2$  να παραμείνει περισσότερο χρόνο διαλυμένο στα πολύ αλκαλικά διαλύματα. [19]

## 5.2 ΑΝΙΟΝΤΙΚΕΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Τόσο το μέγεθος των ανιόντων όσο και των κατιόντων του ηλεκτρολύτη επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της αναγωγής του  $CO_2$ . Τα φαινόμενα αυτά έχουν παρατηρηθεί σε ηλεκτρόδια Cu και Ag. Αυξανόμενης της ακτίνας Stokes των ενυδατωμένων κατιόντων φαίνεται ότι τα μεγαλύτερα κατιόντα αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Πιθανώς τα κατιόντα που πλησιάζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια να σταθεροποιούν ενδιάμεσα διμερή όπως το  $O=C-C'-OH$  (Με «'» συμβολίζονται οι δεσμοί πρόσδεσης στον καταλύτη). [16]

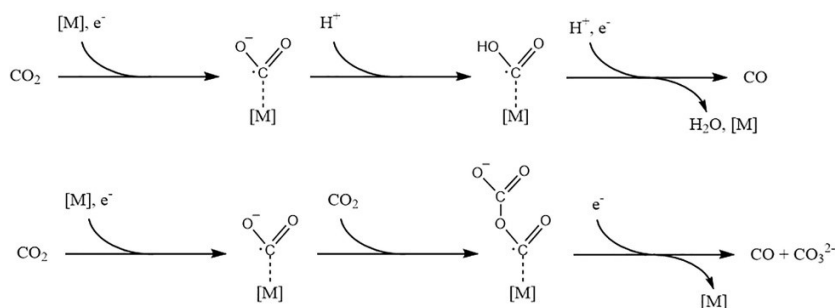
Ο Wang και η ομάδα του [8] αναφέρουν ότι ενυδατωμένα  $K^+$  μπορούν να σταθεροποιήσουν τα ενδιάμεσα  $'COOH$  και  $'CO$  πάνω στην επιφάνεια καταλυτών όπως ο Au. Επιπλέον, τα κατιόντα των μεγαλύτερων αλκαλιμετάλλων όπως το K, Rb, Cs σε διάλυμα 0.1 M  $KHCO_3$  μπορούν στο οριακό στρώμα γύρω από το καταλύτη να υδρολυθούν και να παρέχουν ρυθμιστική ικανότητα κρατώντας το pH του οριακού στρώματος κοντά στο pH του κυρίου όγκου. Έτσι, το  $CO_2$  παραμένει διαλυμένο στο οριακό στρώμα με μοριακή μορφή στην ίδια περίπτωση συγκέντρωση με το κύριο όγκο.

Τα ανιόντα επίσης επηρεάζουν την αναγωγή του  $CO_2$ . Τα ανιόντα των αλογόνων όπως το  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  επιδρούν στην εκλεκτικότητα πάνω σε ηλεκτρόδια Cu. Ο Varela και οι συνεργάτες του προσθέτοντας KCl, KBr, KI σε διάλυμα 0.1 M  $KHCO_3$  παρατήρησαν μείωση της εκλεκτικότητας προς  $CH_4$  για τα  $Cl^-$  και τα  $Br^-$  ενώ για το  $I^-$  παρατηρήθηκε αύξηση της. Στα πειράματα του Huang και της ομάδας του σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα αμιγώς των παραπάνω ανιόντων ξανασημειώθηκε η αύξηση της εκλεκτικότητας προς αιθυλένιο κατά την χρήση του KI. [16]

### 5.3 ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Κατά τη χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών όπως το ACN, το DMF και η μεθανόλη αυξάνεται η διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$ , αναστέλλεται η HER και παρατηρούνται διαφορετικά προϊόντα από ότι στους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Ένα ακόμη ζήτημα που ανακύπτει κατά την χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών είναι η προέλευση του C των προϊόντων της αναγωγής καθώς πλέον και οι ηλεκτρολύτες γίνεται να συνεισφέρουν άνθρακες σε αυτά. Η χρήση του  $^{13}\text{C}$  ως ιχνηθέτη του εισαγόμενου στο σύστημα  $\text{CO}_2$  είναι η πιο συχνή μέθοδος για να ανιχνευθεί η προέλευση των προϊόντων. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι στους μη υδατικούς ηλεκτρολύτες γενικά απαιτείται μεγαλύτερη υπέρταση για την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  σε σχέση με τους υδατικούς γιατί τα βήματα της αντίδρασης αναγωγής βασίζονται στο σχηματισμό της ρίζας  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ . [16, 19]

Η παρουσία του νερού ως ίχνος στους μη υδατικούς ηλεκτρολύτες επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων της αναγωγής του  $\text{CO}_2$ . Ενδεικτικά, η παραμικρή παρουσία  $\text{H}_2\text{O}$  στο ACN μετακινεί τη κατανομή των προϊόντων από το CO προς το φορμικό οξύ σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις ενώ για  $<1.3 \text{ mM}$  ευνοείται το οξαλικό οξύ. Αυτό συμβαίνει γιατί λόγω της ύπαρξης πρωτονίων από το νερό, πρωτονιώνεται το διμερές των ριζών  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  και προκύπτει οξαλικό ή φορμικό οξύ αντί να διαχωριστεί το διμερές σε CO και  $\text{CO}_3^{2-}$ , όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4. Μηχανισμοί Αναγωγής του  $\text{CO}_2$  προς CO πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα σε υδατικούς και μη υδατικούς ηλεκτρολύτες. [19]

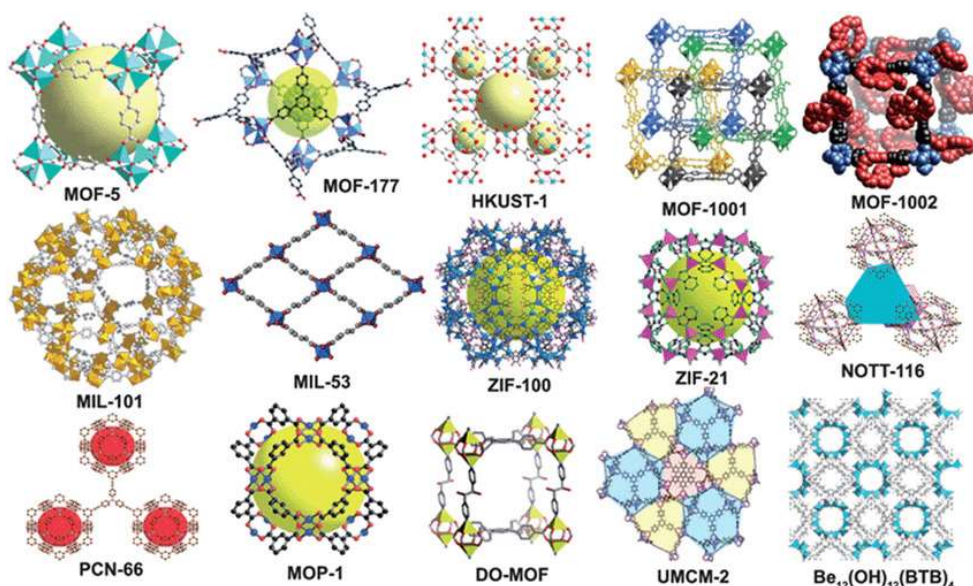
Κατιοντικές επιδράσεις στην αναγωγή του  $\text{CO}_2$  παρουσιάζονται και σε μη υδατικούς ηλεκτρολύτες. Στην μεθανόλη χρησιμοποιούνται τα κατιόντα των αλκαλιμετάλλων αλλά στους απρωτικούς διαλύτες δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα. Τα κατιόντα που επιλέγονται είναι εκείνα των ILs όπως τα κατιόντα του  $\text{R}_4\text{N}^+$  και τα  $\text{Li}^+$ . Τα ιόντα του  $\text{R}_4\text{N}^+$  έχει βρεθεί ότι σχηματίζουν μια προστατευτική στοιβάδα γύρω από το ηλεκτρόδιο και μπορούν να προστατεύσουν την επιφάνεια του από τα υδρογονοκατιόντα. Τα μικρότερα ιόντα όπως το  $\text{Li}^+$ , το  $\text{Na}^+$ , το  $\text{K}^+$  λόγω της μικρής τους ενυδατωμένης στοιβάδας δεν απορροφώνται στην

επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα ιόντα των IIs τα οποία απορροφώνται και πιθανώς σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα είδη της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Με άλλα λόγια τα μικρά κατιόντα εξασφαλίζουν ένα υδρόφιλο περιβάλλον στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενώ τα μεγάλα υδρόφοβο, προσφιλές για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. [16, 19]

## 6 ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

### 6.1 MOFs

Τα MOFs είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη υλικά που σχηματίζονται από δεσμούς σύνταξης, ένα είδος ομοιοπολικού δεσμού όπου οι συμμετέχοντες ουσίες στο δεσμό μοιράζονται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σθένους, ανάμεσα σε ένα μεταλλικό κατιόν ενός στοιχείου μετάβασης και έναν οργανικό συνδέτη. Οι συνδέτες ενώνουν μεταξύ τους τα μεταλλοκατιόντα ή τις μοριακές συστάδες των SBUs και σχηματίζουν επαναλαμβανόμενα τρισδιάστατα δίκτυα στο χώρο. [21-24] Σημαντικές ιδιότητες των MOFs είναι το πορώδες δίκτυο τους με πόρους συνήθως μικρότερους των 100 nm [25] το μέγεθος των οποίων είναι ελεγχόμενο και η ευχέρεια της χημικής τροποποίησης των κατασκευαστικών τους μονάδων.

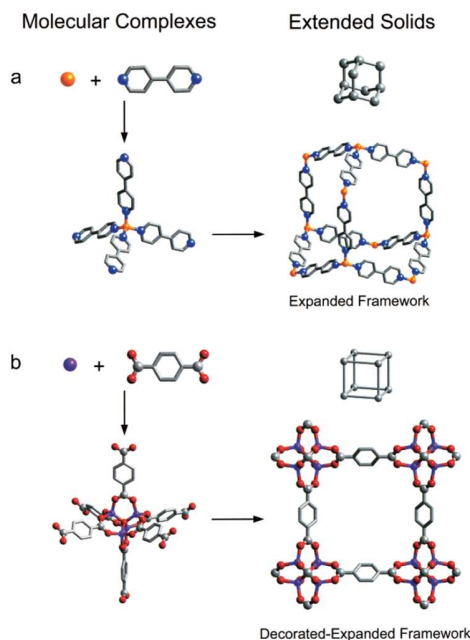


Εικόνα 5. Διάφορες δομές MOFs [26]



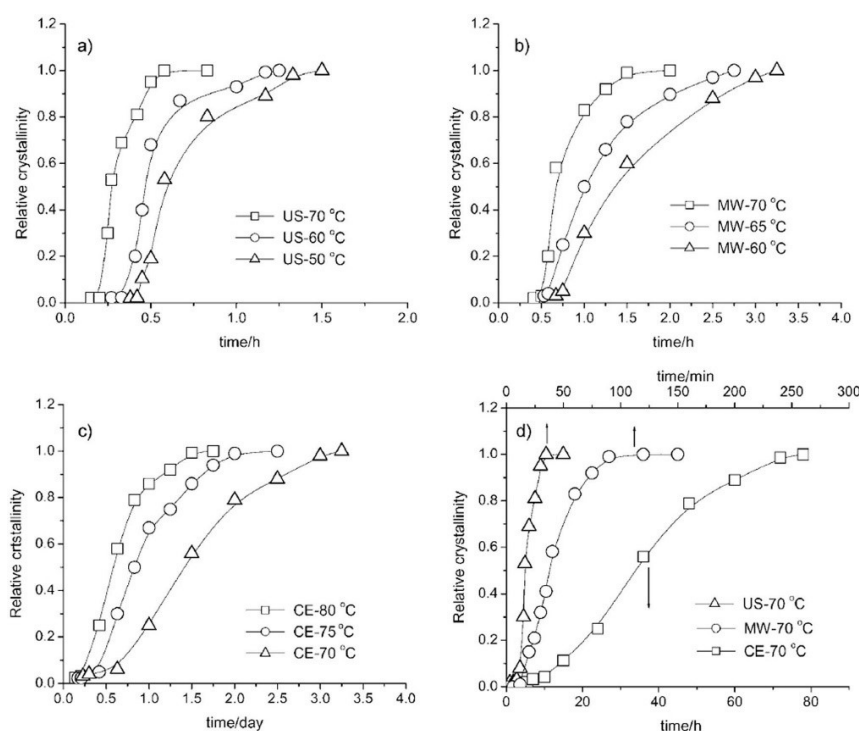
Συνήθεις συνδέτες στα MOFs είναι πυριδινικοί πολυδοντικοί συνδέτες είτε πολυδοντικοί καρβοξυλικοί συνδέτες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη κατασκευή δικτύων MOFs έχει το γεγονός ότι η περιοδικότητα στη δομή τους μπορεί να αναλυθεί σε απλούστερες δομικές μονάδες, τα SBUs τα οποία αποτελούν μοριακά συμπλέγματα η συστάδες των μεταλλοκατιόντων σε συναρμογή με πολυδοντικούς συνδέτες. Στα μεταλλοκαρβοξυλικά δίκτυα, τα SBUs είναι πολυδοντικά καρβοξομεταλλικά συμπλέγματα και παρέχουν μεγαλύτερη ακαμψία στο σκελετό του πλέγματος από ότι τα SBUs των πυριδινικών δικτύων καθώς οι πολυδοντικοί συνδέτες τους αιχμαλωτίζουν το μεταλλοκατιόν σε μία θέση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6, στο μεταλλοκαρβοξυλικό δίκτυο στις κορυφές του πλέγματος παρουσιάζονται σταθερές συστάδες M-O-C και όχι εκτεθειμένα μεταλλοκατιόντα.

Λόγω της αφθονίας των SBUs και του γεγονότος ότι η ομάδα M-O-C αποτελεί και επέκταση σε άλλα SBUs, η γεωμετρία των τελικών οργανομεταλλικών δικτύων οφείλεται σε αυτά τα δομικά συμπλέγματα. Είναι γεγονός ότι ο κάθε μονοϋποκατεστημένος συνδέτης μπορεί να αντικατασταθεί από δι ή τρι υποκατεστημένο δίνοντας ένα πολύπλοκο οργανικό δίκτυο. Παρόλα αυτά, τα SBUs δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη συνολική γεωμετρία του δικτύου. Με τη χρήση των SBUs οι επιστήμονες μπορούν να επιτύχουν το βέλτιστο πορώδες. [24]



Εικόνα 6. Το εύκαμπτο πυριδινικό πλέγμα που χρησιμοποιεί ένα διδοντικό πυρριδινικό συνδέτη σε σύγκριση με το άκαμπτο καρβοξυλικό πλέγμα που χρησιμοποιεί 1,4-δικαρβόξυλο-βενζόλιο (BDC)

Τα MOFs μπορούν να παρασκευαστούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης. Συνήθως τα MOFs παρασκευάζονται είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε με διαλυτοθερμικές μεθόδους όπως σε θερμαινόμενο αυτόκλειστο δοχείο για μέρες ή για πολλές ώρες. Για καλύτερο έλεγχο της μορφολογίας και γρηγορότερη κρυστάλλωση των προϊόντων, τα μικροκύματα (MW) έχουν προταθεί και αυτά σαν εναλλακτικός τρόπος σύνθεσης. Η ηλεκτροχημική σύνθεση αποτελεί άλλη μια μέθοδο σύνθεσης όπου μεταλλοκατιόντα από μια θυσιαζόμενη άνοδο προσφέρονται προς αντίδραση με τους διαλυμένους οργανικούς συνδέτες των MOFs στον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να μην χρησιμοποιηθεί καθόλου υγρή φάση με την μηχανοχημεία όπου τα αντιδρώντα αλέθονται πρακτικά μεταξύ τους σε σφαιρόμυλο. Τέλος, έδαφος κερδίζει και η ηχοχημική σύνθεση με γρηγορότερους ρυθμούς κρυστάλλωσης και χρόνους αντίδρασης από τις συμβατικές διαλυτοθερμικές μεθόδους και τα μικροκύματα. [27, 28] Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μέθοδος της παλμικής ηλεκτροχημικής αναγωγής μεταλλοκατιόντων για την παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων όπως ο Ag, το Pd και το Ni, κραμάτων και ημιαγωγών. Σε αυτή τη μέθοδο το ηχόδιο παίζει το ρόλο τόσο καθόδου όσο και παραγωγέα υπερήχων. [29]

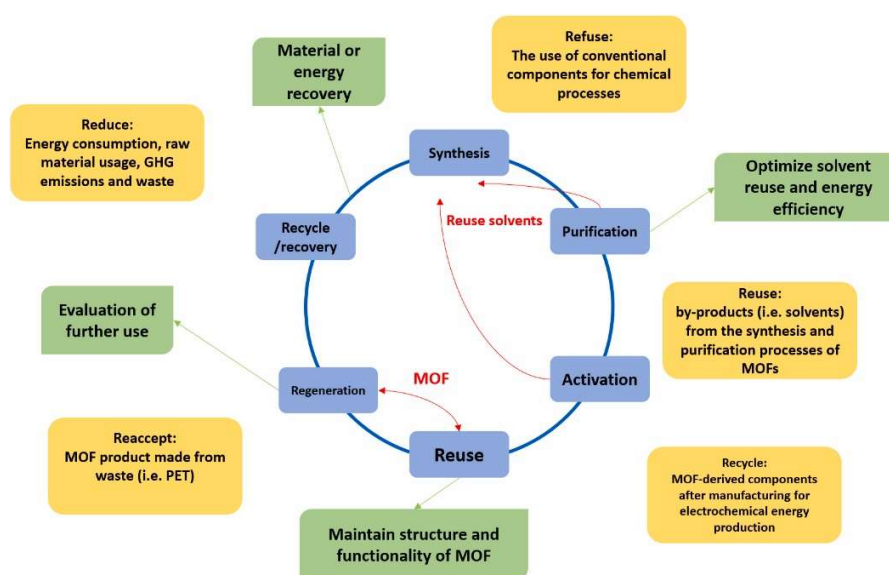


Εικόνα 7. Γρηγορότεροι ρυθμοί κρυστάλλωσης για το MOF MIL-53 (Fe) με τη θερμοκρασία α) σε υπερήχους β) σε μικροκύματα γ) με απλή θέρμανση με ηλεκτρική αντίσταση και δ) Σύγκριση στους 70 °C των ρυθμών κρυστάλλωσης με τις τρεις παραπάνω μεθόδους σύνθεσης [30]

Τα MOFs ή αλλιώς πορώδεις πολυμερή σύνταξης (PCPs) έχουν χρησιμοποιηθεί για διάφορες εφαρμογές σε πολλούς τομείς όπως ο διαχωρισμός αερίων και η απορρόφηση τους, η αποθήκευση υδρογόνου και μεθανίου, η ετερογενής κατάλυση και λιγότερο δημοφιλείς τομείς όπως χημικοί ιχνηθέτες και η μεταφορά φαρμάκων. Όλα αυτά οφείλονται στην πορώδη δομή τους, την υψηλή ειδική επιφάνεια, τη περιοδικότητα και τη τροποποιησιμότητα της δομής τους και τη μεγάλη ποικιλία των μεταλλικών κέντρων και των οργανικών συνδετών. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η υπερλέπτυνση των νανοστρωμάτων MOFs για καταλυτικές εφαρμογές λόγω του πολύ λεπτού τους πάχους που τους επιτρέπει την απρόσκοπτη μεταφορά μάζας και καλή ηλεκτρονική μεταφορά.

Σε βιομηχανικές διεργασίες τα MOFs μπορούν να συμβάλλουν τόσο στην απομάκρυνση αερίων όσο και υδάτινων ρύπων οπότε γίνεται κατανοητή και η περιβαλλοντική τους σημασία. Τα MOFs μάλιστα μπορούν να εγγραφούν και σε μια λογική κυκλικής οικονομίας μέσω της αντικατάστασης των συμβατικών ουσιών της βιομηχανίας, της χρησιμοποίησης πράσινων

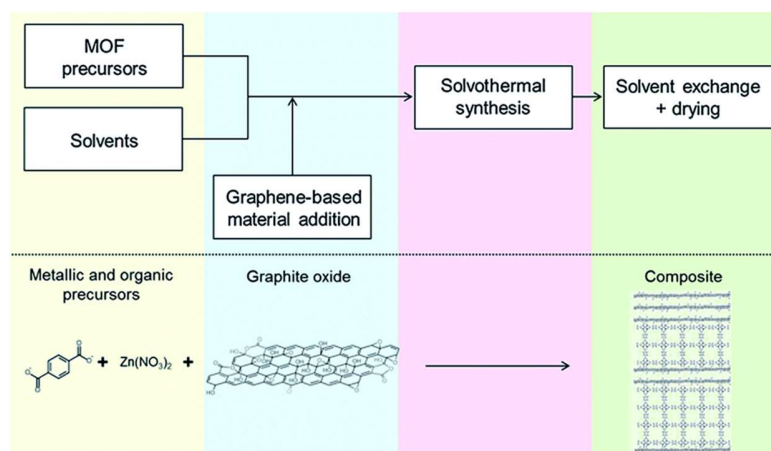
μεθόδων σύνθεσης όπως για παράδειγμα οι υπέρηχοι, της επαναχρησιμοποίησης των διαλυτών σύνθεσης τους και της παραγωγής τους ακόμα και από απορρίμματα όπως το PET. [31] Επιπλέον, παρόλο που οι πρώτες γενιές MOFs θεωρούνται ασταθείς στο νερό, πολλά νέα MOFs έχουν ξεκινήσει να σχεδιάζονται για εφαρμογές όπως η ψύξη οικιακών χώρων και η συλλογή ακόμα και νερού από την ατμόσφαιρα με εύκολη εκρόφηση όσον αφορά την ενέργεια. [32-34]



Εικόνα 8. Τα MOFs στην λογική της κυκλικής οικονομίας.

Τα MOFs παρουσιάζουν γενικά αστάθεια όταν εκτεθούν σε περιβάλλον υγρασίας όσον αφορά τις ιδιότητες τους. Η ειδική επιφάνεια και η απορροφητική τους ικανότητα μειώνονται δραματικά σε τέτοιο περιβάλλον. Επίσης, οι στενοί τους πόροι εμποδίζουν τη διάχυση αερίων μέσα στους πόρους τους. [21] Η δομική σταθερότητα του MOF στους υδατικούς ηλεκτρολύτες είναι αμφισβητήσιμη. Ανάλογα με τις ηλεκτροχημικές συνθήκες που εφαρμόζονται στο σύστημα μπορεί το MOF να λαμβάνει διαφορετικές μορφές πέρα από την αρχική του. Ωστόσο, αυτό δεν μειώνει το ρόλο τους ως πρόδρομες ενώσεις των ενεργών καταλυτικών τους μορφών. Οι ερευνητές Zheng, W. και Lee, L.Y.S. [10] βασιζόμενοι σε φασματοσκοπικά δεδομένα ότι σε καμία περίπτωση το ZIF-67, ένα MOF αποτελούμενο από  $\text{Co}^{2+}$  και ιμιδαζολικά ανιόντα, δεν αποτελεί σταθερό ηλεκτροκαταλύτη σε υδατικούς ηλεκτρολύτες λόγω του μετασχηματισμού του σε  $\text{Co}(\text{OH})_2$  μετά από πολλαπλούς κύκλους βολταμετρίας.

Για να ενισχυθεί η χημική σταθερότητα, η αγωγιμότητα των MOFs, οι οπτικές, μηχανικές και μαγνητικές τους ιδιότητες, νέα υβριδικά υλικά που συνδυάζουν τις ιδιότητες των MOFs και διάφορων άλλων υλικών όπως νανοσωματίδια, κβαντικές τελείες, πολυμερή, ένζυμα, POMs και νανοδομές άνθρακα συμβάλλουν στη χρήση των MOFs σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, η κατάλυση, ο ρόλος τους ως χημικοί ανιχνευτές και ως φορείς φαρμακευτικών ουσιών. [35, 36]



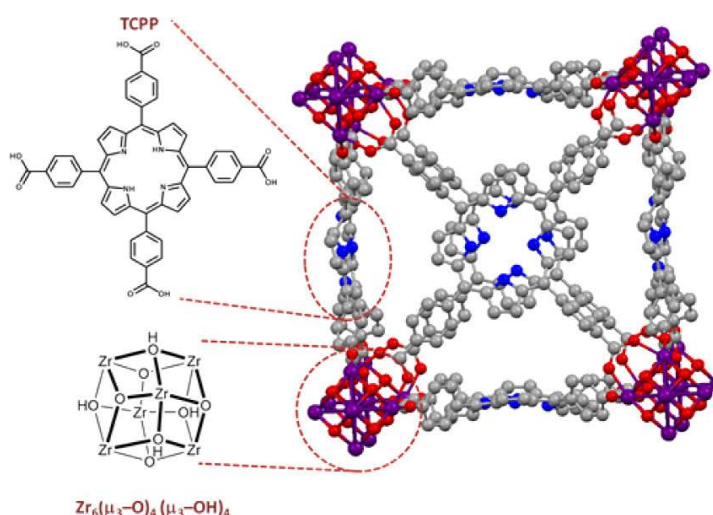
Εικόνα 9. Συνδυασμός MOF με γραφενικές δομές και Παρασκευή νέων υβριδικών υλικών [36]

Άλλες πιο ειδικές εφαρμογές των MOFs είναι ως παράγοντες αντίθεσης σε μαγνητικές τομογραφίες λόγω του υψηλού τους μεταλλικού περιεχομένου. Η υπολογιστική τομογραφία (CT) είναι μια άλλη μέθοδος βιοαπεικόνισης όπου MOFs με υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα και ικανότητα εξασθένησης Ακτίνων Χ, χρησιμοποιώντας SBUs με υψηλό ατομικό αριθμό. Ένα MOF, το UiO-66 αν αντικατασταθούν τα μεταλλικά του κέντρα Zr με ραδιοisότοπα  $^{89}\text{Zr}$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό στην τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων (PET). Τα MOFs μπορούν να περιέχουν επίσης λειτουργικές ομάδες με φωτοθεραπευτικές και ραδιοθεραπευτικές ιδιότητες για την ευεργετική τους δράση πάνω σε ιστούς. [34]

Τα MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης εκτενώς στο πεδίο της αποθήκευσης ενέργειας. Λόγω της γεωμετρίας τους, του πορώδους, της τροποποιησιμότητας των οργανικών συνδετών τους και της δυνατότητας συνδυασμού τους με ανθρακικά υλικά τα οποία ενισχύουν τη συνολική τους αγωγιμότητα, φαίνεται ότι κερδίζουν έδαφος ως καινοτόμα υλικά που χρησιμοποιούνται

στις πορώδεις καθόδους των μπαταριών Li για να φιλοξενήσουν το S ή το Se που υπάρχει σε αυτές είτε στις μπαταρίες μετάλλου-ιόντος Li όπου επιτρέπουν την μεταφορά των ιόντων Li προς και από την κάθοδο. [37, 38] Επιπλέον, σημαντικό ρόλο μπορούν να παίξουν τα MOFs και στις μπαταρίες μετάλλου-αέρα ως κάθοδοι με υψηλό πορώδες φιλοξενώντας τον εισερχόμενο αέρα. Η πρόκληση εδώ έγκειται στο γεγονός της εύρεσης ενός διλειειτουργικού καταλύτη της αναγωγής του οξυγόνου στην αποφόρτιση και της παραγωγής του στην φόρτιση της μπαταρίας. [39, 40] Τα MOFs μπορούν να συνδυαστούν με οξείδια μετάλλων μετάβασης, με σουλφίδια και φωσφίδια τους και να αποτελέσουν υλικό για το πορώδες ηλεκτρόδιο των υπερπυκνωτών. [41, 42]

Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος των MOFs ως ηλεκτροκαταλύτες στην Αντίδραση αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Τελευταία, οι έρευνες δείχνουν ότι τα MOFs με πορφυρινικά linkers παρουσιάζουν μεγάλη πυκνότητα μεταλλικών κέντρων και καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα στις εφαρμογές αυτής της αντίδρασης. Ο Hod και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι με ηλεκτροφορητική απόθεση μπορούν να αποτεθούν σε ηλεκτροδιακή επιφάνεια ετερογενείς ηλεκτροκαταλύτες με βάση το σύμπλεγμα Fe-TCPP το οποίο αποδείχθηκε ηλεκτροχημικά ενεργό προς το σχηματισμό μίγματος CO/H<sub>2</sub>. Τα πορφυρινικά linkers λειτουργούν ως διάλυοι του καταλυτικού ρεύματος για να βοηθήσουν την αντίδραση να λάβει χώρα μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και να αποφευχθεί ο σχηματισμός παραπροϊόντων εκεί. [43, 44]



Εικόνα 10. Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του MOF-525 (Fe) με τους πορφυρινικούς συνδέτες του και τους κόμβους Zr. Το μήκος των συνδετών βοηθάει το καταλυτικό ρεύμα να φτάνει μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. [43]

Άλλα σημαντικά μεταλλικά κέντρα για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> είναι ο Cu, ο Zn και το Co. Το 2012 ο Hirogami και οι συνάδελφοι του παρασκεύασαν ένα MOF με την ανάμειξη διαλύματος EtoH με ρουβειανικό οξύ (διθειοξαμίδιο) και υδατικού διαλύματος CuSO<sub>4</sub> που παρουσίασε μεγάλη εκλεκτικότητα προς το HCOOH >98% για δυναμικά -1.2, -1.4, -1.6V (vs SHE) σε 0.5 M KHCO<sub>3</sub> ή περίπου έναντι RHE -0.578, -0.778, -0.978V. Ο Han και η ομάδα του ανέδειξαν την ικανότητα του Zn-BTC σε IIs να ανάγει με εκπληκτική εκλεκτικότητα το CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub> και πως ανάλογα με την μορφολογία των MOFs και το ανιόν του II που θα επιλεγεί ως ηλεκτρολύτης επηρεάζεται η πυκνότητα ρεύματος και η FE προς το CH<sub>4</sub>. Επιπλέον έχουν χρησιμοποιηθεί και ευγενή μέταλλα για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> όπως πυριδινικοί linkers με Re ως καταλυτικό κέντρο με FE 93% ± 5% (-1.6V vs NHE) και μέταλλα σαν το Ag το οποίο μπορεί να αποτεθεί από διάλυμα AgNO<sub>3</sub> με υδροθερμική μέθοδο σε στρώμα ZIF-7 και να επιδείξει 80.6% FE (-1.2 V vs RHE). [22, 45-47]

### 6.1.1 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ MOFs

Το ενδιαφέρον της ερευνητικής δραστηριότητας στο τομέα της ηλεκτροκατάλυσης δεν περιορίζεται μόνο στα pristine MOFs αλλά και σε παράγωγα υλικά από MOFs τα οποία παράγονται από πρόδρομα MOFs με θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω της κατεργασίας, οι οργανικοί linkers αποδομούνται και δημιουργούν υψηλό πορώδες στο ανθρακικό πλέγμα και τελικά είτε ως μεταλλικά νανοσωματίδια ή οξείδια μετάλλων είτε ως μονοατομικά κέντρα, τα μεταλλικά κέντρα των πρόδρομων MOFs ενσωματώνονται συνήθως σε *in-situ* σχηματιζόμενα ανθρακικά και γραφιτικά υλικά. Τα ενσωματωμένα πλέον μεταλλικά κέντρα χαρίζουν στο υλικό νέες ηλεκτρικές ιδιότητες, υψηλή πυκνότητα καταλυτικών κέντρων και αυξημένη μεταφορά μάζας.

Ο Jiang και η ομάδα του πρότειναν μια συνθετική μέθοδο για την παρασκευή μονοατομικών καταλυτών της αναγωγής του CO<sub>2</sub> με βάση πορφυρινικά MOFs. Οι μονοατομικοί καταλύτες (M-NC) ήταν εμφυτευμένοι μέσα σε πορώδες άνθρακα μετά από πυρόλυση των πρόδρομων πορφυρινικών MOFs. Το Ni αποδείχτηκε ο καλύτερος μονοατομικός καταλύτης επιδεικνύοντας 96.8% FE (-0.8V vs RHE) σε 0.5 M KHCO<sub>3</sub> με κορεσμό σε CO<sub>2</sub> κατά 30%. Μάλιστα, ανεξάρτητα του κορεσμού κατά 15 ή 30% με CO<sub>2</sub> που αποτελούν τυπικές συστάσεις βιομηχανικών τροφοδοσιών, το Ni-NC συνέχισε να δείχνει μεγάλη εκλεκτικότητα προς CO. [12, 44, 48]

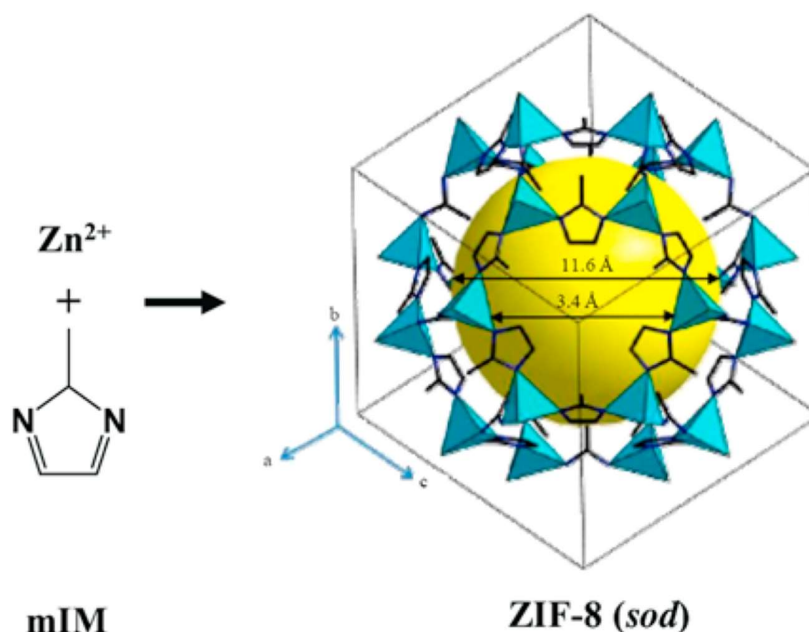
Ο Chao και η ομάδα του πυρόλυσαν πρόδρομα MOFs με Zn και Fe ως μεταλλικά κέντρα και τα παράγωγα νανοσωματίδια άνθρακα παρουσίασαν εξαιρετική FE ίση με 98% για την αναγωγή του CO<sub>2</sub> και με την χρήση μιας επίστρωσης πυριτίας πριν την πυρόλυση βελτιώθηκε το πορώδες και η μερική πυκνότητα ρεύματος του CO. Άρα, φαίνεται το μεσοπορώδες και το μακροπορώδες των πυρολυμένων υλικών να επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης . [49]

Άλλη τεχνική παρασκευής παράγωγων υλικών από MOFs είναι η ηλεκτροχημική τους αποδόμηση σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Ο Kim και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι αποδομώντας το MOF-74 (Cu) σε νανοσωματίδια Cu σε απομονωμένες συστάδες επιτυγχάνοντας έτσι υψηλή εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub> με FE > 50 %. [50]

### 6.1.2 ZIF-MOFs

Τα ZIF αποτελούν μια υποοικογένεια των MOFs με τοπολογία παρόμοια με αυτή των αργιλοπυριτικών ζεολίθων. Η βασική δομική μονάδα των ZIFs είναι ένα τετράεδρο στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το μεταλλικό ιόν και στις τέσσερις κορυφές του τετραέδρου τοποθετούνται τα άζωτα των ιμιδαζολικών δακτυλίων σε αντιστοιχία με τους ζεολίθους όπου το Si βρίσκεται στο κέντρο και στις κορυφές τα οξυγόνα.. Ο δεσμός M-Im-M παρουσιάζει γωνία 145° όπως στους αργιλοπυριτικούς ζεολίθους. Ως μεταλλικό κέντρο επιλέγονται στοιχεία μετάβασης όπως το Co και ο Zn. Το ZIF-8 του οποίου ο linker είναι η 2-μεθυλιμιδαζόλη και μεταλλικό κέντρο ο Zn παρουσιάζει τοπολογία σοδαλίτη με ενεργή διάμετρο 3,4 Å και πλάτος πόρου 11,6 Å, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.

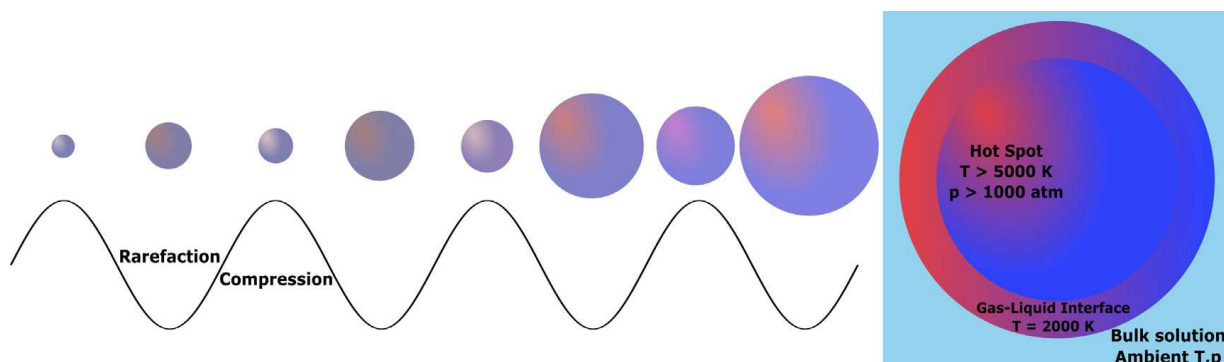




Εικόνα 11. 3D Απεικόνιση του ZIF-8 σε μοναδιαία κυψελίδα με κρυσταλλικό προσανατολισμό [1 1 1] όπου με μπλε απεικονίζονται τα  $Zn^{2+}$  και με τις μαύρες γραμμές τα μόρια 2-Mim [51]

Τα ZIF συνήθως παρασκευάζονται με διαλυτοθερμικές μεθόδους μέσα σε οργανικούς διαλύτες. Ο Yaghi και οι συνεργάτες του ήταν οι πρωτοπόροι στην παρασκευή 12 τύπων ZIF σε οργανικούς διαλύτες όπως το DMF και το NMP. Άλλος πολυχρησιμοποιημένος διαλύτης στην παρασκευή των ZIF είναι η μεθανόλη. Ο Chen και οι συνεργάτες του το 2006 παρασκεύασαν για πρώτη φορά ZIF-8 σε μεθανόλη χρησιμοποιώντας διάλυμα 2-Mim και απορρίπτοντας το σε υδατικό διάλυμα  $NH_3$  που περιείχε  $Zn(OH)_2$ . Πρόσφατα στη βιβλιογραφία η σύνθεση σε υδατικούς διαλύτες έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος λόγω της επικινδυνότητας, του κόστους και των περιβαλλοντικών περιορισμών που συνεπάγεται η χρήση οργανικών διαλυτών. Η παρασκευή ZIF σε υδατικά μέσα έχει γίνει σε αναλογίες  $Zn^{2+} : 2-Mim$  μεγαλύτερες της στοιχειομετρικά απαιτούμενης 1:2.

Άλλη καινοτόμα μέθοδος για την παρασκευή των ZIF είναι η ηχοχημική σύνθεση η οποία προωθεί γρηγορότερα την πυρήνωση των ZIF. Η σύνθεση επιταχύνεται χάρη στο φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης όπου εξαιρετικά μεγάλοι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης παρατηρούνται τοπικά σε σημεία του διαλύματος λόγω της συνεχούς δημιουργίας και κατάρρευσης των φυσαλίδων. Ωστόσο, το φαινόμενο δεν είναι ακόμα αρκετά κατανοητό αν και έχει βρεθεί ότι η θερμοκρασία του αερίου μέσα στη σπηλαιώδη κοιλότητα φθάνει τους 5200 K και του ρευστού από γύρω της τους 1900 K. [28, 52-54]



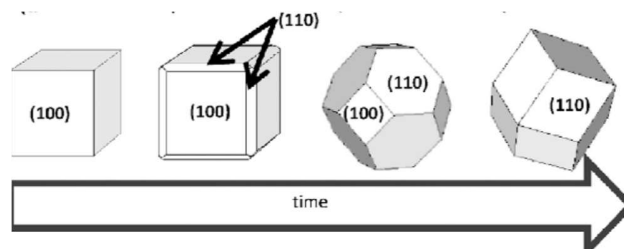
Εικόνα 12. Το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης

Τα ZIF-8 έχουν παρασκευαστεί και με αρκετά ευφάνταστες μεθόδους όπως η ανάπτυξη τους πάνω σε υποστρώματα μετάλλων. Τα μεταλλικά υποστρώματα αρχικά κατεργάζονται με οξειδωτικά διαλύματα και παράγονται νανοΐνες  $Zn(OH)_2$  και ύστερα με τη βοήθεια των υπερήχων τα κατιόντα των υδροξειδίων διαχέονται προς τον κύριο όγκο του διαλύματος και αντιδρούν με τους οργανικούς συνδέτες. Έτσι, σχηματίζονται ZIF-8 πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. [55] Μια άλλη ενδιαφέρουσα τεχνική είναι εκείνη της αντίστροφης μικροδιασποράς όπου τα ZIF-8 σχηματίζονται στους νανοαντιδραστήρες των μυκηλίων του νερού μέσα στην μη πολική φάση. [56]

### 6.1.3 Η ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ZIF-8

Ανάλογα με τη στοιχειομετρική αναλογία  $Zn^{2+}$ : 2-Mim, το ανιόν του άλατος Zn και το χρόνο αντίδρασης η μορφολογία των ZIF μεταβάλλεται σημαντικά στο απιονισμένο νερό. Από φυλλοειδή δισδιάστατη δομή σε αναλογίες  $Zn^{2+}$ : 2-Mim των 10, τα ZIF μπορούν, στη μετασταθή κατάσταση της αναλογίας των 20, να πάρουν πεταλοειδή μορφή για το νιτρικό ανιόν και άλλες σφαιροειδείς δομές για τα αλογονίδια. Η θερμοδυναμική μορφή των ZIF-8 είναι εκείνη του περικεκομμένου ρομβοειδούς δωδεκάεδρου η οποία φαίνεται να επιτυγχάνεται ανεξάρτητα από το ανιόν του άλατος Zn σε αναλογίες  $Zn^{2+}$ : 2-Mim μεγαλύτερες των 35. Αυτή η δομή έχει εκτεθειμένα 12 (0 1 1) κρυσταλλικά επίπεδα τα οποία έχουν και τη μικρότερη επιφανειακή ενέργεια. Τέλος, στα 5 min της σύνθεσης τους από εικόνες SEM φαίνεται ότι παρουσιάζουν σφαιρικό σχήμα με ανώμαλες επιφάνειες και σιγά σιγά στη 1 h αρχίζουν να προβάλλουν εξαγωνικές έδρες στους κρυστάλλους. Στις 4 h οι κρύσταλλοι εμφανίζουν λείες επιφάνειες και στις 16 h παίρνουν οι κρύσταλλοι στο διάλυμα το θερμοδυναμικά προτιμώμενο σχήμα του

δωδεκαέδρου σε μορφή πολλών μικρών κρυσταλλιτών λόγω του φαινομένου της ωρίμανσης Ostwald. [51, 57]



Εικόνα 13. Προοδευτική Μεταβολή του σχήματος του ZIF-8 με τον χρόνο από κυβική δομή προς ρομβοειδή δωδεκαεδρική σε υδατικό διάλυμα. [51]

Η Chizallet και ο Bats [58] χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT, ανακάλυψαν πληθώρα διαφορετικών ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των ZIF-8. Ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ο  $Zn^{2+}$  μπορεί να βρεθεί συντεταγμένος με 1 έως 4 μεθυλιμιδαζολικούς συνδέτες και οι υπόλοιπες θέσεις καλύπτονται από την απορρόφηση  $H_2O$  και  $CO_2$ . Σε πρώτο στάδιο η διάσταση του νερού μπορεί να υδροξυλιώσει τις ανένταχτες θέσεις του  $Zn^{2+}$  και ύστερα το  $CO_2$  να αντιδράσει με το  $OH^-$  δίνοντας μονοδοντικά ή διδοντικά διττανθρακικά ανιόντα όπως το  $HCO_3^-$ . Επίσης, τα N των ιμιδαζολικών δακτυλίων που δεν συνδέονται με το μεταλλοκατίον μπορεί να είναι είτε βάσεις είτε οξέα κατά Lewis εάν είναι προτονιωμένα. Ο Sassone και η ομάδα του [59] συμφωνούν με αυτό το συμπέρασμα και πιστεύουν ότι ο ιμιδαζολικός δακτύλιος είναι υπεύθυνος για την αναγωγή του  $CO_2$  ενώ οι υδροξυλιωμένες θέσεις ένταξης του Zn είναι υπεύθυνες για την παραγωγή του  $HCOO^-$ . Άρα ανάλογα με τις ατέλειες στο δίκτυο του ZIF-8 καταλύονται και διαφορετικά προϊόντα από το  $CO_2$ .

#### 6.1.4 ΤΑ ZIFS ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ $CO_2$

Ο Jiang και οι συνεργάτες του [60] συνέκριναν τις καταλυτικές ιδιότητες διάφορων ZIF με ιμιδαζολικούς linkers και το ZIF-67 το οποίο έχει παρόμοια δομή με το ZIF-8 απλά το μεταλλικό του κέντρο είναι το Co. Στο ίδιο εύρος δυναμικών το ZIF-67 παρουσιάζει πολλή μικρότερη καταλυτική ενεργότητα προς την αντίδραση αναγωγής του  $CO_2$ . Το πιο καταλυτικά ενεργό ZIF

ως προς την εκλεκτικότητα προς τη παραγωγή CO είναι το ZIF-8 το οποίο παρουσιάζει 81 % FE στα -1,1 V (vs RHE) σε διάλυμα 0,25 M  $K_2SO_4$  και 6,9 mA/cm<sup>2</sup> μερική πυκνότητα ρεύματος ως προς το CO από τα τέσσερα υπό εξέταση ZIFs. Προφανώς σε ψηλότερες υπερτάσεις η αντίδραση της αναγωγής θα επιταχύνεται περαιτέρω αλλά χωρίς αυτό να συνεπάγεται αύξηση της εκλεκτικότητας προς CO. Ο Zhou και οι συνεργάτες του [61] έδειξαν ότι αλλάζοντας την αναλογία linker-Zn<sup>2+</sup> από 4:1 σε 8:1 και παρασκευάζοντας ZIF-8 με μέσο μέγεθος <80 nm, επιτυγχάνεται 91% FE σε υψηλή υπερτάση -1,8V (vs RHE) σε διάλυμα 0,5 M  $KHCO_3$ .

Ο Wang και η ομάδα του ερευνώντας την καταλυτική δράση των ZIF-8 στην αναγωγή του CO<sub>2</sub> κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ανιόν του άλατος από το οποίο προέρχονται τα ZIFs παίζει ρόλο στην εκλεκτικότητα προς το CO. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα έδωσε το  $SO_4^{2-}$  επιδεικνύοντας εκλεκτικότητα 60% προς CO στα -1,8V (vs SCE) ή στα -1,143V (vs RHE) και αρκετά καλή ηλεκτροδιακή σταθερότητα 4 h. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι και ο ηλεκτρολύτης παίζει σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα με το NaCl 0,5 M να δείχνει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς CO από τα  $NaHCO_3$  και τα  $NaClO_4$ . Οι ερευνητές αποδίδουν την καλύτερη συμπεριφορά του NaCl στο μικρό μέγεθος του ανιόντος το οποίο επιτρέπει την μεγαλύτερη κινητικότητα του στο πλέγμα του ZIF-8 όταν χρειάζεται ισοστάθμιση φορτίων κατά την οξειδοαναγωγή του Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>+</sup>. [62]

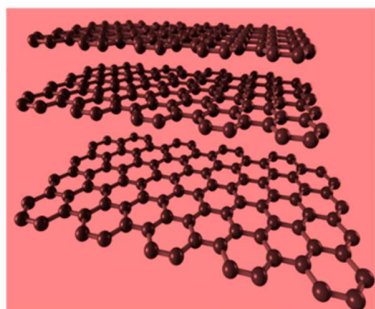
Στην προσπάθεια αναζήτησης νέων καταλυτών για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>, η χρήση των ZIF ως βάση για τον σχεδιασμό και τη σύνθεση νέων Παράγωγων υλικών κερδίζει έδαφος στην ερευνητική κοινότητα. Ο Wang και η ομάδα του σχεδίασαν ατομικά διεσπαρμένους καταλύτες Co με διαφορετικό αριθμό σύνταξης και μελέτησαν τις καταλυτικές τους ιδιότητες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Αποκαλύφθηκε ότι η καταλυτική ικανότητα των Co-N<sub>x</sub> αυξάνεται αν ο αριθμός σύνταξης πέσει από 4 σε 2. Το Co-N<sub>2</sub> εμφάνισε υψηλή πυκνότητα ρεύματος στα -0.63V (vs RHE) ίση με 11.8 mA/cm<sup>2</sup> και στα -0.68V εμφάνισε το μέγιστο της FE, 95%.

Ο Guo και οι συνεργάτες του σκέφτηκαν να πυρολύσουν το ZIF-8 μαζί με την βοήθεια CNTs για να παρασκευάσουν ένα Παράγωγο υλικό με μεσοπόρους και ενισχυμένη ηλεκτρονική μεταφορά. Σε δυναμικό -0.86V (vs RHE) σε 0.1 M  $NaHCO_3$ , το πυρολυμένο σύνθετο ZIF/CNTs/FA επέδειξε 100 % εκλεκτικότητα και 7.7 mA/cm<sup>2</sup> πυκνότητα ρεύματος προς CO. Επίσης, η πυρόλυση διμεταλλικού ZIF με λόγο Zn<sup>2+</sup>: Fe 30:1 οδήγησε σε ένα νέο υλικό με εξίσου υψηλή FE (=97%) σε ακόμα χαμηλότερες υπερτάσεις. Επιπλέον από μετρήσεις XPS αποκαλύφθηκε ότι η

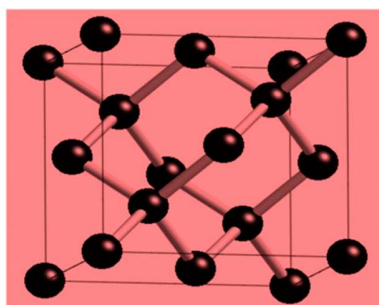
ενεργότητα αυτού του νέου υλικού οφείλεται στο υψηλό ποσοστό πυριδινικών αζώτων και δεσμών Fe-N<sub>x</sub>. [63, 64]

## 6.2 ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ MOFs ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

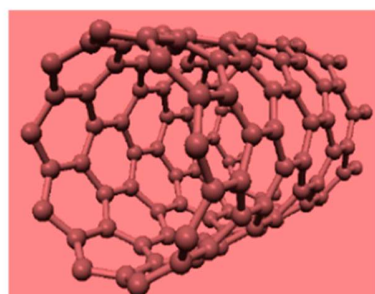
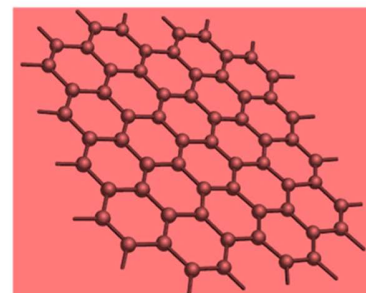
**Graphite**



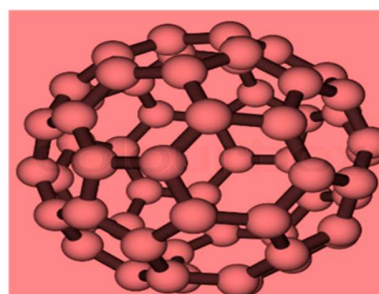
**Diamond**



**Graphene**



**Carbon nanotube**



**Fullerene**

*Εικόνα 14. Αλλοτροπικές Δομές του Άνθρακα σε Ατομικό Επίπεδο . [65]*

### 6.2.1 ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)

Ο άνθρακας παρουσιάζει πολλές αλλοτροπικές μορφές με διαφορετικές μικροϋφές και βαθμούς γραφίτωσης, διαστατικότητα από 1 έως 3 διαστάσεις και διαφορετικές μορφολογίες όπως ίνα, ύφασμα, σκόνη και αφρό. Οι πιο σημαντικοί υποψήφιοι για την παρασκευή σύνθετων με βάση τον άνθρακα είναι το γραφένιο και τα CNTs λόγω των ιδιοτήτων του γραφίτικού στρώματος. Η ανακάλυψη του γραφενίου οφείλεται στον Konstantin Novoselov και

τον Andre Geim από το Πανεπιστήμιο του Manchester το 2004. [65, 66] Το γραφένιο είναι ένα μονοατομικό στρώμα εξαγωνικής κυψελοειδούς δομής όπου τα τροχιακά των ατόμων C παρουσιάζουν  $sp^2$  υβριδισμό. Η δομή του γραφενίου μπορεί να προκύψει από τη δομή του γραφίτη ο οποίος ουσιαστικά αποτελείται από πολλαπλά στρώματα γραφενίου τα οποία συνδέονται με δυνάμεις Wan Der Waals.

Η τεχνολογική επανάσταση του γραφενίου έχει καθυστερήσει λόγω των κοστοβόρων μεθόδων παραγωγής του. Το γραφένιο μπορεί να παρασκευαστεί είτε με καταστροφικές τεχνικές bottom-down είτε με top-bottom κατασκευαστικές τεχνικές. Οι bottom-down τεχνικές όπως η μηχανική αποφλοίωση, η αποφλοίωση του γραφενίου σε υγρή φάση, το ηλεκτρικό τόξο, η ηλεκτροχημική αποφλοίωση και το ξετύλιγμα των CNTs παράγουν ολιγοατομικά στρώματα γραφενίου ενώ οι top-bottom τεχνικές όπως η απόθεση ατμών (CVD), η επιταξιακή ανάπτυξη (ME), η σύνθεση σε αέρια φάση χωρίς υπόστρωμα, η μέθοδος μοτίβου και η οργανική σύνθεση ξεκινούν την παραγωγή του γραφενίου από τα άτομα των πρόδρομων ενώσεων. [66]

Μια άλλη γραφενική δομή είναι το GO το οποίο είναι υδατοδιαλυτό. Το GO είναι παράγωγο του γραφενίου και περιέχει πληθώρα οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Στο κύριο γραφενικό επίπεδο κυριαρχούν οι καρβοξυλικές και εποξειδικές ομάδες ενώ στα άκρα του επιπέδου βρίθουν οι κετονομάδες, οι αλδεϋδομάδες και οι καρβοξυλομάδες. Το GO δύναται να αναχθεί ξανά ως ένα βαθμό σε γραφένιο.

Η διάκριση μεταξύ γραφενίου και γραφίτη μπορεί να γίνει μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Στα φάσματα αυτής της τεχνικής είναι χαρακτηριστική η διαφορά της έντασης της πρώτης υπερτόνου της D κορυφής (2D) όταν πρόκειται για γραφενικό ή γραφιτικό υλικό. Η κορυφή αυτή βρίσκεται γύρω στα  $2650 \text{ cm}^{-1}$ . [65]

Για την παρασκευή υψηλής ποιότητας γραφενίου και των παραγώγων του, είναι απαραίτητη προϋπόθεση η ύπαρξη όσο το δυνατόν λιγότερων δομικών ατελειών και ακαθαρσιών αφού αυτές επηρεάζουν άμεσα τις οπτικές, θερμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του. Το γραφένιο εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια (μέχρι περίπου  $2630 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), μεγάλη ηλεκτρονική κινητικότητα (μέχρι  $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), θερμική αγωγιμότητα μέχρι  $5000 \text{ W/mK}$  και πολύ υψηλό μέτρο Young της τάξεως του  $1 \text{ TPa}$ . Επίσης, θεωρείται 200 φορές πιο ανθεκτικό υλικό από το ασάλι. [66] Οι αγωγίμες ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στα απεντοπισμένα π-

ηλεκτρόνια του γραφιτικού στρώματος σε αντίθεση με το διαμάντι όπου τα άτομα παρουσιάζουν  $sp^3$  υβριδισμό.

## 6.2.2 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima [67]. Τα CNTs μπορεί να είναι είτε μονοφλυϊκοί ή πολυφλυϊκοί κύλινδροι γραφενίου οι οποίοι κλείνουν στο ένα τους άκρο με μια ημισφαιρική δομή από πεντάγωνα. Οι νανοσωλήνες συνήθως είναι συστοιχισμένοι (bundled). Οι διάμετροι των μονοφλυϊκών CNTs φτάνουν τα 0.4-3 nm και των πολυφλυϊκών τα 100 nm.

Οι εκπληκτικές ιδιότητες των CNTs οφείλονται στο μεγάλο λόγο μήκους προς διαμέτρου. Οι νανοσωλήνες άγουν το ρεύμα (ημιαγώγιμη ή μεταλλική συμπεριφορά) και τη θερμότητα (1750-5800 W/mK) προς τη διεύθυνση του μήκους τους ενώ εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας 1-1.4 TPa και αντοχή σε εφελκυσμό 50 GPa. [68]

Οι κύριες μέθοδοι παρασκευής των CNTs είναι τρεις: η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου όπου δημιουργείται ένας σπινθήρας ανάμεσα σε δύο γραφιτικά ηλεκτρόδια όταν τα διαπερνά ηλεκτρικό ρεύμα, η εξάχνωση γραφιτικού στόχου με laser και τέλος η PECVD, δηλαδή η χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα που επιτρέπει την παραγωγή των νανοσωλήνων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες βελτιώνοντας τον προσανατολισμό των συστοιχιών τους και αποφεύγοντας την καταστροφή του υποστρώματος.

## 6.2.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ MOFs ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από τουλάχιστον δύο μέρη που απαρτίζουν το όλον και συγχρόνως το καθένα μέρος διατηρεί την ταυτότητά του. Γενικά, το συστατικό το οποίο βρίσκεται σε αφθονία ονομάζεται μήτρα και το άλλο συστατικό λειτουργικό είδος. Στη σύνθεση συνθέτων MOFs με νανοδομές άνθρακα είτε οι πρόδρομες ενώσεις του MOF και το ανθρακικό υπόστρωμα προαναμειγνύονται όλα μαζί σε έναν αντιδραστήρα (*in situ* μέθοδος) είτε γίνεται πρώτα ξεχωριστή παρασκευή του MOF και ύστερα ακολουθεί ανάμειξη με το ανθρακικό υπόστρωμα (*ex situ* μέθοδος). [35]

Οι καλές απορροφητικές ιδιότητες του πορώδους άνθρακα μπορούν να συνδυαστούν με την εισαγωγή MOFs στο πορώδες δίκτυο τους. Ο Qian D. και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν ένα

σύνθετο υλικό στο οποίο κρύσταλλοι  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  εισήχθησαν μέσα σε ιεραρχικά δομημένο μονόλιθο άνθρακα (HCM), μια μέσο/μακροπορώδης μορφή άνθρακα και παρατηρήθηκε αυξημένη ογκομετρική σύλληψη  $\text{CO}_2$ . [69]

Άλλος συνδυασμός νανοδομής άνθρακα με MOF, είναι η παρασκευή σύνθετων CNT@MOFs με την ανάμειξη διεσπαρμένων νανοσωλήνων σε Διάλυμα των πρόδρομων ενώσεων των MOF και ύστερα *in situ* ανάπτυξη των MOF πάνω στους νανοσωλήνες. Για την καλύτερη διαλυτοποίηση και πυρήνωση των MOF πάνω στους νανοσωλήνες συνήθως αυτοί τροποποιούνται χημικά με όξινα μέσα.

Η οξείδωση του γραφιτικού υποστρώματος σε οξείδιο του γραφίτη οδηγεί στην εισαγωγή οξυγονομάδων στο γραφενικό επίπεδο που αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μεταλλικά κέντρα των MOF. Ενδεικτικά, το MOF-5 και το GO σχηματίζουν μια δομή σαν sandwich στην οποία εναλλάσσονται επίπεδα γραφενίου και MOF-5. Η μορφολογία της δομής αυτής μπορεί να αλλάξει με την αύξηση της κατά βάρους περιεκτικότητας σε οξείδιο του γραφίτη. Ανάλογα με την περιεκτικότητα των συστατικών του σύνθετου βρέθηκε ότι επηρεάζεται το πορώδες, και η ειδική επιφάνεια. Άρα, η μεταβολή της σύστασης των σύνθετων επηρεάζει τις ιδιότητες τους και συνάμα να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες τις περισσότερες φορές δεν είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης. [35, 70]

Τα ZIF-8 σε συνδυασμό με νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στις μπαταρίες λιθίου για να απορροφήσουν τα πολυσουλφιδικά είδη που απαντώνται σε αυτές. Η κάθοδος με 75 % wt. φόρτωση με S έδωσε μετά από 500 κύκλους φόρτισης και αποφόρτισης ειδική χωρητικότητα 625 mAh/g με πυκνότητα ρεύματος 0,5 C (1 C = 1672 mAh/g για μπαταρίες Li-S). [37]

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα ZIF-8 σε συνδυασμό με τους πολυφλυϊκούς νανοσωλήνες στην αναγωγή του  $\text{CO}_2$ . Ο Sassone και η ομάδα του έδειξαν με DFT υπολογισμούς ότι το ευθύ μόριο του  $\text{CO}_2$  κάμπτεται από την προσέγγιση στον ιμιδαζολικό συνδέτη και σχηματίζεται ενά ζεύγος οξέως βάσης κατά Lewis. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως οι νανοσωλήνες ενισχύουν την ηλεκτρονική μεταφορά στον ιμιδαζολικό συνδέτη και το ιμιδαζόλιο είναι ο κύριος υπάιτιος για την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  προς CO ενώ σε υδατικό περιβάλλον αναμένεται στο πλέγμα του MOF το  $\text{Zn}^{2+}$  να είναι υποκατεστημένο με άλλα είδη όπως  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{OH}^-$  τα οποία οδηγούν προς το σχηματισμό του  $\text{HCOO}^-$ . Στην εργασία τους σε κελί συνεχούς ροής ανολύτη και



ηλεκτρολύτη, σε 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  το FE έφτασε τα 70.6 % και η πυκνότητα ρεύματος τα 13.4  $\text{mA/cm}^2$  στα -1.2 V (vs RHE). [59]

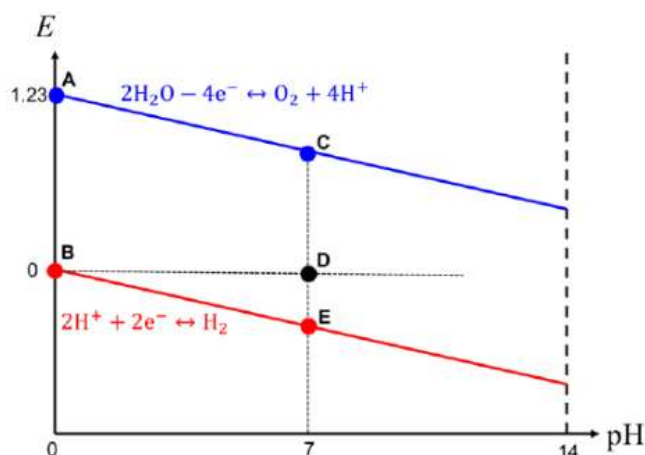
## 7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 7.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Η μετατροπή όλων των δυναμικών έγινε από αναφορά σε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl σε RHE του οποίου το δυναμικό εξαρτάται από το pH ως εξής :

$$E(\text{vs RHE}) = -0.059 * \text{pH} (\text{vs SHE}, 25^\circ\text{C})$$

Στη κατάλυση όταν γίνεται αναφορά σε ημιαντιδράσεις όπως αυτή του OER, συνηθίζεται το δυναμικό των ημιαντιδράσεων να εκφράζεται ως προς σημείο αναφοράς το μηδενικό δυναμικό του SHE (pH=0). Αν όμως οι ημιαντιδράσεις γραφούν με αναφορά την εξάρτηση από το pH του RHE, τότε το δυναμικό των ημιαντιδράσεων ως προς RHE θα είναι ανεξάρτητο από το pH που είναι και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται στην κατάλυση αυτό το μέγεθος. Στη παρακάτω εικόνα φαίνεται πιο καθαρά ως σημείο στο pH=0 το SHE (σημείο B) και ως γραμμική συνάρτηση με κλίση -0.059 το RHE (κόκκινη ευθεία) και το δυναμικό του OER ως προς SHE είναι το ευθύγραμμο τμήμα CD και με CE συμβολίζεται το δυναμικό του OER vs RHE:



Εικόνα 15. Pourbaix Διάγραμμα Δυναμικού-pH όπου με κόκκινο συμβολίζεται η εξάρτηση του δυναμικού της ημιαντίδρασης  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  και με μπλε η αντίδραση  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ . [71]

Η μεταβολή του εφαρμοζόμενου εκάστοτε δυναμικού προς RHE με το δυναμικό προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl δίνεται από το τύπο:

$$E(vs RHE) = E_{Ag/AgCl} + 0.059 * pH + E_{Ag/AgCl}^0$$

Το  $E_{Ag/AgCl}^0 = 0.1976V$  και με  $E_{Ag/AgCl}$  συμβολίζεται το δυναμικό εργασίας την εκάστοτε στιγμή προς το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.

## 7.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

### 7.2.1 ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Η Κυκλική Βολταμετρία (CV) και η Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV) αποτελούν δύο ηλεκτροχημικές τεχνικές με παρόμοιο θεωρητικό υπόβαθρο καθώς και οι δύο στηρίζονται στη σάρωση ενός εύρους δυναμικών από ποτενσιοστάτη σε ηλεκτροχημικό κελί. Εν συντομία, ο ποτενσιοστάτης είναι το όργανο υπεύθυνο για τη διατήρηση σταθερής διαφοράς δυναμικού μεταξύ του WE και του RE. Η βασική διαφορά ανάμεσα στις δύο τεχνικές είναι ότι στην LSV το δυναμικό του WE σαρώνεται από μια αρχική τιμή  $E_1$  μέχρι μια τελική τιμή  $E_2$  ενώ στην CV μας ενδιαφέρει και η αντίστροφη πορεία σάρωσης του δυναμικού. Η σάρωση του δυναμικού μπορεί να γίνει είτε με γραμμικό τρόπο είτε με βηματικό τρόπο όπως συνηθίζεται από τα ψηφιακά όργανα. Το διάγραμμα του προκύπτοντος ρεύματος  $I$  vs  $t$  αποκαλείται βολταμόγραμμα και η μορφή του εξαρτάται από την δραστικότητα των ηλεκτροχημικών ειδών και το ρυθμό σάρωσης (scan rate). Το scan rate εκφράζει απλά την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού και κυμαίνεται συνήθως σε τιμές 1-1000 mV/sec.

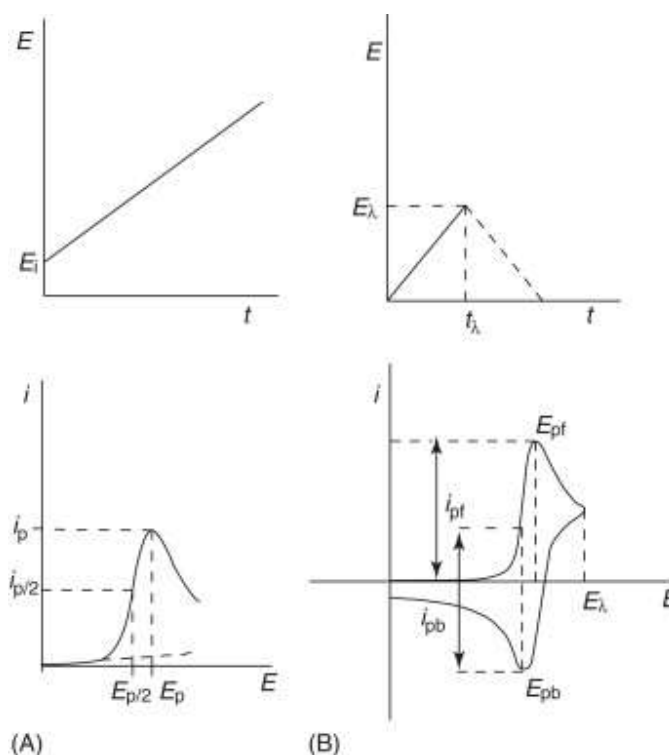
Πριν αρχίσει η γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου σε τεχνικές όπως η LSV, το κύκλωμα του ποτενσιοστάτη και των WE, RE, CE δεν διαρρέεται από ρεύμα, δεν λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές δράσεις και το σύστημα ηρεμεί. Μόλις αρχίσει η σάρωση του δυναμικού, ξεκινούν οι οξειδοαναγωγικές δράσεις και το σύστημα φεύγει από την χημική ισορροπία. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται και το ανοδικό ή καθοδικό ρεύμα επίσης. Όταν το δυναμικό σάρωσης φτάσει το  $E^0$  των ημιαντιδράσεων, τότε τα αναγώμενα και τα οξειδωμένα είδη θα έχουν ίδιες συγκεντρώσεις στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Το οξειδοαναγωγικό ρεύμα θα φτάσει σε ένα μέγιστο όταν όλα τα αναγώμενα ή οξειδωμένα (ανάλογα με το αν πρόκειται για ανοδική ή καθοδική σάρωση) θα έχουν καταναλωθεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και ο ρυθμός διάχυσης θα είναι μέγιστος λόγω της βαθμίδας  $dC/dt$  μεταξύ κυρίου όγκου και ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Μετά, λόγω της αύξησης του στρώματος διάχυσης προς τον κύριο όγκο του διαλύματος η βαθμίδα συγκέντρωσης μειώνεται και πέφτει το οξειδοαναγωγικό ρεύμα.

Αν η ηλεκτροχημική δράση είναι αναντίστρεπτη τότε μεταβάλλοντας το scan rate οι κορυφές μετατοπίζονται όλο και σε μεγαλύτερα δυναμικά. Αν είναι αντιστρεπτές, το ύψος των κορυφών αυξάνεται με το τετράγωνο του scan rate σύμφωνα με τον τύπο:

$$i_p = (2.69 * 10^5) * n^{\frac{3}{2}} * A * (D\nu)^{\frac{1}{2}} * C$$

με  $i_p$  το ρεύμα της κορυφής και  $n$  τα ηλεκτρόνια που ανταλλάσσει κάθε είδος στην ηλεκτροχημική επιφάνεια,  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  ο συντελεστής διάχυσης ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) και  $\nu$  ο scan rate ( $\text{mV/s}$ ) και  $C$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) η συγκέντρωση του χημικού είδους στο κύριο όγκο του διαλύματος.

Σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να γίνει αναντίστρεπτη και να παρατηρηθεί πτώση στο γραμμικό διάγραμμα του  $i_p$  vs  $\nu^2$ .



Εικόνα 16. Α) Διάγραμμα Ανοδικής Σάρωσης (LSV) και η Απόκριση της Πυκνότητας Ρεύματος ως προς το Δυναμικό στο Βολταμόγραμμα Β) Διάγραμμα Ανοδικής και Καθοδικής Σάρωσης (CV) και Βολταμόγραμμα Κυκλικής Βολταμετρίας. [72]

## 7.2.2 ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ

Στη χρονοαμπερομετρία το δυναμικό του WE εξαναγκάζεται σε παλμική μεταβολή από μία υπέρταση  $n1$  στην οποία δεν συμβαίνουν ηλεκτροδιακές δράσεις με αξιοσημείωτο ρυθμό σε μία τιμή  $n2$  στην οποία η ηλεκτροχημικές δράσεις περιορίζονται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας. Στην επιβολή της υπέρτασης  $n1$ , η συγκέντρωση των ηλεκτροχημικών ειδών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι ίδια με τον κύριο όγκο του διαλύματος. Όταν η υπέρταση αλλάξει στη τιμή  $n2$ , τότε όλα τα είδη στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια καταναλώνονται και δημιουργείται βαθμίδα συγκέντρωσης στο στρώμα διάχυσης. Το στρώμα διάχυσης με το χρόνο απομακρύνεται από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και η βαθμίδα συγκέντρωσης πέφτει. Με την εξίσωση Cottrell φαίνεται η πτώση του ρεύματος με το χρόνο :

$$i(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{t^{\frac{1}{2}}*\pi^{\frac{1}{2}}}$$

με  $D$  το συντελεστή διάχυσης,  $F$  την σταθερά του Faraday,  $A$  την ηλεκτροδιακή επιφάνεια,  $C$  την συγκέντρωση των ειδών στον κύριο όγκο του διαλύματος και  $t$  ο χρόνος. Με ολοκλήρωση του ρεύματος ως προς το χρόνο προκύπτει και το φορτίο της ηλεκτροχημικής δράσης που μεταφέρεται στην διάρκεια του πειράματος της χρονοαμπερομετρίας :

$$Q(t) = \left( \frac{2nFAD^{\frac{1}{2}}Ct^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right)$$

[73]

## 8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά τα σημαντικότερα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις της διπλωματικής εργασίας.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich, 98 %), 2-methylimidazole (Hmim) (Alfa Aesar, 97%), N,NDimethylformamide (DMF) (Chem-Lab,  $\geq 99.5$  %),  $CH_3OH$  (MeOH) (Chemlab, > 99.8%), MWCNTs (Hongwunematerial, 99%), Nafion (Quintech, 5% wt.),

## 8.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

Η σύνθεση των σύνθετων υλικών ZIF-8/CNTs πραγματοποιήθηκε με διαλύτωση των επιμέρους υλικών σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως η MeOH και το DMF σε θερμοκρασία 25 °C και ατμοσφαιρική πίεση. Σε κάθε δείγμα μερικά mg CNTs διαλυτώνονται σε 20 mL διαλύτη και ακολουθεί ανάδευση στο λουτρό για 30 min και ύστερα ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για άλλη 1 h. Ύστερα, τηρώντας στοιχειομετρική αναλογία 2-Mim : Zn<sup>2+</sup> 4:1, 6 mmol 2-Mim διαλυτοποιούνται για 0,5 h με ανάδευση στο Διάλυμα των CNTs. Μετά, ακολουθεί διαλυτοποίηση του Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> σε άλλα 20 mL MeOH και γίνεται ανάμειξη του Διαλύματος των CNTs και της 2-Mim με το Διάλυμα του Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Το μείγμα αναδεύεται για 5 min. Το δείγμα φυλάσσεται ολονυκτίως για να ολοκληρωθεί η αντίδραση σύνθεσης. Την επόμενη μέρα το δείγμα τοποθετείται για φυγοκέντρηση 6 φορές και έκπλυση με MeOH. Ακολουθεί ξήρανση στους 60 °C, ζύγιση και αποθήκευση του εκάστοτε δείγματος. Όλα τα εννέα δείγματα της παρούσας εργασίας ακολουθούν πιστά τον παραπάνω αλγόριθμο για ευκολία σύγκρισης των αποτελεσμάτων των ηλεκτροδίων στα ηλεκτροχημικά τεστ και λόγω της σημαντικής συμβολής που παίζει η σειρά των βημάτων στον σχηματισμό του σύνθετου υλικού. [74]

Πίνακας 1. Διαφοροποιήσεις στην επιλογή του είδους των MWCNTs και στην επιλογή του διαλύτη στην διαλυτοποίηση των CNTs και της 2-Mim ανάμεσα στα δείγματα

|      | MWCNTs | MWCNTs – HNO <sub>3</sub> | MWCNTs – CH <sub>3</sub> COOH | Χρήση MeOH για Διάλυση CNTs | Χρήση MeOH για Διάλυση 2-Mim | Χρήση DMF για Διάλυση CNTs |
|------|--------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| HK-1 |        | X                         |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-2 |        | X                         |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-3 | X      |                           |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-4 | X      |                           |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-5 | X      |                           |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-6 | X      |                           |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-7 | X      |                           |                               | X                           | X                            |                            |
| HK-8 |        | X                         |                               |                             |                              | X                          |
| HK-9 |        |                           | X                             |                             |                              | X                          |

Όπως δείχνει ο Πίνακας 1 τα δείγματα διαφέρουν μόνο ως προς την επιλογή τύπου CNTs (οξειδωμένοι ή μη) και την επιλογή του διαλύτη στο στάδιο της διαλυτοποίησης των νανοσωλήνων δηλαδή το αρχικό στάδιο της συνθετικής διαδικασίας. Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες με  $\text{HNO}_3$  κατεργάστηκαν με νιτρικό οξύ για 4 h σε αναβρασμό στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  με ψυκτήρα και οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες με ακετικό οξύ (20 % v/v) στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$  σε παρόμοια διάταξη.

Μετά την ζύγιση στο τέλος όλα τα δείγματα κονιορτοποιούνται σε μορφή μαυριδερούς κόνεως για να λάβουν την κατάλληλη κοκκομετρία για τις αναλύσεις XRD.

### 8.1.1 ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8

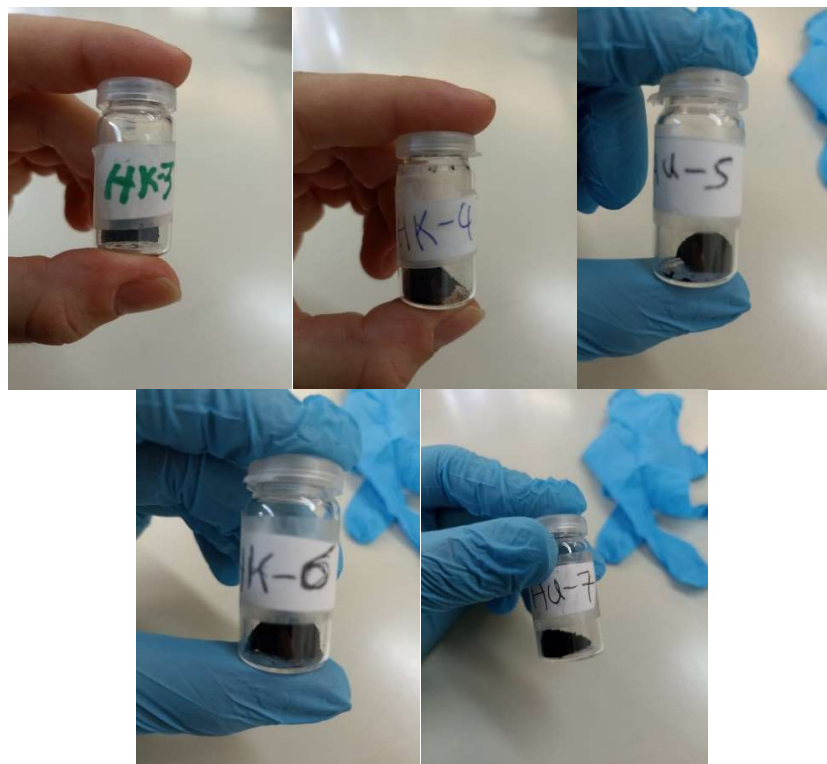
Τα δείγματα με το συμβολισμό HK#1 και HK#2 χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα για την κατασκευή του σύνθετου υλικού οξειδωμένους CNTs σε νιτρικό οξύ αλλά όπως όλα τα δείγματα ακολουθούν την γενική πειραματική πορεία. Το πρώτο δείγμα λόγω σφάλματος δεν αφέθηκε σε ολονυκτία ηρεμία και δεν υπήρξε αρκετό χρονικό διάστημα για τον σχηματισμό δεσμού ανάμεσα στα CNTs και τα linkers. Το δεύτερο δείγμα παρουσίασε ιδιόμορφα οπτικά αποτελέσματα καθώς το τελικό διάλυμα μετά και την προσθήκη του άλατος του  $\text{Zn}^{2+}$  δεν εμφάνισε το συνηθισμένο μαυριδερό χρώμα αλλά άσπρο και η τελική σκόνη μετά την ξήρανση παρουσίασε γκρίζο χρώμα. Όλα τα μετέπειτα υλικά και το HK#1 εμφάνισαν μαύρο χρώμα κόνεως όπως φαίνεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17. Δείγματα HK#1 και HK#2 μετά την ξήρανση και την κονιοποίηση τους

### 8.1.2 ΑΜΙΓΓΕΙΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8

Τα δείγματα ΗΚ#3-7 παρουσιάζουν την ίδια εμφάνιση ως μαυριδερή σκόνη και διαφέρουν σε αύξουσα φόρτωση με ποσότητα CNTs. Το δείγμα ΗΚ#3 συντέθηκε χωρίς τη χρήση SDS, παράγοντα για την διασπορά των CNTs στον διαλύτη τους. Τα υπόλοιπα χρησιμοποιούν ποσότητα θειικού δωδεκυλονατρίου (SDS) 0.1 g. Οι ερευνητές χρησιμοποιούν χρόνια επιφανειοδραστικές ουσίες όπως το δωδεκυλονάτριο και η πολύ-βινυλοπυρολιδόνη (PVP) για την καλύτερη διασπορά των CNTs σε υδατικούς διαλύτες αφού η εκπλυσή τους είναι εύκολη. Οι αποδόσεις σε ζυγιζόμενη μάζα μετρήθηκαν αντίστοιχα για τα ΗΚ#3-7 : 0.1094 g, 0.0856 g, 0.4577 g, 0.1192 g και 0.1169 g. [75]



Εικόνα 18. Δείγματα ΗΚ#3-7

### 8.1.3 ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΩΝ ZIF-8 ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΕ DMF

Τα δείγματα ΗΚ#8 και ΗΚ#9 παρασκευάστηκαν με τη χρήση 5 mg αντίστοιχα οξειδωμένων νανοσωλήνων με  $\text{HNO}_3$  και  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ως υπόστρωμα. Η γενική πειραματική πορεία ακολουθήθηκε με μόνη παρέκκλιση την αρχική διασπορά των οξειδωμένων νανοσωλήνων σε 20 mL DMF για να ελεγχθεί αν στα δείγματα ΗΚ#1 και ΗΚ#2 δεν σχηματίστηκαν ZIF-8 λόγω της επίδρασης του διαλύτη στην διασπορά των νανοσωλήνων. Η απόδοση τους σε τελικό βάρος είναι 30 mg και 5.4 mg αντίστοιχα.

Ο Kim και οι συνεργάτες του [76] με μετρήσεις φασματοσκοπίας και οπτική παρατήρηση βρήκαν ότι το οξείδιο του γραφενίου και οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες επιδεικνύουν μεγαλύτερη σταθερότητα της διασποράς τους σε απρωτικούς οργανικούς διαλύτες σαν το DMF σε σχέση με τους πολικούς πρωτικούς όπως η MeOH. Επιπλέον, το GO υλικό με παρόμοια οξειδωμένη γραφενική επιφάνεια σαν τους οξειδωμένους νανοσωλήνες παρουσιάζει κακή σταθερότητα και αυτό στη MeOH ενώ διαλύεται ευκολότερα σε διαλύτες όπως το DMF, το διμεθυλοσουλφίδιο και το τετραϋδροφουράνιο. [77]

## 8.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Η εναπόθεση των υλικών γίνεται πάνω σε ειδικό πορώδες υπόστρωμα, το carbon paper (Sigracet GDL-10AA) που προσφέρει τη στήριξη του ηλεκτροκαταλύτη, καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και μεταφέρει το αέριο  $\text{CO}_2$  προς το εναποθεμισμένο καταλύτη. Για την εναπόθεση του, ζυγίζονται 5 mg συνθέτου και διαλύονται σε 500  $\mu\text{L}$  ισοπροπανόλης και ύστερα προστίθενται άλλα 50  $\mu\text{L}$  διαλύματος Nafion (5 % wt, Quintech). Το μείγμα τοποθετείται για ανάδευση σε λουτρό για λίγη ώρα. Η επιθυμητή αναλογία συνθέτου προς επιφάνεια υποστρώματος είναι 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Τα ηλεκτρόδια στεγνώνουν προσωρινά στον ατμοσφαιρικό αέρα και ύστερα τοποθετούνται στο φούρνο ολονυκτίως.





Εικόνα 19. Ηλεκτρόδια Carbon Paper με εναπόθεση του σύνθετου ZIF-8/CNT πάνω τους

### 8.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ



Εικόνα 20. Χρωματογράφος GC-436 της BRUKER

Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιείται για την λήψη των δειγμάτων προϊόντων κάθε δεκάλεπτο από τη διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι το μοντέλο GC-436 της BRUKER μαζί με το συνοδευόμενο λογισμικό ελέγχου CompassCDS. Ο χρωματογράφος αναγνωρίζει τα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής του CO<sub>2</sub> μέσω του Ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD). Αρχικά πριν ξεκινήσουν τα ηλεκτροχημικά πειράματα είναι απαραίτητο να ενεργοποιηθεί το φέρον αέριο του χρωματογράφου, το He που είναι και η ουσία αναφοράς ως προς την οποία ανιχνεύονται τα υπόλοιπα αέρια προϊόντα της αναγωγής του CO<sub>2</sub>. Ύστερα, επιλέγεται η μέθοδος από το CompassCDS και αρχίζει να ετοιμάζεται η ηλεκτροχημική διάταξη.

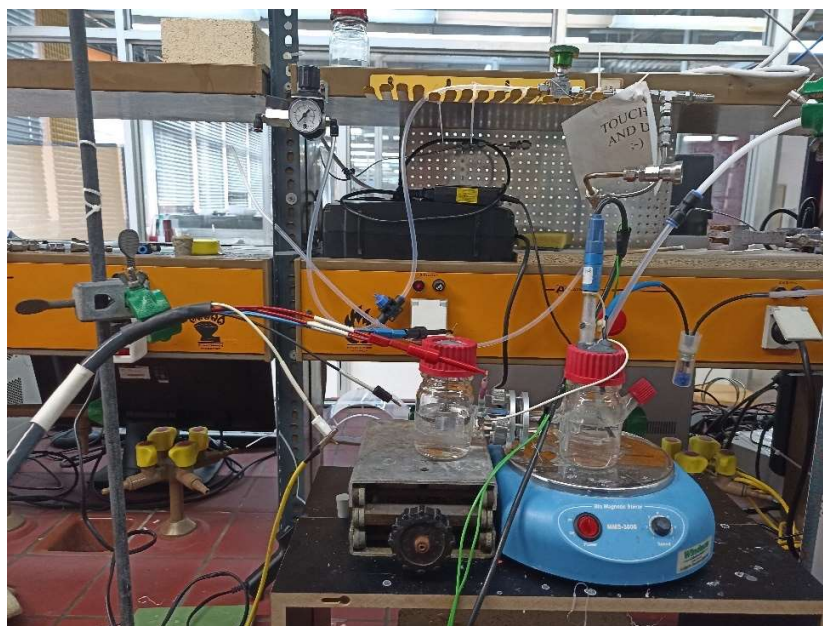
Η διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού ακολουθεί το συνηθισμένο Η-τύπο για batch διατάξεις. Δύο ξεχωριστά γυάλινα δοχεία πληρώνονται με ηλεκτρολύτη 80 mL NaHCO<sub>3</sub> 0.5 M ο οποίος παρασκευάζεται επιτόπου. Τα δοχεία συγκοινωνούν μέσω γυάλινων σωληνοειδών αποφύσεων και στο σημείο επαφής τους στερεώνεται με σφιγκτήρα η πολυμερική μεμβράνη Nafion. Το σύστημα πρέπει να σφραγιστεί επαρκώς για τυχόν αποφυγή αέριων διαρροών. Στο δεξί δοχείο το mesh πλατίνας αποτελεί την άνοδο του κελιού και στο αριστερό δοχείο στερεώνονται το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και το ακροφύσιο από την φιάλη του CO<sub>2</sub> (Εικόνα 21). Όλα τα ηλεκτρόδια συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη και όλες οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έγιναν στο ποτενσιοστάτη Biologic SP-150 με την βοήθεια του λογισμικού EC-LAB της εταιρείας Biologic σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στις καθοδικές σαρώσεις το δυναμικό καταγράφεται κάθε 5 mV/sec και το ρεύμα στις αμπερομετρίες κάθε 0,1 sec.



Εικόνα 21. Έλεγχος της Παροχής των Αερίων. Το CO<sub>2</sub> ρέει κατευθείαν μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Όταν η θερμοκρασία του φούρνου του οργάνου φτάσει τους 150 °C τότε επιλέγεται ροή CO<sub>2</sub> ίση με περίπου 20 ml/min. Με εμβάπτιση της σωλήνωσης που εξέρχεται από το ηλεκτροχημικό κελί προς τον αεριοχρωματογράφο σε νερό, ελέγχεται αν όντως δημιουργούνται φυσαλίδες και υπάρχει ροή αερίου.

Κάθε δεκάλεπτο θα γίνεται πνευματική ένεση όσων προϊόντων παραλήφθηκαν σε αυτό το διάστημα από το ηλεκτροχημικό κελί. Πέρα από το επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης, το CO, οι πιο σημαντικές κορυφές σε ύψος στα χρωματογραφήματα ανήκουν στο CO<sub>2</sub> που δεν αντέδρασε, στο O<sub>2</sub> και στο N<sub>2</sub> του ατμοσφαιρικού αέρα.



Εικόνα 22. Ηλεκτροχημικό Κελί όπου διεξάγεται η Αντίδραση Αναγωγής του  $CO_2$

## 9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν εννιά δείγματα σύνθετων υλικών CNTs/ZIF-8. Τα δείγματα ταυτοποιούνται με την ανάλυση των κορυφών των γραφημάτων XRD. Οι ηλεκτροχημικές επιδόσεις των σύνθετων υλικών αξιολογούνται με βάση τις ηλεκτροχημικές τεχνικές της Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης και της Χρονοαμπερομετρίας. Η κύρια παράμετρος που αναδεικνύει την αποτελεσματικότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος που εξετάζεται είναι το FE.

### 9.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΗΚ#1-2 ΚΑΙ XRD ΤΟΥ ZIF-8 ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Όλα τα παρακάτω περιθλασιγράμματα XRD λήφθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου Bruker D8 Advance (Cu Kα  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) στα 40 kV και με βήμα σάρωσης  $0.02^\circ$ .

Τα δείγματα ΗΚ#1 και ΗΚ#2 παρουσιάζουν κρυσταλλικά περιθλασιγράμματα αλλά δεν δίνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των συνθέτων CNTs@ZIF-8 όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία και όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες Εικόνα 24 Εικόνα 25. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ZIF-8 των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (011), (002),

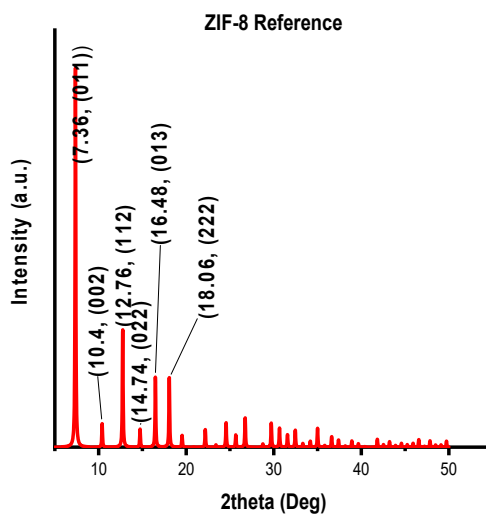
(112), (022), (013), (222) όπως απεικονίζονται και στην Εικόνα 23 απουσιάζουν από τα γραφήματα και εμφανίζεται πληθώρα άλλων κορυφών στο ΗΚ#2. Επίσης είναι άξιο αναφοράς ότι στις 23 ° δεν εμφανίζεται πλατό που σύμφωνα με τον Aghuian και τους συνεργάτες του αντιστοιχεί σε περίθλαση στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) των CNTs. Μάλιστα, η συγκεκριμένη κορυφή πλαταίνει όσο διατάσσονται παράλληλα οι CNTs. Εξάλλου οι περισσότερες έρευνες συγκλίνουν στο γεγονός ότι οι νανοσωλήνες δεν επηρεάζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη των ZIF-8 πάνω τους. [74, 78, 79]

Στο Πίνακα 1, φαίνεται ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους κρυσταλλίτη του δείγματος ZIF-8 που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για να συγκριθούν τα υπόλοιπα δείγματα ΗΚ#3-7 και το δείγμα ΗΚ#ZIF που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Η Εξίσωση Scherrer είναι η εξής :

$$D = \frac{b * \lambda}{FWHM * \cos(\theta)}$$

Όπου D το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  το μήκος κύματος των ακτίνων XRD, b σταθερά ίση με 0.9, FWHM το πλάτος της κορυφής στο μέσο του ύψους της και  $\theta$  η γωνία σε ° του κέντρου  $\chi_c$  της κορυφής. Όλες οι κορυφές στα παρακάτω διαγράμματα έχουν ολοκληρωθεί με τη βοήθεια του λογισμικού Origin μέσω γκαουσιανής προσαρμογής πάνω στις κορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση, δηλαδή τις κορυφές των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (011), (002), (112), (022), (013), (222).

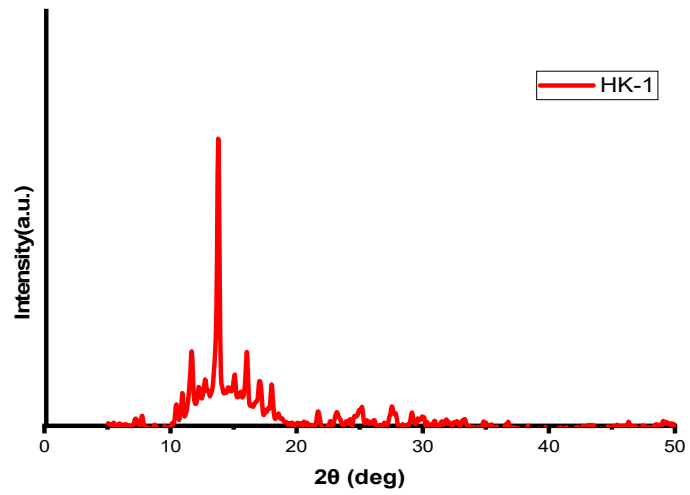
Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη υπολογίζεται από την Εξίσωση Scherrer στα 124.5 nm από τον μέσο όρο για τις έξι πιο έντονες κορυφές και η τυπική απόκλιση προκύπτει στα 7.5 nm.



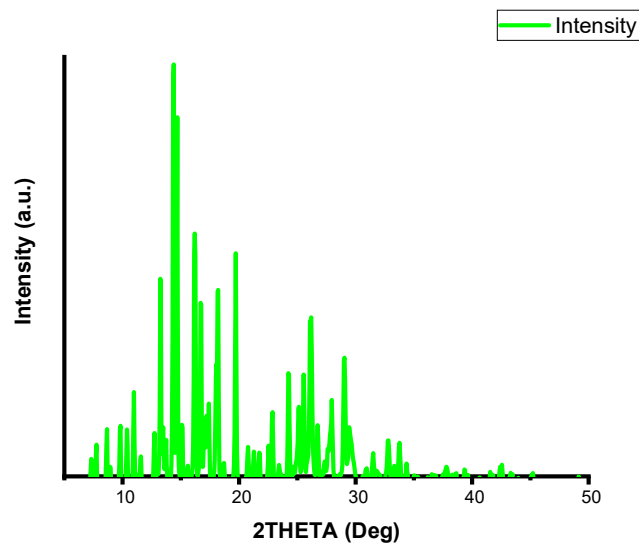
Εικόνα 23. Περιθλασίγραμμα Δείγματος ZIF-8 όπου φαίνονται τα χαρακτηριστικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα (011),(002),(112),(022),(013),(222) και με βάση το οποίο γίνεται η σύγκριση των υπόλοιπων περιθλασιγραμμάτων. Τα παραπάνω κρυσταλλογραφικά δεδομένα λήφθηκαν από τον ηλεκτρονικό ιστότοπο του Cambridge Crystallographic Data Centre [80, 81].

Πίνακας 2. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη από την εξίσωση Scherrer για το δείγμα ZIF-8 το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για να συγκριθούν οι συνθέσεις των υπόλοιπων δειγμάτων

| ZIF-8          |                 |                       |
|----------------|-----------------|-----------------------|
| Peaks xc (Deg) | FHWM            | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.35183        | 0.1191          | 11.66581              |
| 10.40421       | 0.10606         | 13.12724              |
| 12.7513        | 0.11703         | 11.92146              |
| 16.48471       | 0.11502         | 12.18059              |
| 18.07069       | 0.11509         | 12.19881              |
| 14.73413       | 0.10259         | 13.62785              |
|                | Μέση Τιμή       | 12.45363              |
|                | Τυπική Απόκλιση | 0.758403              |

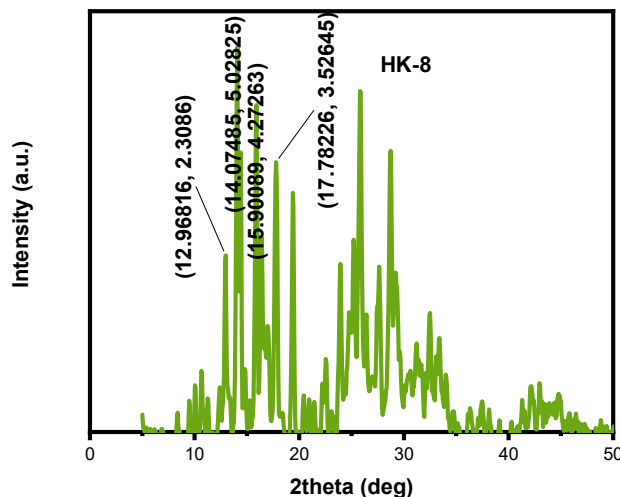


Εικόνα 24. Περιθλασίγραμμα XRD του δείγματος HK#1



Εικόνα 25. Περιθλασίγραμμα Δείγματος HK#2

## 9.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΗΚ#8-9



Εικόνα 26. Περιθλασίγραμμα Δείγματος ΗΚ#8

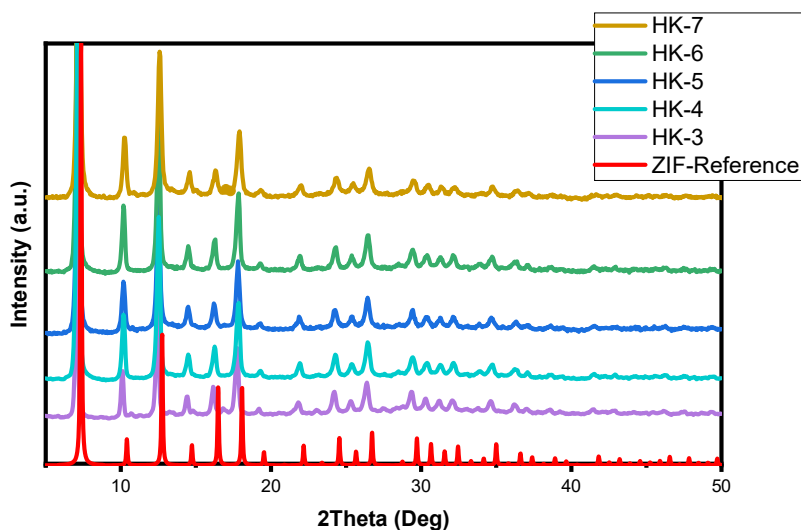
Όπως φαίνεται από το XRD του δείγματος ΗΚ#8 η σύνθεση ZIF-8/CNTs δεν πέτυχε ούτε μετά από προδιάλυση των νανοσωλήνων άνθρακα σε DMF καθώς το κρυσταλλογράφημα παρουσιάζει διαφορετικές κορυφές από τις χαρακτηριστικές κορυφές των ZIF-8. Το δείγμα παρουσιάζει πληθώρα έντονων κορυφών στα 23-30 °.

Η ποσότητα του δείγματος ΗΚ#9 δεν ήταν ικανοποιητική για να μετρηθεί στο XRD και για τον λόγο αυτό δεν έχει ληφθεί φάσμα XRD.

## 9.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ XRD ΤΩΝ ΗΚ#3-7

Όπως φαίνεται και στην **Error! Reference source not found.**, το δείγμα ΗΚ#ZIF εμφανίζει πιο μειωμένες σε ένταση τις κορυφές του σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και το περιθλασίγραμμα εμφανίζει περισσότερο θόρυβο. Οι κορυφές του ΗΚ#ZIF όπως και των δειγμάτων ΗΚ#3-7 βρίσκονται σε μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά στο γράφημα σε σχέση με το πρότυπο ZIF-8. Οι κορυφές των ΗΚ#3-7 όμως παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα μεταξύ τους και οι κορυφές τους εμφανίζονται στις θέσεις των κορυφών του ZIF-8 που χρησιμοποιήθηκε ως ουσία αναφοράς (με κόκκινο στην Εικόνα 27). Αξιοσημείωτη είναι η ένταση και η αιχμηρότητα των κορυφών του ΗΚ#4 και ειδικά για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (011) στις 7°.





Εικόνα 27. Συγκεντρωτική Παρουσίαση όλων των δειγμάτων HK# και σύγκριση τους με πρότυπο περιθλασίγραμμα δείγματος ZIF-8

Πίνακας 3. Υπολογισμός Μεγέθους Δείγματος HK#3 μέσω της Εξισώσεως Scherrer

| HK#3_1       |                 |                       |
|--------------|-----------------|-----------------------|
| Peaks xc (°) | FHWM            | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.06299      | 0.18688         | 7.433529              |
| 10.09883     | 0.18464         | 7.53868               |
| 12.43411     | 0.2219          | 6.285457              |
| 14.40896     | 0.23295         | 5.999459              |
| 16.15745     | 0.25479         | 5.496441              |
| 17.73031     | 0.26847         | 5.227043              |
|              | Μέση Τιμή       | 6.330101              |
|              | Τυπική Απόκλιση | 0.969666              |

Το δείγμα HK#3 παρουσιάζει μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη στα 66.3 nm και τυπική απόκλιση στα 9.6 nm που είναι αρκετά μεγάλη. Ίσως για το μεγαλύτερο μέγεθος των κρυστάλλων να οφείλεται η μη χρήση SDS στην σύνθεση. Πάντως, έχει αναφερθεί ότι επιφανειοδραστικοί παράγοντες μπορούν να απορροφηθούν πάνω στην υδρόφοβη επιφάνεια των ZIFs και να παρουσιαστεί μειωμένο μέγεθος κρυσταλλίτη από την τάξη των μm στα nm. [82] Βέβαια, η ανάλυση κορυφών με το λογισμικό Origin

έκανε προσαρμογή των κορυφών στα δεδομένα με  $R^2 = 0.93$  με λιγότερη ακρίβεια απ'ότι στα παρακάτω δείγματα όπου χρησιμοποιήθηκε SDS ως επιφανειοδραστική ουσία. Πάντως, ο Xu και η ομάδα του στη συγκεκριμένη έρευνα μελετώντας την επίδραση επιφανειοδραστικών ουσιών στο μέγεθος των ZIF-8 παρατήρησαν μέγεθος 70-100 nm σε εικόνες SEM σε δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε CTAB και SDBS, μια ουσία με χημική δομή αρκετά παρόμοια στο SDS. [83]

Πίνακας 4. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#4 μέσω της Εξίσωσης Scherrer

| HK#4_1                      |                 |                       |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| Peaks $\chi_c$ ( $^\circ$ ) | FHWM            | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.13531                     | 0.22761         | 6.103564              |
| 10.17996                    | 0.22076         | 6.305623              |
| 12.51782                    | 0.25663         | 5.435273              |
| 14.48864                    | 0.26024         | 5.370801              |
| 16.23644                    | 0.26819         | 5.222325              |
| 17.81323                    | 0.29043         | 4.832362              |
|                             | Μέση Τιμή       | 5.544992              |
|                             | Τυπική Απόκλιση | 0.555859              |

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για το δείγμα HK#4 είναι 55.4 nm και η τυπική απόκλιση και των 6 κορυφών είναι 5.5 nm.

Πίνακας 5. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος HK#5 μέσω της Εξίσωσης Scherrer

| HK#5_1                      |                 |                       |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| Peaks $\chi_c$ ( $^\circ$ ) | FHWM            | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.13733                     | 0.26895         | 5.165398              |
| 10.17842                    | 0.23177         | 6.006074              |
| 12.50849                    | 0.2671          | 5.22217               |
| 14.47986                    | 0.2674          | 5.226939              |
| 16.21141                    | 0.28721         | 4.876334              |
| 17.79704                    | 0.2952          | 4.754173              |
|                             | Μέση Τιμή       | 5.208515              |
|                             | Τυπική Απόκλιση | 0.437094              |

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για το δείγμα ΗΚ#5 είναι 52.1 nm και η τυπική απόκλιση και των 6 κορυφών είναι 4.3 nm.

Πίνακας 6. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος ΗΚ#6 μέσω της Εξίσωσης Scherrer

| HK#6_1         |                 |                       |
|----------------|-----------------|-----------------------|
| Peaks xc (Deg) | FHWM            | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.13523        | 0.22949         | 6.053563              |
| 10.17961       | 0.22534         | 6.177461              |
| 12.51778       | 0.25705         | 5.426392              |
| 14.48851       | 0.26602         | 5.254105              |
| 16.23647       | 0.2601          | 5.384758              |
| 17.81329       | 0.28856         | 4.863679              |
|                | Μέση Τιμή       | 5.52666               |
|                | Τυπική Απόκλιση | 0.499037              |

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για το δείγμα ΗΚ#4 είναι 55.2 nm και η τυπική απόκλιση και των 6 κορυφών είναι 4.9 nm.

Πίνακας 7. Υπολογισμός Μεγέθους Κρυσταλλίτη Δείγματος ΗΚ#7 μέσω της Εξίσωσης Scherrer

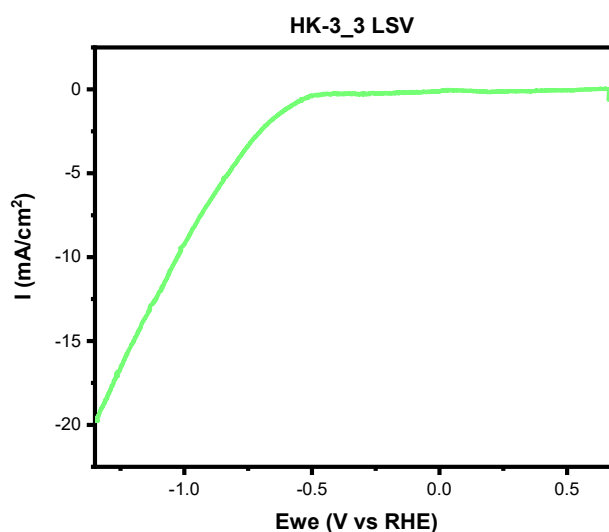
| HK#7_1         |         |                       |
|----------------|---------|-----------------------|
| Peaks xc (Deg) | FHWM    | D Scherrer (Angstrom) |
| 7.19733        | 0.27622 | 5.059561              |
| 10.25016       | 0.23801 | 5.920036              |
| 12.5848        | 0.28387 | 5.004658              |
| 14.56852       | 0.22575 | 6.345965              |
| 16.30425       | 0.30836 | 4.684903              |
| 17.88313       | 0.34842 | 4.181539              |
|                |         | 5.199444              |
|                |         | 0.799019              |

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για το δείγμα ΗΚ#7 είναι 51.9 nm και η τυπική απόκλιση και των 6 κορυφών είναι 7.9 nm.

## 9.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΗΚ#3-7

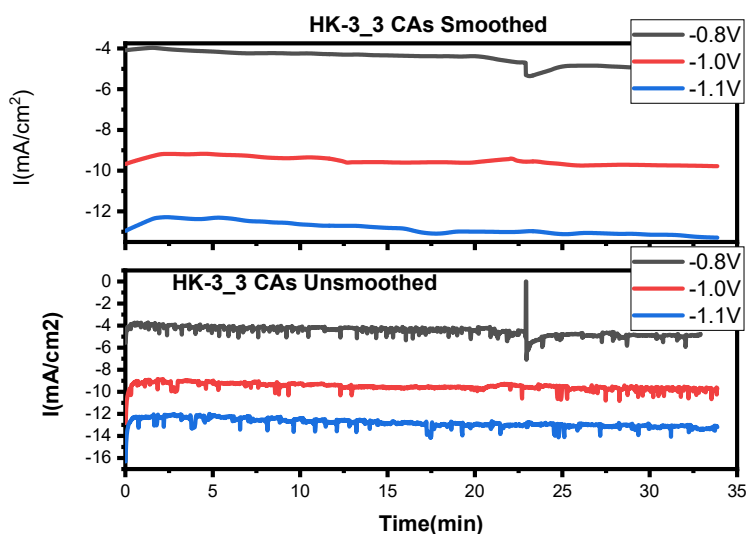
### 9.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#3

Η απόκριση του ηλεκτροδίου ΗΚ#3 στη γραμμική βολταμετρία καθοδικής σάρωσης διεξάγεται από τα 0.7 V μέχρι τα -1.35 V (vs RHE). Η ηλεκτροχημική αντίδραση ξεκινάει από τα -0.5 V και υπερφορτώνεται στα -1.35 V.



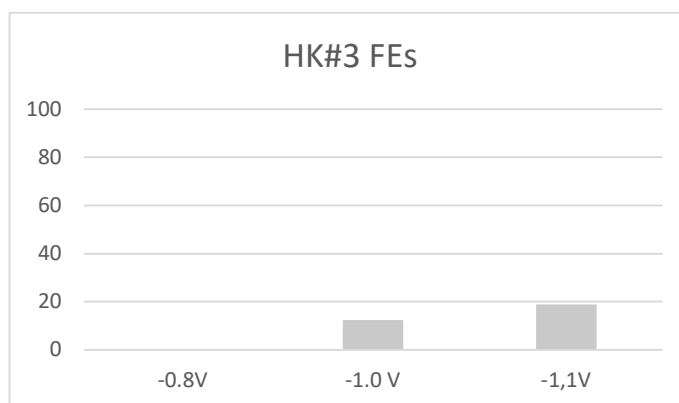
Εικόνα 28. Καθοδική Σάρωση Ηλεκτροδίου ΗΚ#3

Η χρονοαμπερομετρία για το ηλεκτρόδιο ΗΚ#3 στα -0,8V, στα -1,0 V και στα -1,1V (vs RHE) παρουσιάζει πτωτική τάση στη τιμή της πυκνότητας ρεύματος σε αντίθεση με τα δείγματα ΗΚ#4 και ΗΚ#6 στα οποία η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται μετά από λίγα λεπτά. Στα συγκεκριμένα δείγματα παρατηρήθηκαν και έντονες αυξομειώσεις της πυκνότητας ρεύματος της τάξης του 1-1.5 mA περίπου για όλη τη διάρκεια του ηλεκτροχημικού πειράματος. Για το λόγο αυτό, οι καμπύλες χρονοαμπερομετρίας εξομαλύνθηκαν με το κριτήριο παλινδρόμησης LOWESS του προγράμματος OriginLab. Πάνω στις εξομαλυμένες καμπύλες, έγινε γραμμική παλινδρόμηση με αρκετά καλό συντελεστή προσαρμογής  $R^2$ , 0.86 για τα -0,8V και τα -1,0 V και 0.84 για τα -1,1V. Από τις τέμνουσες των ευθειών αυτών με τον γ άξονα, λαμβάνεται μια ενδεικτική τιμή για τη πυκνότητα ρεύματος. Για τα -0,8 V, τα -1,0V και τα -1,1 V (vs RHE) η πυκνότητα ρεύματος είναι 3.93, 9.12 και 11.94 mA/cm<sup>2</sup>.



Εικόνα 29. Διαγράμματα Αμπερομετρίας του HK#3 με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση

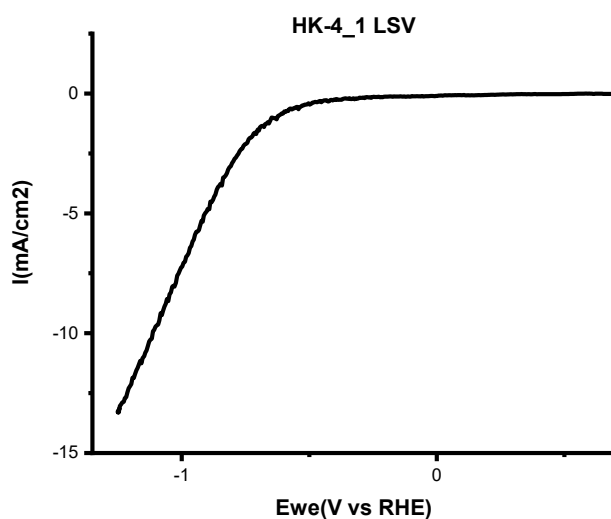
Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται για τυπικούς λόγους σε ένα διάγραμμα οι εξομαλυμένες μορφές των χρονοαμπερομετριών του HK#3 στα -0,8V, στα -1,0V και στα -1,1V (vs RHE). Το ρεύμα κυμαίνεται από 5 έως 13 mA/cm<sup>2</sup>. Στην χρονοαμπερομετρία των -1,5V παρατηρήθηκαν ίχνη CO. Σε αυτές όμως των -1,0V και των -1,8V οι FE έφτασαν τα 12.3% και το 18.9%. Στα -1,0 V και στα -1,1V παρατηρήθηκαν και κορυφές H<sub>2</sub> σε ποσοστά επί τοις εκατό της ολοκληρώσιμης επιφάνειας 0.05 και 0.07% ενώ το CO αντίστοιχα 0.15 και 0.25 %. Παρατηρείται δηλαδή έντονα η ανταγωνιστική αντίδραση HER μετά τα -1.0V έναντι της αναγωγής του CO<sub>2</sub>.



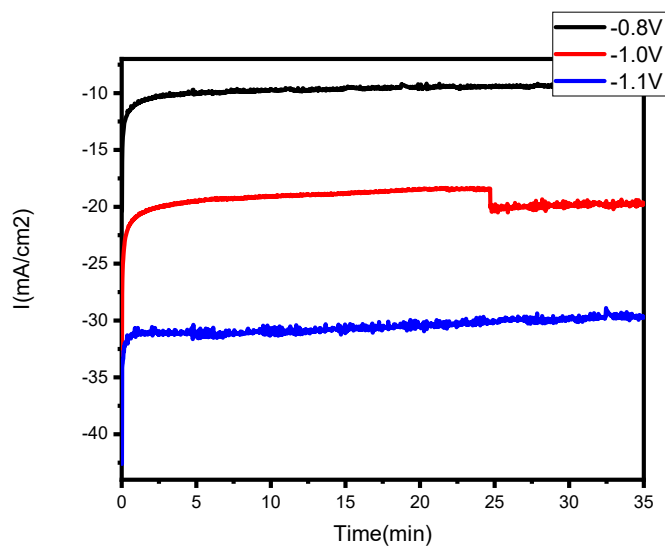
Εικόνα 30. HK#3 FEs

## 9.4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#4

Η Εικόνα 31 απεικονίζει την απόκριση του ηλεκτροδίου ΗΚ#4 στην σάρωση του δυναμικού από 0.7V μέχρι -1.35V vs RHE. Η ηλεκτροχημική αντίδραση αρχίζει από τα -0.45 V vs RHE και το ηλεκτρόδιο υπερφορτώνεται στα -1.3 V (vs RHE).

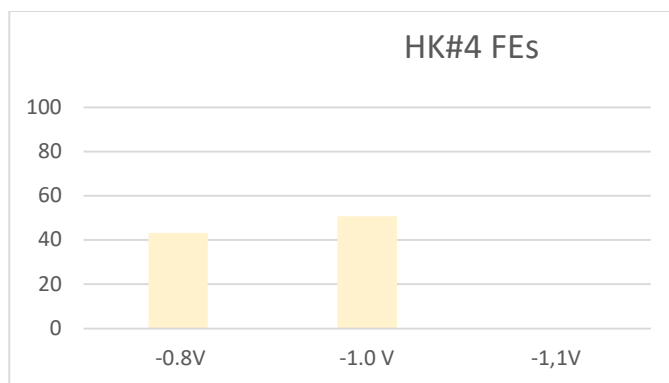


Εικόνα 31. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης του δείγματος ΗΚ#4



Εικόνα 32. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των χρονοαμπερομετριών του ΗΚ#4

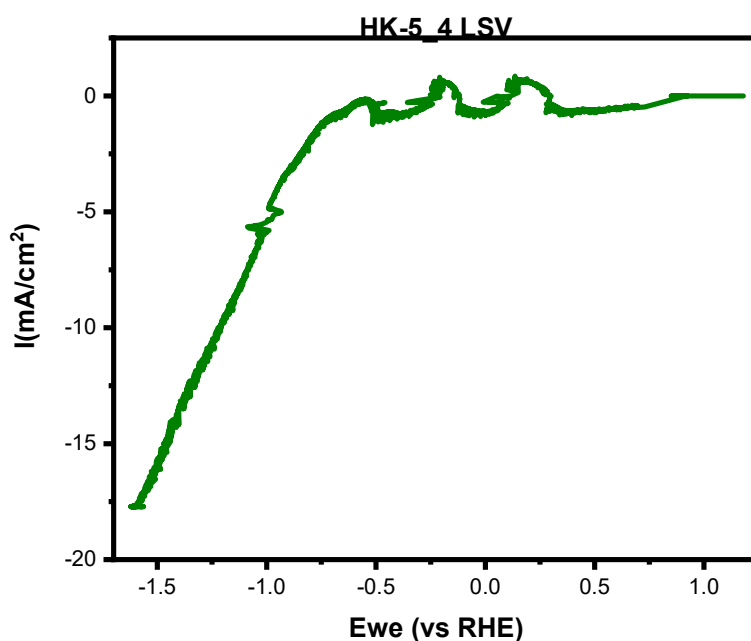
Η πυκνότητα ρεύματος φτάνει τα  $9.38 \text{ mA/cm}^2$  και το  $FE = 43.3\%$  για τα  $-0,8\text{V}$  στο δείγμα ΗΚ#4. Η χρονοαμπερομετρία των  $-1,0\text{V}$  (vs RHE) παρουσιάζει μια αστάθεια στην καταγραφή του ρεύματος στην διάρκεια της μέτρησης. Η FE φτάνει τα  $50.8\%$  και η ολική πυκνότητα ρεύματος  $J$  στα  $18.78 \text{ mA/cm}^2$  για τα  $-1,0\text{V}$ . Είναι ενδιαφέρον σε σύγκριση με το ΗΚ#3 ότι το ρεύμα όχι μόνο είναι σταθερό με ελάχιστες αυξομειώσεις αλλά και το εύρος των ρευμάτων τα οποία επιτυγχάνονται είναι  $9\text{-}28 \text{ mA/cm}^2$ . Ωστόσο, στην υψηλή πυκνότητα ρεύματος των  $28 \text{ mA/cm}^2$  για τα  $-1,1\text{V}$  δεν παρατηρήθηκε προϊόν πέρα από  $\text{H}_2$ . Πιθανώς λόγω της πολύ υψηλής πυκνότητας ρεύματος η αντίδραση ηλεκτρόλυσης του  $\text{H}_2\text{O}$  να επιταχύνεται πολύ περισσότερο σε σύγκριση με την αναγωγή του  $\text{CO}_2$ . Μάλιστα, στην άνοδο παρατηρήθηκαν πολλές φυσαλίδες οι οποίες προέρχονται από την αναγωγή των  $\text{OH}^-$  σε  $\text{O}_2$ .



Εικόνα 33. ΗΚ#4 FEs

### 9.4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#5

Όπως και τα υπόλοιπα δείγματα, το ΗΚ#5 σαρώνεται από δυναμικά  $0.7$  έως  $-1,35 \text{ V vs RHE}$  αλλά παρατηρείται έντονη διακύμανση μεταξύ των καταστάσεων οξειδωσης και αναγωγής μέχρι να ξεκινήσει η αντίδραση οξειδαναγωγής στα  $-0,5\text{V}$ .

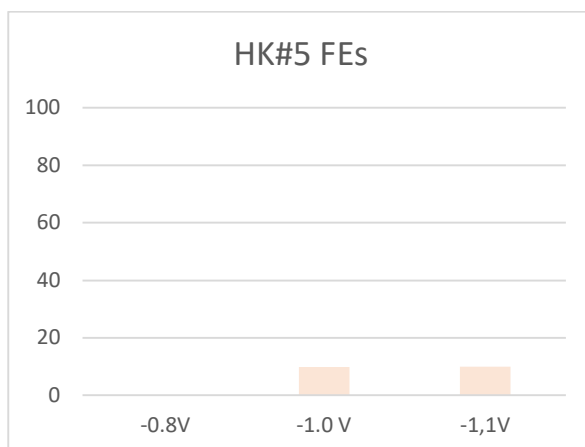


Εικόνα 34. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το δείγμα HK#5

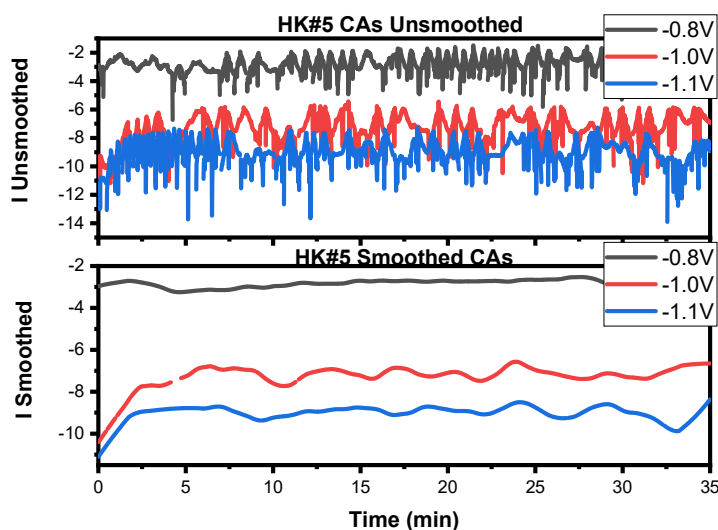
Όπως τα δείγματα HK#3 και HK#7, οι χρονοαμπερομετρίες για το ηλεκτρόδιο HK#5 παρουσίασαν διακύμανση στο ρεύμα. Το δείγμα HK#5 παρουσίασε διακυμάνσεις στα  $-0,8\text{V}$  τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις ρεύματος. Το σφάλμα πιθανόν να οφείλεται σε ελάττωμα του ποτενσιοστάτη.

Με την σταθμισμένη κατά Lowess εξομάλυνση στις χρονοαμπερομετρίες και με γραμμική προσέγγιση σε αυτές υπολογίστηκαν μέσω των αποτεμνουσών οι τιμές των πυκνότητων ρεύματος για τα  $-0,8\text{V}$ , τα  $-1,0\text{V}$  και τα  $-1,1\text{V}$  αντίστοιχα  $3,0$ ,  $7,8$  και  $9,1 \text{ mA/cm}^2$ . Προϊόν παρατηρήθηκε μόνο στις τάσεις των  $-1,0\text{V}$  και των  $-1,1\text{V}$  στο χρωματογράφο. Οι FE έφτασαν για τα  $-1,0\text{V}$  και τα  $-1,1\text{V}$  στα  $9,8$  και  $9,97 \%$  αντίστοιχα για το δείγμα HK#5, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 35.





Εικόνα 35. HK#5 FEs

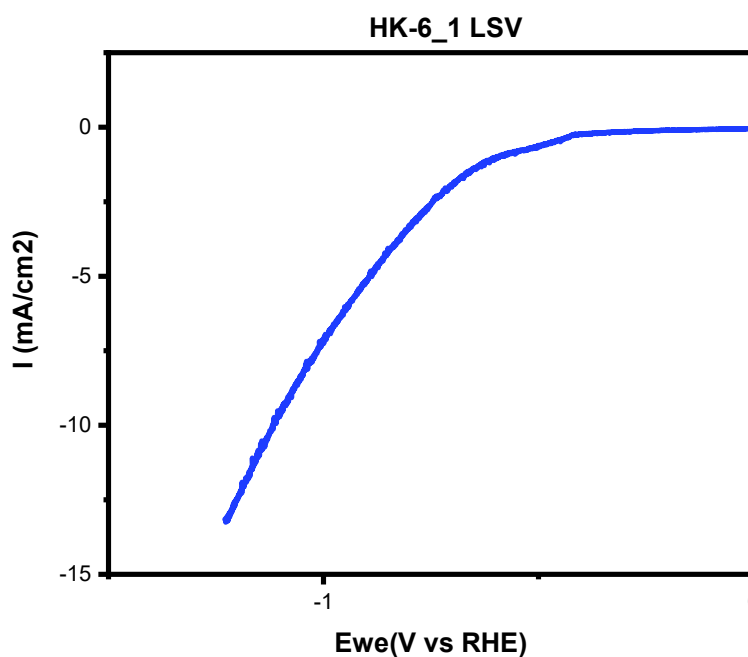


Εικόνα 36. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των Χρονοαμπερομετριών για το δείγμα HK#5 με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση στα -0.8V, -1,0V και -1,1V vs RHE

#### 9.4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΤΟΥ ΗΚ#6

Η Εικόνα 37. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το Ηλεκτρόδιο ΗΚ#6 απεικονίζει την απόκριση του δείγματος ΗΚ#6 σε ολική πυκνότητα ρεύματος  $j_{tot}$  καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου σαρώνεται από τιμή 0.7 μέχρι -1.35V (vs RHE). Το διάγραμμα απεικονίζει την απόκριση του ηλεκτροδίου μέχρι τα -1.2 V καθώς ύστερα το ηλεκτρόδιο υπερφορτώνεται. Στα -0.43 V (RHE) αρχίζει η ηλεκτροχημική αντίδραση και ανεβαίνει το αναγωγικό ρεύμα. Ο Zhang και οι συνάδελφοι του προτείνουν ότι ενεργή μορφή των

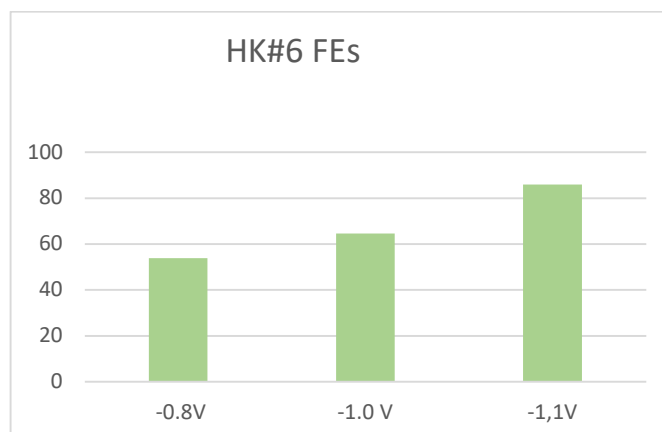
MOFs είναι οι ανηγμένες μορφές των μεταλλοκατιόντων και παρατήρησαν ότι στα  $-1.08\text{ V}$  (vs Ag/AgCl) με Ανοδική Βολταμμετρία Εξάντλησης (Εξαναγκασμός του Δυναμικού σε πολύ χαμηλή τιμή ώστε όλα τα μεταλλοκατιόντα να αναχθούν πάνω στη κάθοδο και επακόλουθη ανοδική σάρωση) για Zn-ZIF, παρουσιάζεται κορυφή που πιθανώς να συμπίπτει με την έναρξη της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του  $\text{CO}_2$ . [84]



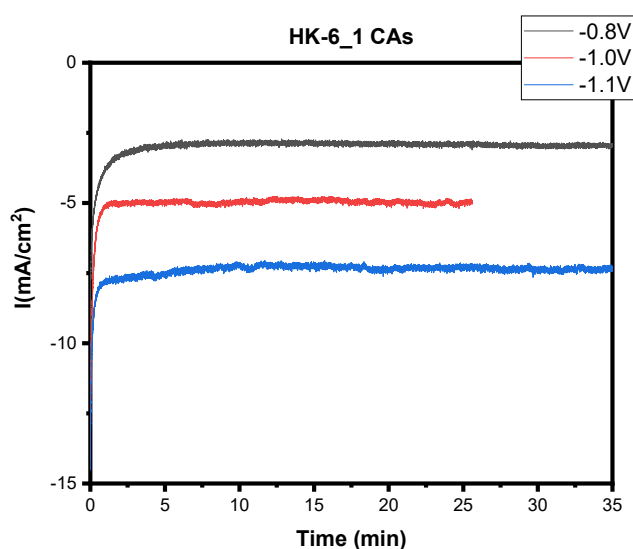
Εικόνα 37. Βολταμμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το Ηλεκτρόδιο HK#6

Η Εικόνα 39 παρουσιάζει την απόκριση του ρεύματος στην βηματική καθοδική επιλογή της τάσης στα  $-0,8, -1.0, -1.1\text{ V}$  (vs RHE) του δείγματος HK#6. Όπως είναι αναμενόμενο αυξανόμενης της τάσης του ηλεκτροδίου εργασίας, η πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζει ανοδική πορεία.

Χρησιμοποιώντας την περιοχή κάτω από την κορυφή του CO στο αντίστοιχο χρωματογράφημα και μια γραμμική προσέγγιση στο πλατό της πυκνότητας ρεύματος υπολογίζεται το FE στα  $53.8\%$  για τα  $-0,8\text{V}$ . Θεωρώντας την τιμή του δυναμικού ισορροπίας της αντίδρασης  $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  στα  $-0.107\text{ V}$  vs RHE και την τιμή του δυναμικού στα  $-0.807\text{ V}$  ( $-1.5\text{ V}$  vs Ag/AgCl),  $\eta = 700\text{ mV}$ . Η J στα  $-0,8\text{ V}$  υπολογίζεται  $2.78\text{ mA/cm}^2$ . Η FE για τα  $-1.0\text{ V}$  (vs RHE) είναι  $64.7\%$  και  $\eta J = 4.86\text{ mA/cm}^2$ . Η υπέρταση για την όξινη αντίδραση αναγωγής του CO είναι  $\eta = 900\text{ mV}$ . Για τα  $-1.1\text{ V}$  (vs RHE) το FE φτάνει μέχρι τα  $85.9\%$  και  $\eta J = 7.2\text{ mA/cm}^2$ . Η υπέρταση για την όξινη αντίδραση αναγωγής του CO είναι  $\eta = 1000\text{ mV}$ .



Εικόνα 38. HK#6 FEs



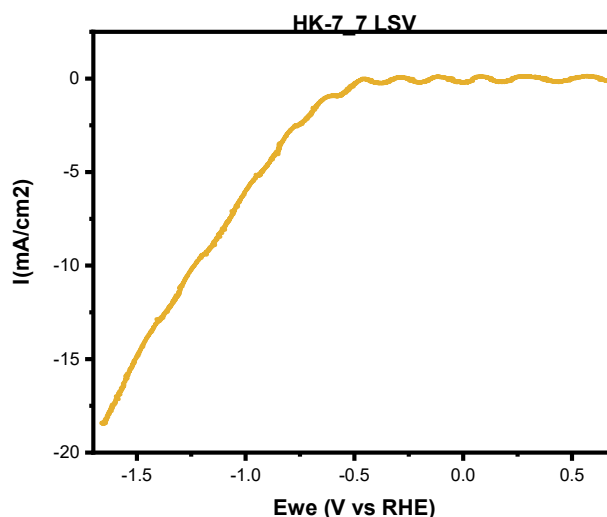
Εικόνα 39. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των χρονοαμπερομετριών του ηλεκτροδίου HK#6 στα -0,8V, -1,0V και -1,1V vs RHE

Όπως φαίνεται στη συγκέντρωση των χρονοαμπερομετριών για το HK#6, το εύρος των ρευμάτων είναι 3-7 mA/cm<sup>2</sup> στα -0,8 , -1,0 και -1,1V (vs RHE). Το ρεύμα παραμένει σταθερό ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη τάση σαν το HK#4 αλλά το εύρος των ρευμάτων προσεγγίζει εκείνο του HK#3 και HK#7.

#### 9.4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΟΥ HK#7

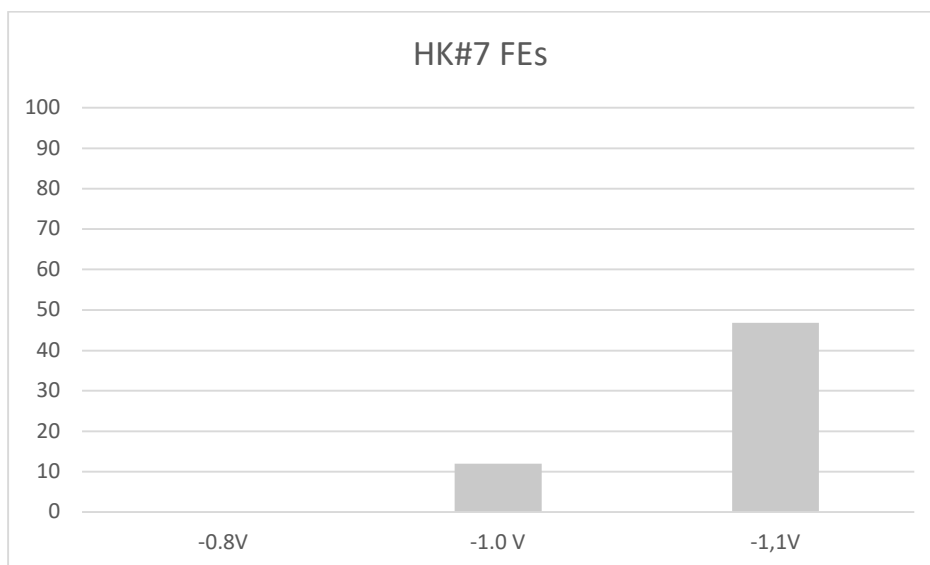
Παρακάτω απεικονίζεται η απόκριση του δείγματος HK#7 μετά από την επιβολή δυναμικού από 0,7 μέχρι -1,35V (vs RHE). Η ηλεκτροδιακή αντίδραση αρχίζει περίπου στα -0,46 V. Στο συγκεκριμένο δείγμα

παρουσιάστηκε μια κυματοειδής συμπεριφορά στην αρχή της καθοδικής σάρωσης, ενδεχομένως παράγοντας αστάθειας του ηλεκτροδίου.

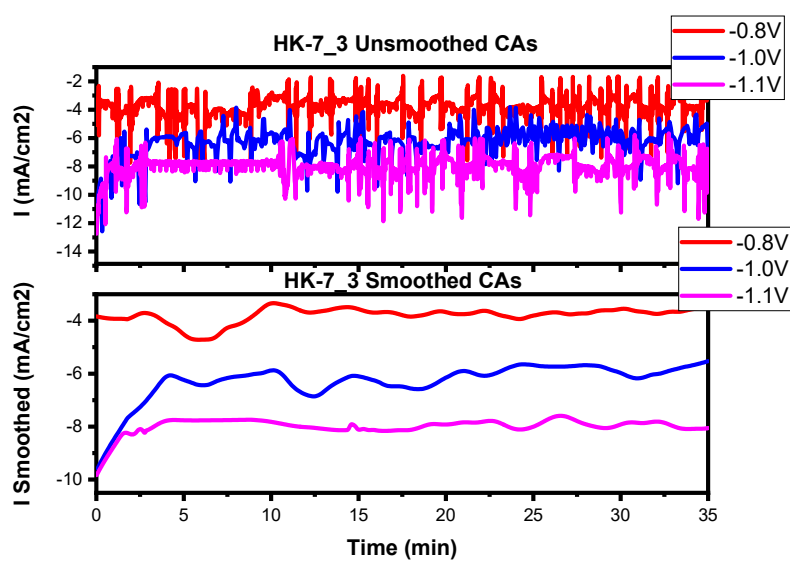


Εικόνα 40. Βολταμετρία Καθοδικής Σάρωσης για το δείγμα HK#7

Στα διαγράμματα των χρονοαμπερομετριών του HK#7 χρησιμοποιήθηκαν όπως και για το ηλεκτρόδιο HK#3 εξομαλύνσεις Lowess με τη βοήθεια του λογισμικού Origin αφού παρουσιάστηκαν μεγάλες διακυμάνσεις στη πυκνότητα ρεύματος της τάξης των 5-6 mA καθ' όλη τη διάρκεια του ηλεκτροχημικού πειράματος. Οι ευθείες που προσαρμόζονται στις εξομαλυμένες χρονοαμπεριμετρίες έχουν ελαφρώς θετική κλίση και πολύ μικρό συντελεστή προσαρμογής  $R^2$  στα 0.2, στα 0.3 και 0.4 για τα -0,8 , -1,0V και -1,1V (vs RHE) αντίστοιχα. Σε σύγκριση με τις πτωτικές ευθείες που προσαρμόστηκαν με καλούς συντελεστές προσαρμογής της τάξης του 0.8 στο δείγμα HK#3, τα διαγράμματα εδώ παρουσιάζουν περισσότερο τη τάση να ευθυγραμμιστούν παράλληλα με τον χ άξονα. Από τις αποτέμνουσες και τα δεδομένα από τα χρωματογραφήματα υπολογίστηκε ότι για τα -1,0 V και τα -1,1V (vs RHE) τα FE φτάνουν τα 12 και 46.8 % ενώ η πυκνότητα ρεύματος J τα 7.0 και 8.1 mA/cm<sup>2</sup> περίπου. Στα -0,8V δεν παρατηρήθηκε προϊόν, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 41. HK#7 FEs



Εικόνα 41. HK#7 FEs

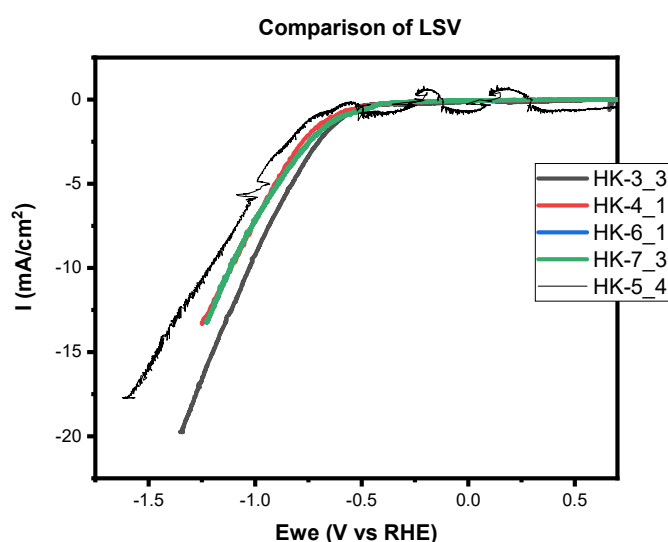


Εικόνα 42. Συγκεντρωτική παρουσίαση των Χρονοαμπερομετριών με εξομάλυνση και χωρίς εξομάλυνση του δείγματος HK#7 στα -0,8V, -1,0V και -1,1V vs RHE

Στην Εικόνα 42 παρουσιάζονται οι εξομαλυμένες μορφές των χρονοαμπερομετριών με τη μέθοδο Lowess και παρατηρείται ότι ακόμα και μετά την εξομάλυνση υπάρχουν διακυμάνσεις, γεγονός που πηγάζει πιθανώς από την αστάθεια του ηλεκτροδίου.

## 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην Εικόνα 43 , φαίνονται οι συγκρίσεις των γραμμικών βολταμετριών καθοδικής σάρωσης για τα δείγματα ΗΚ#3-7. Για όλα τα δείγματα οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις ξεκινούν περίπου στα  $-0,5\text{V}$  vs RHE πέρα από το δείγμα ΗΚ#3 το οποίο παρουσιάζει απόκλιση από τα υπόλοιπα δείγματα η οποία ξεκινάει από τα  $-0,58\text{ V}$  και το ΗΚ#5 που παρουσιάζει και αυτό απόκλιση από τα υπόλοιπα δείγματα. Πρώτον, λόγω των έντονων διακυμάνσεων του στο ρεύμα πριν ξεκινήσει η αντίδραση στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και δεύτερον αποκλίνει από το γραμμικό κομμάτι της καμπύλης των υπολοίπων δειγμάτων στα  $-0,55\text{ V}$ .

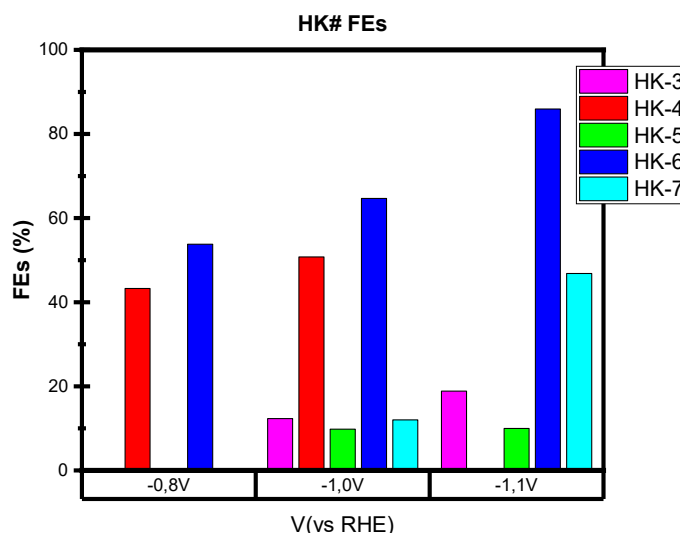


Εικόνα 43. Βολταμμετρίες Καθοδικής Σάρωσης των Δειγμάτων ΗΚ#3-7

Στο παρακάτω συγκεντρωτικό διαγράμμα παρουσιάζονται οι FE για τα δείγματα ΗΚ#3-7 δηλαδή σύνθετα CNTs/ZIF-8 όπου το ΗΚ#3 παρασκευάστηκε με  $5\text{ mg}$  CNTs ενώ στο μείγμα σύνθεσης του ΗΚ#4 προστέθηκαν και  $0.1\text{ mg}$  επιφανειοδραστικής ουσίας (SDS) πέρα από τη φόρτωση με  $5\text{ mg}$  CNTs. Τα ΗΚ#5,6,7 παρασκευάστηκαν με  $10, 15$  και  $20\text{ mg}$  CNTs. Από τις Εικόνες Εικόνα 30Εικόνα 35Εικόνα 41 φαίνεται μια συστηματική προτίμηση προς την HER έναντι της αναγωγής του  $\text{CO}_2$  καθώς σε κανένα από τα τρία δείγματα ΗΚ#3,5,7 δεν παρατηρήθηκε προϊόν. Η μέγιστη FE βρέθηκε για το δείγμα ΗΚ#6 ίση με  $85.9\%$  για πυκνότητα ρεύματος  $7.2\text{ mA/cm}^2$  στα  $-1,1\text{V}$ . Η FE για το ίδιο δείγμα έφτασε τα  $64.7\%$  και η  $J = 4.86\text{ mA/cm}^2$  στα  $-1,0\text{V}$ . Δεν παράχθηκε προϊόν στα  $-1,1\text{V}$  για το δείγμα ΗΚ#4. Ο Vaitsis στην διδακτορική του διατριβή [85] για δείγμα ZIF-8 στα  $-1,8\text{V}$  (vs Ag/AgCl) ή  $-1.1\text{V}$  (vs RHE) έφτασε FE =  $55\%$  περίπου και ο Wang και οι συνεργάτες του [62] για ZIF-8 προερχόμενο από το άλας  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  έφτασαν FE

= 69.8% σε  $-1,8V$  (SCE). Ο Dou και η ομάδα του [86] ντοπάροντας το ZIF-8 με φαινανθρολίνη, έναν ισχυρό ηλεκτρονιοδότη βρήκαν ότι το FE φτάνει μέχρι 75% και όταν προστεθεί και carbon black, μια πολυκρυσταλλική αγώγιμη μορφή άνθρακα, τότε το FE φτάνει μέχρι τα 90,57%.

Η τάση του συνολικού ηλεκτροχημικού συστήματος μετρήθηκε με βολτόμετρο στα 4.7V όταν επιβλήθηκε διαφορά δυναμικού  $-1,0V$  (vs RHE) ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το WE. Η ηλεκτροχημική παραγωγή του CO είναι ανταγωνιστική για τάσεις μικρότερες από 3V στο συνολικό σύστημα. Η κλιμάκωση του ηλεκτροχημικού συστήματος και η βελτίωση των υλικών στα κελιά συνεχούς ροής θα αποτελέσουν καθοριστικούς παράγοντες για την παραγωγή CO σε χαμηλές τιμές. [13]



Εικόνα 44. Συγκεντρωτική Παρουσίαση των FE για όλες τις περιεκτικότητες των δειγμάτων HK#3-7

Η σταθερότητα των ηλεκτροδίων είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στα εξεταζόμενα ηλεκτρόδια καθώς η πυκνότητα ρεύματος στα ηλεκτρόδια HK#3, HK#5 και HK#7 παρουσιάζει έντονες αυξομειώσεις στις χρονοαμπερομετρίες. Η εξέταση της ηλεκτροδιακής σταθερότητας για μακρά χρονικά διαστήματα, η μελέτη άλλων υλικών πέρα από το carbon paper ως GDL και άλλων ανθρακικών μορφών όπως το GO για την παρασκευή συνθέτων με ZIF-8 θα μπορούσε να αποτελέσει ενδιαφέρον πλαίσιο περαιτέρω ερευνών.

## 11 ΕΠΙΛΟΓΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η παγκόσμια κλιματική αλλαγή κάνει επιτακτική την ανάγκη για την διαχείριση των αέριων ρύπων όπως το CO<sub>2</sub>. Η μετατροπή του CO<sub>2</sub> με την ηλεκτροχημική αναγωγή του σε χρήσιμα προϊόντα όπως το CO και το HCOOH παρουσιάζεται σαν εναλλακτική λύση στο ζήτημα αυτό. Η ανταγωνιστική αντίδραση της παραγωγής υδρογόνου στα ηλεκτροχημικά συστήματα και η επίτευξη υψηλών ενεργειακών αποδόσεων επιτάσσει την ανάγκη για έρευνα σε νέους ηλεκτροκαταλύτες πέρα από ακριβά μέταλλα όπως το Ag και ο Au. Τα MOFs χάρη στην ικανότητα τους να απορροφούν μεγάλες ποσότητες αερίων επιλέχθηκαν ως καταλύτες για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Επιλέχθηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες τα σύνθετα υλικά ZIF-8/CNTs καθώς οι νανοσωλήνες άνθρακα προσφέρουν καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα προς τα μεταλλικά κέντρα των ZIF-8 και τα MOFs λόγω της πορώδους οργανομεταλλικής δομής τους επιτρέπουν την καλή μεταφορά μάζας του CO<sub>2</sub> προς τα μεταλλικά κέντρα. Μάλιστα τα ZIF-8 βρέθηκε ότι έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα προς την παραγωγή του CO. [61] Εξετάσθηκαν πέντε δείγματα με ποσότητα υποστρώματος νανοσωλήνων από 5 έως 20 mg. Οι ηλεκτροχημικές δοκιμασίες έδειξαν ότι το δείγμα με τα 15 mg έφτασε FE έως και 85.9 % και πυκνότητα ρεύματος μέχρι τα 7.2 mA/cm<sup>2</sup> στα -1.1V (vs RHE). Τα αποτελέσματα είναι σημαντικά βελτιωμένα από πειραματικές έρευνες γύρω από τα ZIF-8 με FE που έφταναν μέχρι 60% περίπου στο ίδιο δυναμικό. [62]

Είναι εξαιρετικά σημαντικό μελλοντικά να εξεταστεί το ακριβές καταλυτικό κέντρο των ZIF-8, δηλαδή αν το CO<sub>2</sub> ανάγεται στο μεταλλικό κέντρο ή στους οργανικούς συνδέτες και να εξεταστούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία αν πρόκειται όντως για σύνθετη μορφή των ZIF-8 και των νανοσωλήνων ή απλά για μείγμα των δύο συστατικών. Επίσης, μελλοντικά πρέπει να εξεταστεί η ηλεκτροδιακή σταθερότητα των σύνθετων υλικών ZIF-8/CNTs για να βρεθεί αν αυτά τα υλικά μπορούν πράγματι να αποδειχθούν ως αξιόπιστοι ηλεκτροκαταλύτες σε ηλεκτροχημικά κελιά. Τέλος, τα σύνθετα αυτά υλικά θα πρέπει να εφαρμοστούν και σε κελιά συνεχούς ροής ηλεκτρολύτη με μεμβράνες PEM ώστε να μπορέσουν πραγματικά να αποκτήσουν εμπορικό ενδιαφέρον.





## 12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zhao, Y., et al., *Nanoengineering Metal–Organic Framework-Based Materials for Use in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reactions*. *Small*, 2021. **17**(16): p. 2006590.



2. Nitopi, S., et al., *Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte*. Chemical Reviews, 2019. **119**(12): p. 7610-7672.
3. Wang, R., F. Kapteijn, and J. Gascon, *Engineering Metal–Organic Frameworks for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: A Minireview*. Chemistry – An Asian Journal, 2019. **14**(20): p. 3452-3461.
4. Singh, M.R., E.L. Clark, and A.T. Bell, *Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide*. Phys Chem Chem Phys, 2015. **17**(29): p. 18924-36.
5. Pei, Y., H. Zhong, and F. Jin, *A brief review of electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>—Materials, reaction conditions, and devices*. Energy Science & Engineering, 2021. **9**(7): p. 1012-1032.
6. Shah, S.S.A., et al., *Metal–Organic Framework-Based Electrocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction*. Small Structures, 2021. **3**(5).
7. Lee, J.K., et al., *Critical Current Density as a Performance Indicator for Gas-Evolving Electrochemical Devices*. Cell Reports Physical Science, 2020. **1**(8): p. 100147.
8. Wang, Y., et al., *Tuning of CO(2) Reduction Selectivity on Metal Electrocatalysts*. Small, 2017. **13**(43).
9. Hori, Y., et al., *“Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>*. Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA, 2005. **50**: p. 5354-5369.
10. Ahangari, H.T., T. Portail, and A.T. Marshall, *Comparing the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO on gold cathodes in batch and continuous flow electrochemical cells*. Electrochemistry Communications, 2019. **101**: p. 78-81.
11. Abderezzak, B., *1 - Introduction to Hydrogen Technology*, in *Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell*, B. Abderezzak, Editor. 2018, Elsevier. p. 1-51.
12. Singh, C., S. Mukhopadhyay, and I. Hod, *Metal-organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> reduction*. Nano Converg, 2021. **8**(1): p. 1.
13. Salvatore, D. and C.P. Berlinguette, *Voltage Matters When Reducing CO<sub>2</sub> in an Electrochemical Flow Cell*. ACS Energy Letters, 2019. **5**(1): p. 215-220.
14. Song, Y., et al., *High-Temperature CO<sub>2</sub> Electrolysis in Solid Oxide Electrolysis Cells: Developments, Challenges, and Prospects*. Advanced Materials, 2019. **31**(50): p. 1902033.
15. Küngas, R., *Review - Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction for CO Production: Comparison of Low- And High-Temperature Electrolysis Technologies*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**: p. 044508.



16. Moura de Salles Pupo, M. and R. Kortlever, *Electrolyte Effects on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>*. *Chemphyschem*, 2019. **20**(22): p. 2926-2935.
17. Hashiba, H., et al., *Effects of Electrolyte Buffer Capacity on Surface Reactant Species and the Reaction Rate of CO<sub>2</sub> in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(7): p. 3719-3726.
18. Goyal, A., et al., *Competition between CO<sub>2</sub> Reduction and Hydrogen Evolution on a Gold Electrode under Well-Defined Mass Transport Conditions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2020. **142**(9): p. 4154-4161.
19. Konig, M., et al., *Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>*. *iScience*, 2019. **19**: p. 135-160.
20. Gao, D., et al., *pH effect on electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Pd and Pt nanoparticles*. *Electrochemistry Communications*, 2015. **55**: p. 1-5.
21. Yang, Y., et al., *In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption*. *Dalton Trans*, 2014. **43**(19): p. 7028-36.
22. Shao, P., et al., *Metal-organic frameworks for electrochemical reduction of carbon dioxide: The role of metal centers*. *Journal of Energy Chemistry*, 2020. **40**: p. 156-170.
23. Zheng, W. and L.Y.S. Lee, *Metal–Organic Frameworks for Electrocatalysis: Catalyst or Precatalyst?* *ACS Energy Letters*, 2021. **6**(8): p. 2838-2843.
24. Eddaoudi, M.M., B., D. ; , et al., *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks*. *Accounts of Chemical Research*, 2001. **34**(4): p. 319-330.
25. Radwan, A., et al., *Design Engineering, Synthesis Protocols, and Energy Applications of MOF-Derived Electrocatalysts*. *Nanomicro Lett*, 2021. **13**(1): p. 132.
26. Kampouraki, Z., et al., *Metal Organic Frameworks as Desulfurization Adsorbents of DBT and 4,6-DMDBT from Fuels*. *Molecules*, 2019. **24**: p. 4525.
27. Vaitsis, C., G. Sourkouni, and C. Argirusis, *Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review*. *Ultrason Sonochem*, 2019. **52**: p. 106-119.
28. Vaitsis, C., G. Sourkouni, and C. Argirusis, *Sonochemical synthesis of MOFs, in Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*. 2020. p. 223-244.
29. Sáez, V. and T.J. Mason *Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles*. *Molecules*, 2009. **14**, 4284-4299 DOI: 10.3390/molecules14104284.



30. Haque, E., et al., *Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study*. Chemistry, 2010. **16**(3): p. 1046-52.
31. Vaitsis, C., et al., *Sonochemical synthesis of zinc adipate Metal-Organic Framework (MOF) for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: MOF and circular economy potential*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022. **29**: p. 100786.
32. Zhao, S., et al., *Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution*. Nature Energy, 2016. **1**(12).
33. Liang, Z., et al., *Pristine Metal-Organic Frameworks and their Composites for Energy Storage and Conversion*. Adv Mater, 2018. **30**(37): p. e1702891.
34. Freund, R., et al., *The Current Status of MOF and COF Applications*. Angew Chem Int Ed Engl, 2021. **60**(45): p. 23975-24001.
35. Zhu, Q.L. and Q. Xu, *Metal-organic framework composites*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(16): p. 5468-512.
36. Liu, X.-W., et al., *Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(10): p. 3584-3616.
37. Mechili, M., et al. *Research Progress in Metal-Organic Framework Based Nanomaterials Applied in Battery Cathodes*. Energies, 2022. **15**, DOI: 10.3390/en15155460.
38. Vaitsis, C., et al., *Chapter 10 - MOF nanomaterials for battery cathodes*, in *Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*, R.K. Gupta, T.A. Nguyen, and G. Yasin, Editors. 2022, Elsevier. p. 207-226.
39. Vayenas, M., et al., *Investigation of alternative materials as bifunctional catalysts for electrochemical applications*. Chimica Techno Acta, 2019. **6**(4): p. 120-129.
40. Maria Mechili, C.V., Nikolaos Argirusis, Pavlos K. Pandis, Georgia Sourkouni, Christos Argirusis, *Chapter 15: Metal-air batteries based on nanostructured COFs*, in *Covalent Organic Frameworks: Chemistry, Properties, and Energy Applications for Sustainable Future*. 2022, CRC Press. p. 251-268.
41. Vaitsis, C., et al., *Chapter 18 - MOFs-metal oxides/sulfides/phosphides nanocomposites for supercapacitors*, in *Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*, R.K. Gupta, T.A. Nguyen, and G. Yasin, Editors. 2022, Elsevier. p. 393-412.

42. Christos Vaitsis, et al., *Chapter 26: Recent Development in Covalent Organic Frameworks-Based Materials for Supercapacitors*, in *Covalent Organic Frameworks: Chemistry, Properties, and Energy Applications for a Sustainable Future*. 2022, CRC Press. p. 449-464.
43. Hod, I., et al., *Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>*. ACS Catalysis, 2015. **5**(11): p. 6302-6309.
44. Pan, Y., et al., *Advances in metal–organic frameworks and their derivatives for diverse electrocatalytic applications*. Electrochemistry Communications, 2021. **126**.
45. Kang, X., et al., *Highly efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> in an ionic liquid using a metal-organic framework cathode*. Chem Sci, 2016. **7**(1): p. 266-273.
46. Ye, L., et al., *Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO<sub>2</sub> to CO exhibiting high faradaic efficiency*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(40): p. 15320-15326.
47. Hinogami, R., et al., *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Copper Rubeanate Metal Organic Framework*. ECS Electrochemistry Letters, 2012. **1**(4): p. H17-H19.
48. Jiao, L., et al., *Single-Atom Electrocatalysts from Multivariate Metal-Organic Frameworks for Highly Selective Reduction of CO<sub>2</sub> at Low Pressures*. Angew Chem Int Ed Engl, 2020. **59**(46): p. 20589-20595.
49. Hu, C., et al., *Porosity-Induced High Selectivity for CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO on Fe-Doped ZIF-Derived Carbon Catalysts*. ACS Catalysis, 2019. **9**(12): p. 11579-11588.
50. Kim, M.K., et al., *Metal–organic framework-mediated strategy for enhanced methane production on copper nanoparticles in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction*. Electrochimica Acta, 2019. **306**: p. 28-34.
51. Bergaoui, M., et al., *A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO<sub>2</sub> and isomers of C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub>- hydrocarbons*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021. **96**.
52. Suslick, K.S., D.A. Hammerton, and E.C.J. Raymond, *The Sonochemical Hot Spot*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **108**: p. 5641-5642.
53. Chen, B., et al., *Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(40): p. 16811-16831.



54. Du, P.D., N.T. Hieu, and T.V. Thien, *Ultrasound-Assisted Rapid ZIF-8 Synthesis, Porous ZnO Preparation by Heating ZIF-8, and Their Photocatalytic Activity*. Journal of Nanomaterials, 2021. **2021**: p. 9988998.
55. Abuzalat, O., et al., *Sonochemical fabrication of Cu(II) and Zn(II) metal-organic framework films on metal substrates*. Ultrasonics Sonochemistry, 2018. **45**: p. 180-188.
56. Sun, W., X. Zhai, and L. Zhao, *Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions*. Chemical Engineering Journal, 2016. **289**: p. 59-64.
57. Jian, M., et al., *Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature*. RSC Advances, 2015. **5**(60): p. 48433-48441.
58. Chizallet, C. and N. Bats, *External Surface of Zeolite Imidazolate Frameworks Viewed Ab Initio: Multifunctionality at the Organic-Inorganic Interface*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(1): p. 349-353.
59. Sassone, D., et al., *Imidazole-imidazolate pair as organo-electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction on ZIF-8 material*. Applied Energy, 2022. **324**.
60. Jiang, X., et al., *Carbon dioxide electroreduction over imidazolate ligands coordinated with Zn(II) center in ZIFs*. Nano Energy, 2018. **52**: p. 345-350.
61. Zhou, L., et al., *Ultra-small Size ZIF-8 Materials for Efficient and Selective Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO*. Electroanalysis, 2022.
62. Wang, Y., et al., *Zinc Imidazolate Metal-Organic Frameworks (ZIF-8) for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO*. Chemphyschem, 2017. **18**(22): p. 3142-3147.
63. Wang, X., et al., *Regulation of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub>*. Angew Chem Int Ed Engl, 2018. **57**(7): p. 1944-1948.
64. Guo, Y., et al., *Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO with 100% faradaic efficiency by using pyrolyzed zeolitic imidazolate frameworks supported on carbon nanotube networks*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(47): p. 24867-24873.
65. Nasir, S., et al., *Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications*. Materials, 2018. **11**(2).
66. Lee, X.J., et al., *Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **98**: p. 163-180.
67. Charitidis, K.A., *Νανοδομές-Νανουλικά*. 2018: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ

68. Shoukat, R. and M.I. Khan, *Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology*. *Microsystem Technologies*, 2021. **27**(12): p. 4183-4192.
69. Qian, D., et al., *Synthesis of hierarchical porous carbon monoliths with incorporated metal-organic frameworks for enhancing volumetric based CO(2) capture capability*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012. **4**(11): p. 6125-32.
70. Petit, C. and T.J. Bandoz, *MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal-Organic Frameworks*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(46): p. 4753-4757.
71. Liu, T. *What are Normal Hydrogen Electrode (NHE), Standard Hydrogen Electrode (SHE) and Reversible Hydrogen Electrode (RHE)?* 2019.
72. Bontempelli, G. and R. Toniolo, *VOLTAMMETRY | Linear Sweep and Cyclic*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 188-197.
73. Qi, Z., *Electrochemical Methods for Catalyst Activity Evaluation*, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Editor. 2008, Springer London: London. p. 547-607.
74. Fu, F., et al., *Size-Controllable Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework/Carbon Nanotube Composites*. *Crystals*, 2018. **8**(10).
75. Manzetti, S. and J.-C.P. Gabriel, *Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control*. *International Nano Letters*, 2019. **9**(1): p. 31-49.
76. Kim, D.H., Y.S. Yun, and H.-J. Jin, *Difference of dispersion behavior between graphene oxide and oxidized carbon nanotubes in polar organic solvents*. *Current Applied Physics*, 2012. **12**(3): p. 637-642.
77. Paredes, J.I., et al., *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. *Langmuir*, 2008. **24**(19): p. 10560-10564.
78. C.Anyuan, et al., *X-Ray Diffraction Characterization on the Alignment Degree of Carbon Nanotubes*. *Chemical Physics Letter*. **344**(2001): p. 13-17.
79. Dumée, L., et al., *Seeded growth of ZIF-8 on the surface of carbon nanotubes towards self-supporting gas separation membranes*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(32).



80. Kyo Sung Park, Z.N., A.P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, F.J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *CCDC 602542: Experimental Crystal Structure Determination*. 2006: Cambridge Crystallographic Data Center.
81. Kyo Sung Park, Z.N., Adrien P. Côté, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O'Keeffe, and Omar M. Yaghi, *Excellent Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(27).
82. Pan, Y., et al., *Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants*. CrystEngComm, 2011. **13**(23).
83. Xu, X., et al., *Synthesis of surfactant-modified ZIF-8 with controllable microstructures and their drug loading and sustained release behaviour*. IET Nanobiotechnol, 2020. **14**(7): p. 595-601.
84. Zhang, Y., et al., *The Origin of the Electrocatalytic Activity for CO<sub>2</sub> Reduction Associated with Metal-Organic Frameworks*. ChemSusChem, 2020. **13**(10): p. 2552-2556.
85. Vaitis, C., *Ηχοχημική Σύνθεση Metal-Organic Frameworks (MOFs) για Ηλεκτροκαταλυτικές Εφαρμογές*, in *Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV)*. 2022, National Technical University of Athens: Athens.
86. Dou, S., et al., *Boosting Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal-Organic Frameworks via Ligand Doping*. Angew Chem Int Ed Engl, 2019. **58**(12): p. 4041-4045.