

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



Διπλωματική Εργασία

Ειρήνη Κουρμούλη

*«Μελέτη ηλεκτρο-καταλυτικών υλικών για την αντίδραση  
έκλυσης υδρογόνου μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου»*

*Επιβλέπων καθηγητής*

*Μιχαήλ Κονσολάκης*

*Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης*

*Χανιά, Ιούνιος 2025*

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο εργαστήριο Επιστήμης Υλικών και Διεργασιών (MatPro lab).

Ολοκληρώνοντας τη φοιτητική μου πορεία, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κονσολάκη Μιχαήλ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την παρούσα εργασία. Από τα πρώτα χρόνια των σπουδών μου, η διδασκαλία του αποτελούσε πηγή έμπνευσης δίνοντάς μου κάθε κίνητρο ώστε να ασχοληθώ με το πεδίο της επιστήμης υλικών.

Η ένταξή μου στην ερευνητική του ομάδα και η ενασχόληση με τις πειραματικές μεθόδους κατέστησαν τη διπλωματική εργασία κάτι πολύ περισσότερο από μια πανεπιστημιακή υποχρέωση. Μία εμπειρία που θα θυμάμαι για πάντα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Ιωάννη Ποιμενίδη, για την υποστήριξη και καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση των εργαστηριακών μετρήσεων. Η διάθεσή του να απαντάει σε όλες μου τις απορίες και η βοήθειά του κατά τη συγγραφή της εργασίας είναι κάτι που εκτιμώ.

Στους φίλους μου, σας ευχαριστώ για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε. Ελπίζω όταν ξαναβρεθούμε, να θυμόμαστε την κοινή μας πορεία, παρά τις διαφορετικές μας διαδρομές.

Ειρήνη Κουρμούλη

# Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Συμβόλων .....	5
Πίνακας Συντομογραφιών.....	6
Λίστα Σχημάτων .....	8
Λίστα Πινάκων.....	10
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή.....	11
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Ενεργειακή Μετάβαση .....	13
2.1. Η ενεργειακή εξέλιξη και η αναγκαιότητα της μετάβασης .....	13
2.2. Προκλήσεις και διεθνείς στρατηγικές .....	14
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Θεωρητικό υπόβαθρο .....	15
3.1. Το υδρογόνο στην καθαρή ενέργεια.....	15
3.1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	15
3.1.2. Τύποι υδρογόνου και οικονομική αποδοτικότητα .....	15
3.1.3. Εφαρμογές σε βιώσιμες τεχνολογίες .....	17
3.2. Ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή υδρογόνου .....	17
3.2.1. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.....	17
3.2.2. Σύγκριση των τύπων ηλεκτρόλυσης.....	19
3.2.3. Βασικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης.....	20
3.2.4. Βασικές αρχές και μηχανισμός της αντίδρασης HER .....	21
3.2.5. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη και ηλεκτρική διπλοστοιβάδα .....	22
3.2.6. Η σημασία των καταλυτών στην αποδοτικότητα της HER .....	23
3.3. Νανοδομημένοι καταλύτες για την αντίδραση HER.....	24
3.3.1. Εισαγωγή στους καταλύτες νανοκλίμακας .....	24
3.3.2. Ηλεκτρονικές παράμετροι και ιδιότητες νανοδομής .....	25
3.3.3. Κριτήρια αξιολόγησης καταλυτών .....	26
3.3.4. Κρυσταλλικές δομές και η επίδραση των ατελειών στην HER.....	28
3.3.5. Γενική ανασκόπηση καταλυτών και δομικοί μετασχηματισμοί.....	30
3.3.6. Δομικές μεταβολές του νικελίου ως καταλύτης .....	31
3.3.7. Σύνθεση νανοδομημένων καταλυτών.....	32
3.3.8. Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών.....	33
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	35
4.1. Εισαγωγή στην υπέρυθρη φασματοσκοπία .....	35
4.1.1. Ιστορική αναδρομή .....	35
4.1.2. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και δονητικό υπέρυθρο.....	35
4.2. Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας υπερύθρου .....	37
4.2.1. Αλληλεπίδραση των μορίων με την ακτινοβολία.....	37
4.2.2. Παράγοντες επιρροής της δονητικής συχνότητας .....	39
4.3. Χαρτογράφηση περιοχών στο φάσμα .....	41
4.4. Οργανολογία και Τεχνική FTIR - ATR .....	43

4.4.1. Βασικά στοιχεία των φασματόμετρων IR και FTIR .....	43
4.4.2. Κατηγοριοποίηση φασματόμετρων .....	44
4.4.3. Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου FTIR .....	45
4.4.4. Σφάλματα μετρητικών στοιχείων της FTIR.....	47
4.4.5. Προσεγγίσεις δειγματοληψίας και προηγμένες τεχνικές.....	48
4.5. Τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης ATR .....	50
4.6. Τεχνικές ανάλυσης φασματοσκοπικών δεδομένων .....	52
4.6.1. Συλλογή και επεξεργασία φασμάτων.....	52
4.6.2. Προσομοιώσεις και υπολογιστικά μοντέλα.....	55
4.7. Προκλήσεις και καινοτομίες της τεχνικής.....	57
4.7.1. Βελτίωση ευαισθησίας και ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο.....	57
4.7.2. Τεχνολογικές καινοτομίες σε αισθητήρες και ποσοτικές μετρήσεις.....	58
4.7.3. Μείωση κόστους FTIR.....	59
4.7.4. Αναδυόμενες τεχνολογίες στη φασματοσκοπία FTIR.....	59
4.8. Η αξιοποίηση της FTIR στη βιομηχανία .....	61
4.9. Συμπεράσματα.....	62
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>63</b>
5.1. Φασματοσκοπική διαδικασία - FTIR.....	63
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα και Συζήτηση .....</b>	<b>65</b>
6.1. Ανάλυση και ερμηνεία επιμέρους φασμάτων FTIR .....	65
6.2. Σύγκριση φασμάτων και στατιστική ανάλυση.....	73
6.3. Συμπεράσματα με δεδομένα συμπληρωματικών τεχνικών.....	76
6.3.1. Ανάλυση ηλεκτροχημικών δεδομένων.....	76
6.3.2. Αποτελέσματα και συμπεράσματα .....	79
<b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα .....</b>	<b>82</b>
<b>Βιβλιογραφικές Αναφορές.....</b>	<b>83</b>

## Πίνακας Συμβόλων

ΣΥΜΒΟΛΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΜΟΝΑΔΑ
H <sub>2</sub>	Υδρογόνο	-
O <sub>2</sub>	Οξυγόνο	-
T	Θερμοκρασία	Kelvin
k	Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης	s <sup>-1</sup>
A	Προεκθετικός παράγοντας (για την πιθανότητα προσέγγισης αντιδρώντων)	-
E <sub>a</sub>	Ενέργεια ενεργοποίησης	J/mol
ΔG	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs	J/mol
ΔH	Μεταβολή ενθαλπίας	J/mol
ΔS	Μεταβολή εντροπίας	J/(mol*K)
E <sub>cell</sub>	Δυναμικό κελιού	Volt
R	Σταθερά αερίων	8.314 J/(mol*K)
i	Πυκνότητα ρεύματος	A/m <sup>2</sup>
i <sub>0</sub>	Πυκνότητα ρεύματος αναφοράς	A/m <sup>2</sup>
αf αb	Παράγοντες για την κατεύθυνση της αντίδρασης (αναγωγή/οξείδωση)	-
n	Αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση	-
η	Υπερδυναμικό	Volt
F	Σταθερά του Faraday	96.485 C/mol
b	Κλίση Tafel (σχετίζεται με την ταχύτητα αντίδρασης)	mV/dec
ν	Συχνότητα κύματος	Hz
$\bar{\nu}$	Συχνότητα κύματος εκφρασμένη σε κυματάριθμο	cm <sup>-1</sup>
c	Ταχύτητα φωτός	3·10 <sup>8</sup> m/s
k	Σταθερά ελατηρίου	N/m
pH	Δείκτης οξύτητας ή αλκαλικότητας του ηλεκτρολύτη	-
d-band	Ενεργειακή ζώνη στα μεταβατικά μέταλλα	eV
λ	Μήκος κύματος	n·m
h	Σταθερά του Planck	J·s
μ	Ανηγμένη μάζα, χρησιμοποιείται σε συστήματα δύο σωμάτων	-
π	Μαθηματική σταθερά	~3.1416
M-OH	Δεσμός μετάλλου – υδροξυλίου	-
M-H	Δεσμός μετάλλου – υδρογόνου	-
G	Κέρδος ενισχυτή	-
I	Συμβολόγραμμα φασματομέτρου	-
T	Ποσοστό απορρόφησης ακτινοβολίας	(%)
C <sub>dl</sub>	Ηλεκτρική χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη	mF/cm <sup>2</sup>
ECSA	Πραγματική ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίου	cm <sup>2</sup>
j <sub>ECSA</sub>	Πυκνότητα ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας	mA/cm <sup>2</sup>
Onset potential	Ελάχιστο απαιτούμενο δυναμικό για την εκκίνηση της αντίδρασης	V

# Πίνακας Συντομογραφιών

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
HER	Hydrogen Evolution Reaction Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου
ΑΠΕ	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
IEA	International Energy Agency Διεθνής Υπηρεσία Ενέργειας
IRENA	International Renewable Energy Agency Διεθνής Οργανισμός Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
IAEA	International Atomic Energy Agency Διεθνής Υπηρεσία Ατομικής Ενέργειας
SMR	Steam Methane Reforming Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό
USD	United States Dollar Δολάριο Ηνωμένων Πολιτειών
CCS	Carbon Capture and Storage Δέσμευση και Αποθήκευση Άνθρακα
OER	Oxygen Evolution Reaction Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier
ATR	Attenuated Total Reflectance Τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης
PEM	Proton Exchange Membrane Ηλεκτρόλυση με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων
AEL	Alkaline Electrolysis Αλκαλική ηλεκτρόλυση
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell Ηλεκτρόλυση Στερεού Οξειδίου
CCS	Carbon Capture and Storage Δέσμευση και Αποθήκευση Άνθρακα
MXenes	Max Phases-Derived 2D Materials Υλικά Δισδιάστατων Καρβιδίων/Νιτριδίων Μετάλλων
MOF's	Metal-Organic Frameworks Μεταλλικά Οργανικά υλικά
COFs	Covalent Organic Frameworks Συνεκτικά Οργανικά Υλικά
EDL	Electrical Double Layer Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα
GCS	Gouy-Charman-Stern Μοντέλο Gouy-Charman-Stern για την EDL
CV	Cyclic Voltammetry Κυκλική Βολταμετρία
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης
TMDs	Transition Metal Dichalcogenides Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης
PEC	Photoelectrochemical Φωτοηλεκτροχημική Αντίδραση
P2G	Power-to-Gas Μετατροπή Ενέργειας σε Αέριο
P2G2P	Power-to-Hydrogen-to-Power

	Μετατροπή Ενέργειας σε Υδρογόνο και Ξανά σε Ενέργεια
BCC	Body-Centered Cubic Κυβική χωροκεντρωμένη κυψελίδα
FCC	Face-Centered Cubic Κυβική εδροκεντρωμένη κυψελίδα
HCP	Hexagonal Close-Packed Εξαγωνική κυψελίδα
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων με Ακτίνες Χ
SEM	Scanning Electron Microscopy Μικροσκοπία Σάρωσης με Ηλεκτρόνια
TEM	Transmission Electron Microscopy Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων
TPT	Temperature Programmed Techniques Τεχνικές Προγραμματισμένης Θέρμανσης
UV-Vis	Ultraviolet-Visible Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού
IR	Infrared Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας
Raman	Raman Spectroscopy Φασματοσκοπία Raman
SEIRAS	Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Επιφανειακά Ενισχυμένη Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Απορρόφησης
SHINERS	Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy Φασματοσκοπία Raman ενισχυμένη με νανοσωματίδια απομονωμένου κελύφους
AFM	Atomic Force Microscopy Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων
DCS	Dual-Comb Spectroscopy Φασματοσκοπία Συστήματος Συχνοτήτων
MLR	Multiple Linear Regression Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση
PLSR	Partial Least Squares Regression Παλινδρόμηση Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων
ML	Machine Learning Μηχανική Μάθηση
BET	Brunauer-Emmett-Teller Μέθοδος μέτρησης ειδικής επιφάνειας και πορώδους
TGA	Thermogravimetric Analysis Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση
SNR	Signal-to-Noise Ratio Λόγος Σήματος προς Θόρυβο
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό Fourier
NIR	Near Infrared Spectroscopy Φασματοσκοπία Εγγύς Υπερύθρου
PCA	Principal Component Analysis Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών
ASLS	Asymmetric Least Squares Ασύμμετρη Μέθοδος Ελαχίστων Τετραγώνων
ASPLS	Adaptive Smoothness Penalized Least Squares Προσαρμοσμένη Εξομάλυνση Ποινικοποιημένων Ελαχίστων Τετραγώνων
MSC	Multiplicative Scatter Correction Πολλαπλασιαστική Διόρθωση Σκέδασης
SNV	Standard Normal Variate

	Κανονικοποίηση κατά την πρότυπη κανονική μεταβλητή
DFT	Density Functional Theory Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας
MD	Molecular Dynamics Μοριακή Δυναμική
ANN	Artificial Neural Networks Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα
QCL	Quantum Cascade Laser Κβαντικό Λέιζερ Καταρράκτη
NNMA	Non-Negative Matrix Approximation Προσέγγιση πίνακα με μη αρνητικά στοιχεία
HTEL	High Temperature Electrolysis Ηλεκτρόλυση Υψηλής Θερμοκρασίας

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.: Η μετάβαση σε διασυνδεδεμένο ενεργειακό σύστημα.

Σχήμα 2: Το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας: Παραγωγή, αποθήκευση και εφαρμογές στη βιομηχανία.

Σχήμα 3: Βασικοί τύποι υδρογόνου.

Σχήμα 4: Σύγκριση κόστους παραγωγής υδρογόνου ανά διαδικασία τα έτη 2019 και 2050.

Σχήμα 5: Αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης.

Σχήμα 6: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού.

Σχήμα 7: Βασικές τεχνικές ηλεκτρόλυσης.

Σχήμα 8: Τα τρία στάδια της ηλεκτρόλυσης.

Σχήμα 9: Διαφορετικές θεωρητικές προσεγγίσεις για την EDL.

Σχήμα 10: Διαφορετικές νανοδομές καταλύτη.

Σχήμα 11: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού και Επίπεδο Fermi.

Σχήμα 12: Βασικές κρυσταλλικές δομές και οι παράμετροί τους.

Σχήμα 13: Ατέλειες κρυσταλλικού πλέγματος.

Σχήμα 14: Καταλυτική δραστηριότητα σε αλκαλικές συνθήκες (Volcano plot).

Σχήμα 15: Ανάλυση SEM των ENF από συγκεκριμένη μελέτη.

Σχήμα 16: Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών βάσει των προσεγγίσεων Bottom-up και Top-down.

Σχήμα 17: Βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών.

Σχήμα 18: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Σχήμα 19: Η διπολική ροπή σε διαφορετικά μόρια.

Σχήμα 20: α) Τρόποι δόνησης δεσμών, β) ενεργειακή συσχέτιση.

Σχήμα 21: Φάσματα FTIR νανοδομημένων καταλυτών Cu/ZnO.

Σχήμα 22: Μοντέλο αρμονικού ταλαντωτή για διατομικό δεσμό.

Σχήμα 23: Μεταβολές συχνότητας απορρόφησης για διαφορετικά είδη δεσμών και μάζες ατόμων.

Σχήμα 24: Απορροφήσεις βασικών λειτουργικών ομάδων.

Σχήμα 25: α) FTIR φάσμα της 1-προπανόλης, β) FTIR φάσμα της 2-προπανόλης.

Σχήμα 26: Βασική οργάνωση φασματομέτρου.

Σχήμα 27: Διάταξη φασματομέτρου α) διπλής δέσμης, β) μονής δέσμης.

Σχήμα 28: Διάταξη φασματομέτρου Michelson.

Σχήμα 29: Εξαγωγή FTIR φάσματος.

Σχήμα 30: FTIR φάσμα υποβάθρου.

Σχήμα 31: Τεχνικές και εξαρτήματα δειγματοληψίας.

Σχήμα 32: α) In situ - μέτρηση υπό προσομοιωμένες συνθήκες, β) operando - ταυτόχρονη μέτρηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε πραγματικό χρόνο.

Σχήμα 33: α) μονάδα εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, β) εσωτερικό στοιχείο ATR.

Σχήμα 34: Διατάξεις ATR-FTIR: το ηλεκτρόδιο α) είτε πιέζεται πάνω στον ATR κρύσταλλο, β) είτε ο καταλύτης εναποτίθεται απευθείας πάνω στον κρύσταλλο.

Σχήμα 35: Προεπεξεργασία φάσματος - διόρθωση βασικής γραμμής.

Σχήμα 36: Σύγκριση θεωρητικής προσέγγισης φάσματος με πειραματική μέτρηση.

Σχήμα 37: Η προβλεπόμενη ανάπτυξη της παγκόσμιας αγοράς FTIR από το 2024 έως το 2033.

Σχήμα 38: FTIR φάσματα των δειγμάτων.

Σχήμα 39: FTIR φάσμα δείγματος αφρού νικελίου NF.

Σχήμα 40: FTIR φάσμα δείγματος NiFOR.

Σχήμα 41: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFO.

Σχήμα 42: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFR.

Σχήμα 43: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFOR.

Σχήμα 44: Φασματικές περιοχές FTIR των δειγμάτων.

Σχήμα 45: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFR, NiS@NiFO.

Σχήμα 46: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFOR, NiS@NiFO.

Σχήμα 47: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFOR.

Σχήμα 48: Αποτελέσματα ανάλυσης PCA.

Σχήμα 49: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων.

# Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά τύπων υδρογόνου.

Πίνακας 2: Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων ηλεκτρόλυσης.

Πίνακας 3: Κύριοι τύποι καταλυτών.

Πίνακας 4: Αποδοτικότητα διαφορετικών καταλυτών.

Πίνακας 5: Σύνοψη των ατελειών πλέγματος.

Πίνακας 6: Βασικοί καταλύτες και χαρακτηριστικά.

Πίνακας 7: Μέθοδοι σύνθεσης Top-down.

Πίνακας 8: Μέθοδοι σύνθεσης Bottom-up.

Πίνακας 9: Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών.

Πίνακας 10: Οι ενεργειακές μεταπτώσεις που συμβαίνουν σε κάθε περιοχή του φάσματος.

Πίνακας 11: Βασικές απορροφήσεις οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 12: Βασικά στοιχεία φασματομέτρου.

Πίνακας 13: Σφάλματα στη διαδικασία της FTIR.

Πίνακας 14: Διαφοροποιήσεις FTIR και IR.

Πίνακας 15: Είδη διαμορφώσεων ATR.

Πίνακας 16: Σύγκριση επιδόσεων των Raman, FTIR-ATR, NIR.

Πίνακας 17: Βασικές παράμετροι πριν τη λήψη φάσματος.

Πίνακας 18: Παράμετροι λήψης φασμάτων για όλες τις μετρήσεις.

Πίνακας 19: Απόδοση κορυφών του φάσματος αφρού νικελίου NF.

Πίνακας 20: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiFOR.

Πίνακας 21: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFO.

Πίνακας 22: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFR.

Πίνακας 23: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFOR.

Πίνακας 24: Συγκεντρτικός πίνακας FTIR κορυφών για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 25: Στατιστικά δεδομένα από την διαδικασία της PCA.

Πίνακας 26: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων.

Πίνακας 27: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων από τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 28: Τιμές  $C_{dl}$ , ECSA για λείο Ni, αφρό νικελίου NF και του αποδοτικότερου υλικού της μελέτης ENF10 για συγκριτική ανάλυση.

Πίνακας 29: Επιπλέον υπολογισμοί από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα.

Πίνακας 30: Συγκεντρτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

Η συνεχώς αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση που χαρακτηρίζει τις σύγχρονες κοινωνίες, έχει καταστήσει τα ορυκτά καύσιμα ως τον κύριο φορέα ενέργειας. Η δυνατότητα αυτών των πόρων να παρέχουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας, ικανοποιώντας τις αυξημένες ενεργειακές ανάγκες έχει οδηγήσει στην εξάρτηση από αυτούς. Ωστόσο, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων προκαλεί ανησυχίες τόσο για τη διαθεσιμότητα των αποθεμάτων τους, όσο και για τις αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον. Τα ζητήματα αυτά καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για ενεργειακή μετάβαση προς βιώσιμες τεχνολογίες, οι οποίες διασφαλίζουν την ενεργειακή επάρκεια χωρίς να επιβαρύνουν το φυσικό περιβάλλον.

Μεταξύ των πιθανών προοπτικών, το υδρογόνο διακρίνεται για την υψηλή ενεργειακή απόδοση με μηδενικές εκπομπές κατά την καύση του. Επιπλέον, παρέχει τη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, ενισχύοντας την ενεργειακή μετάβαση. Μία από τις βιώσιμες μεθόδους παραγωγής του, είναι η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction - HER) μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η διαδικασία αυτή αξιοποιεί ηλεκτρική ενέργεια για τη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο.

Η αποδοτικότητα της ηλεκτρόλυσης του νερού εξαρτάται άμεσα από τη χρήση ηλεκτροκαταλυτικών υλικών. Αυτά τα υλικά, στοχεύουν να μειώσουν την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνοντας την απόδοση της διαδικασίας. Οι σύγχρονες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση των ηλεκτροκαταλυτών, εφαρμόζοντας τεχνικές χαρακτηρισμού και ανάλυσης για την κατανόηση και ενίσχυση της απόδοσής τους. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στα νανοδομημένα υλικά, λόγω των βελτιωμένων καταλυτικών ιδιοτήτων που προσφέρουν.

Η φασματοσκοπία με υπέρυθρη ακτινοβολία αποτελεί μια διαδεδομένη τεχνική μελέτης των ηλεκτροκαταλυτών. Η τεχνική αυτή αξιοποιεί την αλληλεπίδραση του υπέρυθρου φωτός με τις δονήσεις των χημικών δεσμών στα υλικά, παρέχοντας πληροφορίες για τη διαμόρφωση των επιφανειών. Με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας, γίνονται πιο στοχευμένες βελτιώσεις στην ανάπτυξη νέων και πιο αποδοτικών υλικών, συμβάλλοντας στη συνεχιζόμενη βελτίωση των διαδικασιών παραγωγής υδρογόνου.

## Στόχος και διάρθρωση της εργασίας:

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να αναδείξει τη σημασία της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR) στην ηλεκτροκατάλυση, εστιάζοντας στην κατανόηση των μηχανισμών των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς και στη μελέτη της πρακτικής εφαρμογής αυτής της τεχνικής για την ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτών νανοκλίμακας. Η εργασία επίσης επισημαίνει τη σημασία της έρευνας στον τομέα αυτό, για την περαιτέρω βελτίωση των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο – Ενεργειακή Μετάβαση, αναλύεται το ευρύτερο ενεργειακό πλαίσιο, δίνοντας έμφαση στις ανάγκες της ενεργειακής μετάβασης, τις προκλήσεις που την συνοδεύουν και τις διεθνείς στρατηγικές για μια βιώσιμη ενεργειακή οικονομία.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο - Θεωρητικό Υπόβαθρο, διεξάγεται βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη σημασία του υδρογόνου στην «πράσινη» ενέργεια, τις βασικές αρχές που διέπουν την ηλεκτρόλυση ως η διαδικασία παραγωγής του, καθώς και οι μηχανισμοί που σχετίζονται με τους προηγμένους ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Παρουσιάζονται επίσης, εφαρμογές και προοπτικές σε κάθε περίπτωση.

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο – Φασματοσκοπία Υπερύθρου, αναλύονται οι βασικές αρχές της φασματοσκοπικής μεθόδου παρουσιάζοντας τις διαφορετικές τεχνικές και τις εφαρμογές τους, εμβαθύνοντας στην φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με εξασθενημένη ολική ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance - ATR).

Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο - Πειραματικό Μέρος, περιγράφεται η διαδικασία μελέτης καταλυτών που βασίζονται στον αφρό νικελίου (Nickel Foam) με τη φασματοσκοπική τεχνική.

Στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο – Αποτελέσματα και συζήτηση, αναλύονται και ερμηνεύονται τα αντίστοιχα φάσματα με στόχο τη διερεύνηση των δομικών διαφοροποιήσεων και τη συσχέτισή τους με την καταλυτική τους απόδοση.

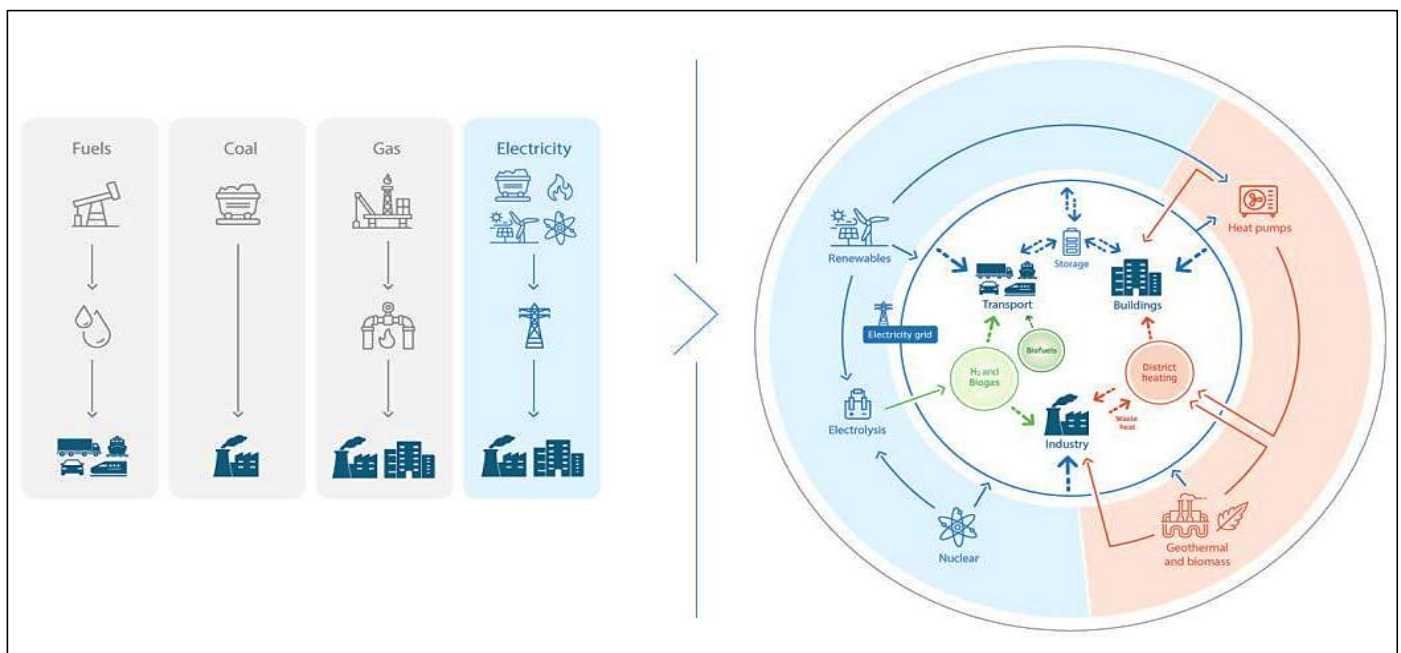
Στο 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο – Συμπεράσματα, παρέχονται τα κύρια ευρήματα της πειραματικής ανάλυσης, καθώς και η σημασία της φασματοσκοπικής τεχνικής σε καταλυτικές εφαρμογές.

# Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Ενεργειακή Μετάβαση

## 2.1. Η ενεργειακή εξέλιξη και η αναγκαιότητα της μετάβασης

Η αξιοποίηση των πηγών ενέργειας στις ανθρώπινες κοινωνίες προσαρμόζεται και εξελίσσεται συνεχώς, ανάλογα με τις ανάγκες και τις συνθήκες κάθε εποχής. Ξεκινώντας από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, η βιομάζα αποτελούσε την κύρια πηγή ενέργειας, καλύπτοντας ανάγκες θέρμανσης και παραγωγής. Κατά τη διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης, ο άνθρακας αποτέλεσε το επόμενο βήμα προόδου, διευκολύνοντας τη μετάβαση σε ευρεία βιομηχανική παραγωγή και εισάγοντας νέες οικονομικές δομές. Ωστόσο, η εξόρυξη και η χρήση του άνθρακα οδήγησε στις πρώτες σημαντικές ανησυχίες για τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, η πλειονότητα των βιομηχανιών σταδιακά στράφηκε σε υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αντικαθιστώντας τον άνθρακα. Αυτοί οι ενεργειακοί πόροι, με την υψηλή ενεργειακή πυκνότητά τους και την ευκολία μεταφοράς και χρήσης, έφεραν απότομη ανάπτυξη της βιομηχανίας και των μεταφορών παγκοσμίως.

Στη σημερινή εποχή, παρόλο που οι εναλλακτικές πηγές όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), το υδρογόνο και η πυρηνική ενέργεια αποτελούν πιο βιώσιμες επιλογές, η συνολική συμβολή τους στην ενεργειακή ζήτηση είναι περιορισμένη. Τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούν να αποτελούν την ενεργειακή βάση της παγκόσμιας οικονομίας, καλύπτοντας περίπου το 80%-85% της συνολικής κατανάλωσης [1].



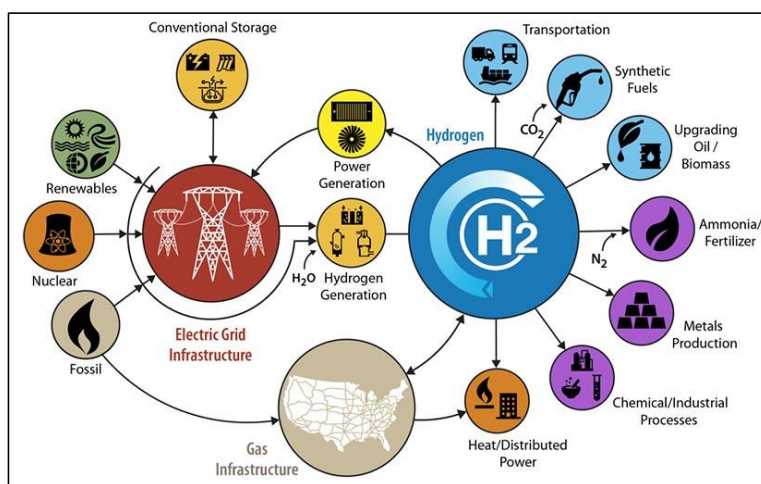
Σχήμα 1: Η μετάβαση σε διασυνδεδεμένο ενεργειακό σύστημα [2].

Κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, απελευθερώνεται σημαντική ποσότητα αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και υδρογονάνθρακες (HCs), επηρεάζοντας σημαντικά το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Οι συνέπειες αυτών των εκπομπών, περιλαμβάνουν φαινόμενα όπως η όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος και οι ακραίες καιρικές συνθήκες, συμβάλλοντας στην κλιματική αλλαγή. Για παράδειγμα, ο ρυθμός αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη υπολογίζεται περίπου  $0.2^\circ\text{C}$  ανά δεκαετία και θεωρείται υψηλός σε κλίμακα αιώνων. Ο στόχος επίτευξης μηδενικών εκπομπών αέριων ρύπων τα επόμενα χρόνια φαίνεται εφικτός, ωστόσο προϋποθέτει άμεσες δράσεις [1, 3].

## 2.2. Προκλήσεις και διεθνείς στρατηγικές

Οι αναπτυσσόμενες χώρες αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην πρόσβαση σε ΑΠΕ και καθαρές πηγές ενέργειας, σε αντίθεση με τα βιομηχανικά κράτη που διαθέτουν τις απαραίτητες υποδομές για επένδυση σε «πράσινες» τεχνολογίες. Οι κοινωνίες που εξαρτώνται από την προμήθεια υδρογονανθράκων αντιμετωπίζουν οικονομικές προκλήσεις, ενώ άλλες με ισχυρή τεχνολογική παραγωγή, αναδεικνύονται σε μεγαλύτερες δυνάμεις στην ενεργειακή αγορά. Αυτές οι ανισότητες καθιστούν την παγκόσμια ενεργειακή πολιτική και την ενεργειακή μετάβαση πιο περίπλοκες, καθώς απαιτούν συνεργασία και κοινές προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτών των περιορισμών [4, 5].

Οι τεχνολογικές και λειτουργικές αναβαθμίσεις είναι επίσης απαραίτητες, καθώς απαιτείται υποστήριξη από συστήματα αποθήκευσης και ευελιξία δικτύων για την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών. Επίσης, η υιοθέτηση του υδρογόνου και άλλων καθαρών τεχνολογιών προϋποθέτει νέες υποδομές. Από οικονομική διάσταση, η μετάβαση επισημαίνει την ανάπτυξη ενός επιχειρηματικού μοντέλου, στηριζόμενο σε στρατηγικές επενδύσεων με οικονομικά κίνητρα ώστε να ενθαρρυνθούν οι πράσινες λύσεις [6, 7].



Σχήμα 2: Το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας: Παραγωγή, αποθήκευση και εφαρμογές στη βιομηχανία [8].

Οι διεθνείς οργανισμοί σκοπεύουν να διαθέσουν στρατηγικές που εγγυώνται μια ισότιμη και βιώσιμη παγκόσμια ενεργειακή μετάβαση, προσαρμοσμένη στις διαφορετικές τοπικές ανάγκες. Για παράδειγμα, ο «Διεθνής Οργανισμός Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας» (IRENA) στοχεύει στην κάλυψη του 90% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας από ΑΠΕ έως το 2050, ενώ προωθεί την ηλεκτροκίνηση, την ενεργειακή αποδοτικότητα και την ανάπτυξη καθαρού υδρογόνου, αντιμετωπίζοντας γεωγραφικές ανισότητες μέσω χρηματοδοτικών μηχανισμών. Το «Global CCS Institute» επικεντρώνεται στην τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS), με στόχο να διπλασιάσει τη δυναμικότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub>, φτάνοντας πάνω από 100 εκατομμύρια τόνους ετησίως έως το 2030 [9, 10].

Επιπλέον, το «Hydrogen Council» [11] ενισχύει επενδύσεις σε καθαρό υδρογόνο, ενώ η «Παγκόσμια Τράπεζα» [12] χρηματοδοτεί αναπτυσσόμενες χώρες για κλιματική δράση και ισότιμη μετάβαση. Η «Διεθνής Υπηρεσία Ατομικής Ενέργειας» (IAEA) [13] προωθεί την ενέργεια σύντηξης, και η «Διεθνής Υπηρεσία Ενέργειας» (IEA) [14] ενισχύει τις αλυσίδες εφοδιασμού καθαρής ενέργειας και βιώσιμης παραγωγής.

# Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Θεωρητικό υπόβαθρο

Η μελέτη του υδρογόνου ως φορέα καθαρής ενέργειας είναι σημαντική για την ενεργειακή μετάβαση. Το «πράσινο» υδρογόνο είναι η πλέον βιώσιμη λύση για μια καθαρή ενεργειακή οικονομία. Στο κεφάλαιο 3.1. παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του υδρογόνου καθώς και η σχέση μεταξύ των τρόπων παραγωγής του και της βιωσιμότητάς τους. Επίσης, αναφέρονται οι βασικές εφαρμογές και οι προκλήσεις του.

Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί τη βασική μέθοδο παραγωγής καθαρού υδρογόνου, αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στο κεφάλαιο 3.2. αρχικά περιγράφεται η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και συγκρίνονται οι βασικοί τύποι. Έπειτα, αναφέρονται οι βασικές εφαρμογές στη βιομηχανία. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι βασικές θερμοδυναμικές και κινητικές αρχές. Τέλος, σημειώνονται οι βασικές προκλήσεις και καινοτομίες.

Η βελτιστοποίηση της ηλεκτρόλυσης εξαρτάται κυρίως από τη μελέτη και το σχεδιασμό των απαιτούμενων καταλυτών. Στο κεφάλαιο 3.3. ορίζονται οι νανοδομημένοι καταλύτες και οι βασικές τους κατηγορίες. Έπειτα, εξηγούνται οι ιδιότητές τους και η σημασία τους για το μηχανισμό της HER. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στους τρόπους με τους οποίους αξιολογείται η αποδοτικότητά τους και αναλύονται οι βασικές δομές που τους αποτελούν. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στους μηχανισμούς δομικών μετασχηματισμών και στη σημασία των δομικών ατελειών ως μέσο ρύθμισης των ιδιοτήτων τους. Παράλληλα, αναφέρονται σχετικά παραδείγματα για το νικέλιο. Τέλος παρουσιάζονται οι τρόποι σύνθεσης και οι τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτών.

## 3.1. Το υδρογόνο στην καθαρή ενέργεια

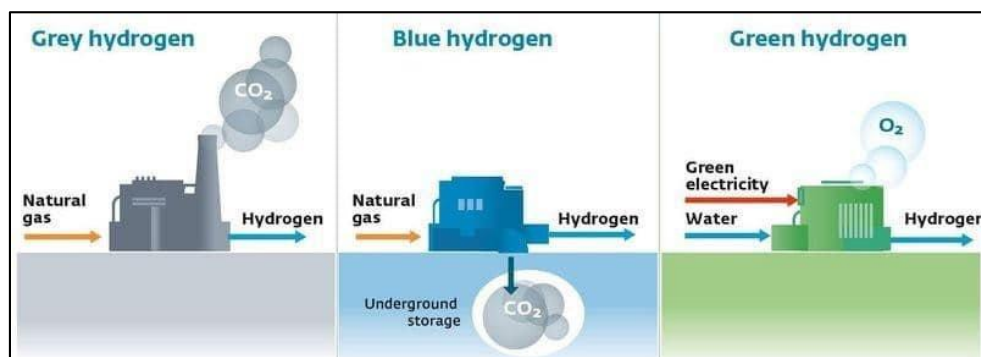
### 3.1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το υδρογόνο ( $H_2$ ) κατέχει τη θέση του ελαφρύτερου στοιχείου στον περιοδικό πίνακα και χαρακτηρίζεται ως ένα άχρωμο και άοσμο αέριο. Δεδομένης της τάσης του να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς, δεν εντοπίζεται στη φύση σε ελεύθερη μορφή αλλά σε συνδυασμούς με άλλα στοιχεία, όπως στο νερό ( $H_2O$ ) ή στους υδρογονάνθρακες ( $CH$ ). Η απομόνωσή του είναι σημαντική, διότι επιτρέπει την αξιοποίησή του σε διάφορες βιώσιμες τεχνολογίες.

Η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου κατά βάρος, είναι τριπλάσια από τη βενζίνη ( $120,1 \text{ MJ/kg}$ ) [15], καθιστώντας το ιδανικό καύσιμο για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αποδοτικότητα. Επιπλέον, η καύση του υδρογόνου παράγει αποκλειστικά νερό, προσφέροντας τη δυνατότητα αποθήκευσης και μεταφοράς ενέργειας χωρίς επιβλαβείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για την υγροποίησή του απαιτείται θερμοκρασία στους  $-252,88^\circ\text{C}$ , μειώνοντας έτσι τον όγκο του κατά 700 φορές, διευκολύνοντας την αποθήκευση και τη μεταφορά του [16].

### 3.1.2. Τύποι υδρογόνου και οικονομική αποδοτικότητα

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί μέσω πολλών μεθόδων, με διαφορετικά επίπεδα αποδοτικότητας και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το παραγόμενο υδρογόνο διακρίνεται σε τρεις βασικές κατηγορίες βάσει της προέλευσής του όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά τους.



Σχήμα 3: Βασικοί τύποι υδρογόνου [17].

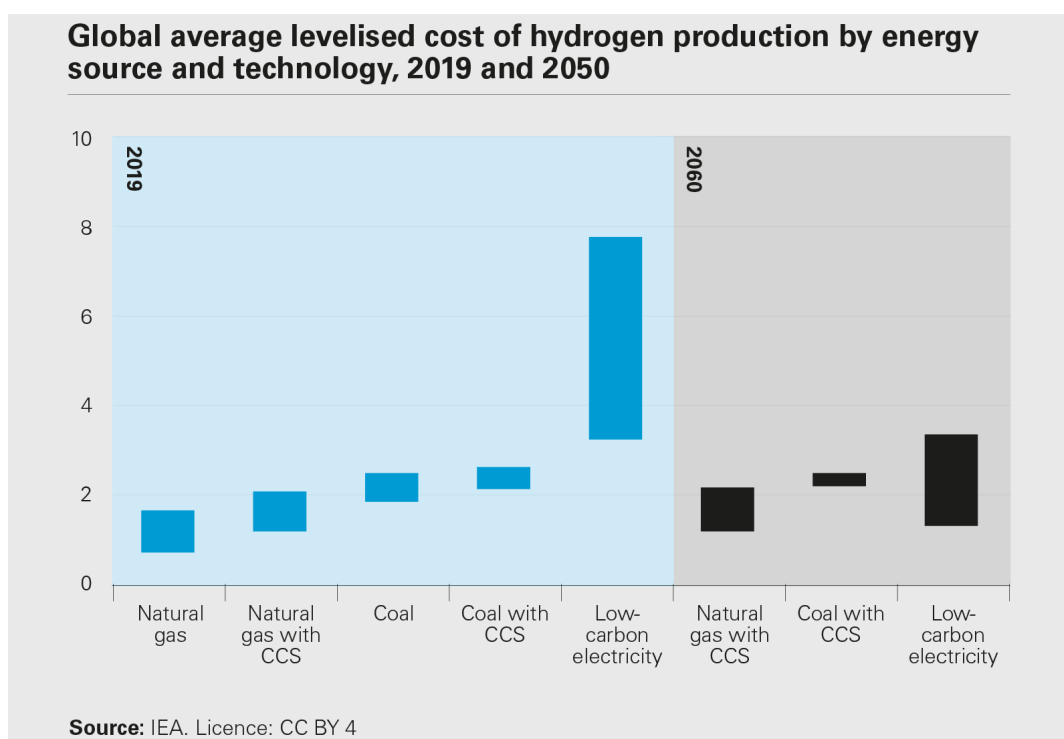
Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά τύπων υδρογόνου.

Τύπος Υδρογόνου	Μέθοδος παραγωγής	Χαρακτηριστικά
Γκρι	Από ορυκτά καύσιμα (SMR, αεριοποίηση, πλάσμα)	Υψηλή απόδοση (60-85%), σημαντικές εκπομπές CO <sub>2</sub> , μη βιώσιμο μακροπρόθεσμα [18, 19].
Μπλε	Από ορυκτά καύσιμα με δέσμευση άνθρακα (CCS)	Μειώνει έως 90% τις εκπομπές CO <sub>2</sub> , απαιτεί ειδικές υποδομές.
Πράσινο	Με ηλεκτρόλυση με ΑΠΕ, φωτοβιολογική, φωτοηλεκτροχημική διάσπαση	Μηδενικές εκπομπές, υψηλό κόστος, περιορισμένη παραγωγή (5%) [20].
Άλλοι τύποι	Ροζ: πυρηνική ηλεκτρόλυση Κίτρινο: ηλιακή ηλεκτρόλυση Τυρκουάζ: πυρόλυση μεθανίου	Δυνατότητα χαμηλών ή μηδενικών εκπομπών, υψηλό κόστος και τεχνολογικές προκλήσεις [21, 22].

Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου εξαρτάται από την πηγή ενέργειας και τις τεχνολογίες που αναλογούν σε κάθε τύπο του. Το «γκρι» υδρογόνο είναι οικονομικότερο, καθώς βασίζεται σε υπάρχουσες υποδομές και τεχνολογίες που είναι ήδη καθιερωμένες. Ωστόσο, η τεχνολογική του απόδοση είναι περιορισμένη, καθώς οδηγεί σε εκπομπές CO<sub>2</sub> περίπου 10 κιλά ανά κιλό υδρογόνου, καθιστώντας το περιβαλλοντικά επιβλαβές [23].

Το «μπλε» υδρογόνο μειώνει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> φτάνοντας περίπου τα 1,5 κιλά CO<sub>2</sub> ανά κιλό υδρογόνου. Αν και η παραγωγή «μπλε» υδρογόνου απαιτεί σημαντικές επενδύσεις σε υποδομές CCS, το κόστος του παραμένει πιο προσιτό από το «πράσινο» και μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας τις υπάρχουσες υποδομές φυσικού αερίου. Επίσης, ενώ επιτυγχάνει υψηλή ενεργειακή απόδοση, εξαρτάται από τις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης άνθρακα και τις πολιτικές υποστήριξης αυτών των τεχνολογιών [23].

Το «πράσινο» υδρογόνο έχει το υψηλότερο κόστος παραγωγής λόγω της δαπανηρής τεχνολογίας ηλεκτρόλυσης και της προϋπόθεσης χρήσης ΑΠΕ. Έτσι αυτός ο τύπος υδρογόνου είναι περίπου τρεις φορές ακριβότερος από το «γκρι», κάτι που περιορίζει την τρέχουσα υιοθέτησή του. Ωστόσο, η τεχνολογική απόδοση της ηλεκτρόλυσης είναι υψηλή και η συνεχιζόμενη έρευνα αναμένεται να μειώσει τα κόστη βελτιώνοντας τη βιωσιμότητά του μακροπρόθεσμα. Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται το κόστος παραγωγής υδρογόνου σε δολάρια (USD) ανά κιλό με βάση την πηγή ενέργειας και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται [24].



Σχήμα 4: Σύγκριση κόστους παραγωγής υδρογόνου ανά διαδικασία τα έτη 2019 και 2050 [24].

### 3.1.3. Εφαρμογές σε βιώσιμες τεχνολογίες

Οι εφαρμογές του υδρογόνου καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, από την παραγωγή ενέργειας έως τις μεταφορές και τη βιομηχανία. Η ενσωμάτωση της ηλεκτρόλυσης με ΑΠΕ, όπως τα φωτοβολταϊκά και τα αιολικά πάρκα, μειώνει σημαντικά το κόστος παραγωγής πράσινου υδρογόνου, ενώ αναδεικνύει τη μέθοδο PEC (photoelectrochemical) φιλική προς το περιβάλλον, με χαμηλές εκπομπές CO<sub>2</sub> [25]. Επιπλέον, το υδρογόνο βελτιώνει την αποδοτικότητα των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας μέσω τεχνικών που μειώνουν τη ζήτηση στο δίκτυο κατά την περίοδο που η κατανάλωση είναι υψηλή. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα συστήματα Power-to-Hydrogen-to-Power (P2H2P), τα οποία μετατρέπουν την ενέργεια που προέρχεται από ΑΠΕ σε υδρογόνο και έπειτα σε ηλεκτρισμό όταν υπάρχει αυξημένη ζήτηση [26].

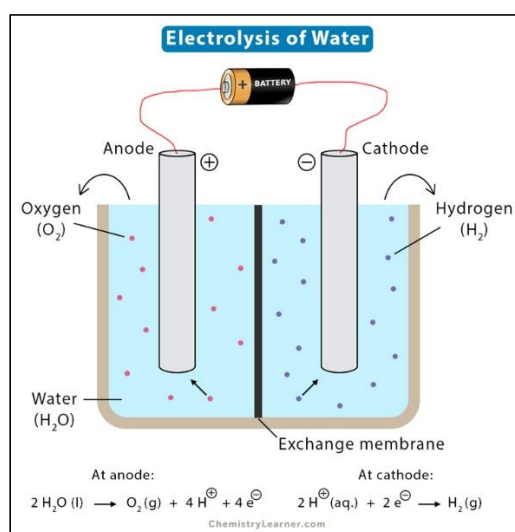
Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου για την κίνηση πλοίων είναι ακόμα μία αποτελεσματική εφαρμογή, λόγω της αυξημένης ενεργειακής αξιοποίησης και των μειωμένων εκπομπών. Επιπλέον, η υιοθέτηση τεχνολογιών κυψελών καυσίμου υδρογόνου μπορεί να μειώσει σημαντικά το ανθρακικό αποτύπωμα και τα λειτουργικά κόστη [27]. Στα συστήματα συμπαραγωγής βασισμένα σε αεριοποίηση βιομάζας, η ενσωμάτωση μίας μονάδας παραγωγής υδρογόνου μειώνει το συνολικό κόστος, σε αντίθεση με την παραγωγή αποκλειστικά ηλεκτρισμού [28]. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται για παραγωγή «πράσινης» αμμωνίας, όπως οι ανανεώσιμες διαδικασίες ηλεκτρόλυσης και η χρήση υδρογόνου από ΑΠΕ. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες βιομηχανίες, επιταχύνοντας τη μετάβαση σε πιο βιώσιμες παραγωγικές διαδικασίες [29].

## 3.2. Ηλεκτρόλυση νερού για παραγωγή υδρογόνου

Στη σύγχρονη εποχή, η ηλεκτροκατάλυση έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, καθώς εστιάζει στη βαθύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ της μοριακής δραστηριότητας των ενδιάμεσων φάσεων μιας αντίδρασης και της συνολικής ταχύτητάς της. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτροκατάλυσης είναι ιδιαίτερα σημαντική σε αυτό το πεδίο, και οι πρόσφατες εξελίξεις σε νανοτεχνολογίες και υπολογιστική χημεία έχουν εμπλουτίσει τις γνώσεις στον τομέα αυτό. Ανεξαρτήτως των προκλήσεων που εξακολουθούν να υπάρχουν, η εντατική έρευνα εγγυάται νέες προοπτικές για την ανάπτυξη αποδοτικότερων καταλυτών.

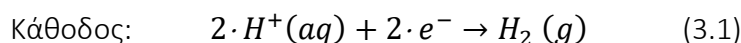
### 3.2.1. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση του νερού αναφέρεται στη διάσπασή του σε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο περιλαμβάνει δύο αγώγιμα μεταλλικά ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ένα διάλυμα ιοντικής φύσης, γνωστό ως ηλεκτρολύτης. Μία πηγή συνεχούς ρεύματος συνδέει τα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα το ένα να φορτίζεται θετικά (άνοδος) και το άλλο αρνητικά (κάθοδος) όπως φαίνεται στο Σχήμα 5. Η ροή ηλεκτρονίων ξεκινά από το ηλεκτρόδιο ανόδου και κινείται προς το ηλεκτρόδιο καθόδου ολοκληρώνοντας έτσι την ηλεκτροχημική διαδικασία [30].

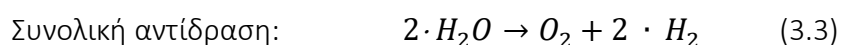
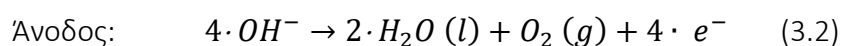


Σχήμα 5: Αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης [30].

Στην καθοδική αντίδραση, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ηλεκτρόδιο καθόδου προσελκύνοντας τα κατιόντα του διαλύματος στην επιφάνειά του. Έτσι, τα ιόντα  $H^+$  αντιδρούν είτε άμεσα με τα ηλεκτρόνια του ηλεκτρολύτη, είτε συνδυάζονται μεταξύ τους για το σχηματισμό μορίων υδρογόνου  $H_2$ . Ο διαχωρισμός αυτός εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατιόντων  $H^+$  στο διάλυμα, την εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση, τη θερμοκρασία του συστήματος, καθώς και τις τοπικές ηλεκτροχημικές συνθήκες γύρω από το ηλεκτρόδιο. Η χρήση καταλυτών με αυξημένη ενεργή επιφάνεια προσφέρει καλύτερη προσρόφηση των ιόντων υδρογόνου και ταχύτερη συνένωση προς σχηματισμό  $H_2$ . Η ημίαντίδραση HER στην κάθοδο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [31, 32].

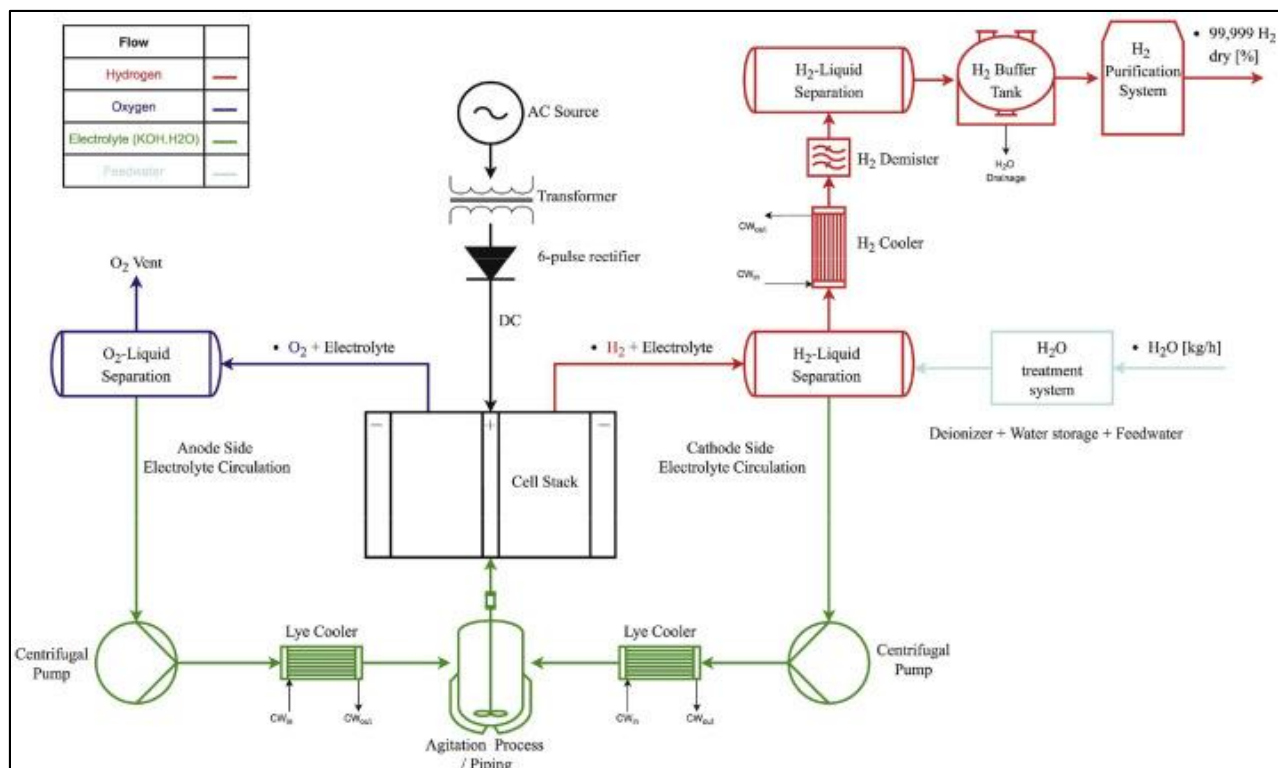


Παράλληλα, τα ανιόντα του διαλύματος ( $OH^-$ ) κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο ανόδου, όπου προσροφώνται και αντιδρούν μεταξύ τους ή με άλλα σωματίδια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ένας από τους βασικούς μηχανισμούς είναι ο σχηματισμός ενδιάμεσων ενώσεων που προκύπτουν είτε από τη συνένωση ιόντων υδροξειδίου ( $OH^-$ ) είτε με άλλα ενεργά σωματίδια σχηματίζοντας ενώσεις όπως το υπεροξείδιο του υδροξυλίου ( $OOH^*$ ). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, απελευθερώνονται μόρια οξυγόνου ( $O_2$ ) μαζί με μόρια νερού. Η διαδικασία αυτή είναι ενεργειακά απαιτητική λόγω του σχηματισμού δεσμών μεταξύ οξυγόνων (O-O), το οποίο καθυστερεί την αντίδραση και αυξάνει την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια. Σε αλκαλικό περιβάλλον, η OER είναι πιο αποδοτική, καθώς το  $OH^-$  είναι διαθέσιμο και η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να προχωρήσει πιο αποτελεσματικά, ενώ η παρουσία αλκαλικών ιόντων ενισχύει τη σταθερότητα του καταλύτη. Η αντίδραση στην άνοδο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [33].



Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται η λειτουργική διάταξη μιας τυπικής εγκατάστασης αλκαλικής ηλεκτρόλυσης. Η διαδικασία ξεκινά με την παροχή εναλλασσόμενου ρεύματος (AC), το οποίο μετατρέπεται σε συνεχές (DC) μέσω ενός μετασχηματιστή και ανορθωτή. Το παραγόμενο ρεύμα τροφοδοτεί την κυψέλη ηλεκτρόλυσης (cell stack), όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής (HER) και οξείδωσης (OER). Η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη (πράσινο χρώμα) διακινείται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο μέσω αντλιών, προκειμένου να διασφαλιστεί η συνεχής ροή και η ψύξη του συστήματος.

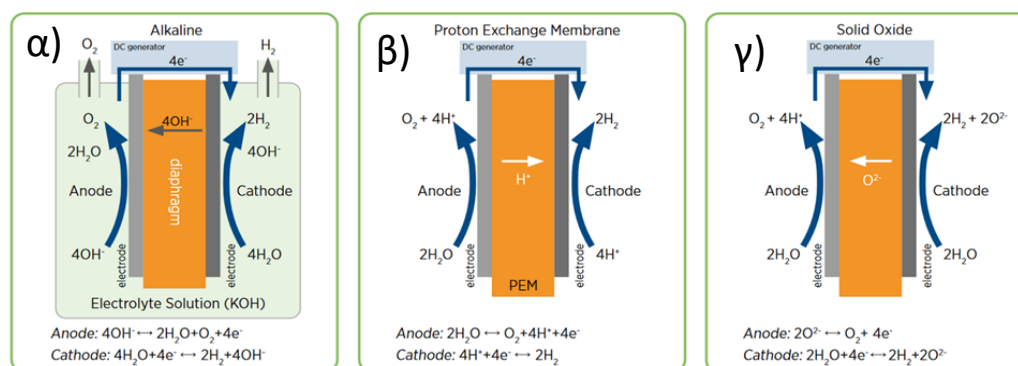
Τα παραγόμενα αέρια, διαχωρίζονται και στη συνέχεια υφίστανται επεξεργασία. Το υδρογόνο (κόκκινο χρώμα) μεταφέρεται σε δεξαμενή αποθήκευσης (buffer tank), ακολουθούμενο από μία διαδικασία καθαρισμού, ώστε να επιτευχθεί μέγιστη καθαρότητα. Ο ηλεκτρολύτης κυκλοφορεί συνεχώς μέσω ψυκτικών μονάδων για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, ενώ το νερό ανακυκλώνεται και καθαρίζεται για τη διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του συστήματος [34].



Σχήμα 6: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού [34].

### 3.2.2. Σύγκριση των τύπων ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση του νερού διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες βάσει του τύπου του ηλεκτρολύτη, των συνθηκών λειτουργίας, της διάταξής τους και των καταλυτών που χρησιμοποιούνται. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν την αποδοτικότητα και το κόστος κάθε μεθόδου για συγκεκριμένες βιομηχανικές ανάγκες. Οι τρεις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι οι παρακάτω.



Σχήμα 7: Βασικές τεχνικές ηλεκτρόλυσης: α) Αλκαλική, β) με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, γ) υψηλής θερμοκρασίας [35].

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση (AEL) (Σχήμα 7 α) αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική, κυρίως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως η παραγωγή υδρογόνου και αμμωνίας. Το σύστημα της AEL περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια σε αλκαλικό διάλυμα (π.χ. NaOH, KOH), τα οποία διαχωρίζονται από μια μεμβράνη για την ανταλλαγή ιόντων. Κατά τη λειτουργία της, το νερό στην κάθοδο διασπάται και παράγεται υδρογόνο και υδροξυλικά ιόντα (OH<sup>-</sup>). Αυτά τα προϊόντα, μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης προς την άνοδο, όπου οξειδώνονται και απελευθερώνεται οξυγόνο.

Η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (Σχήμα 7β) προσφέρει υψηλή αποδοτικότητα και ταχεία απόκριση, καθιστώντας την κατάλληλη για εφαρμογές που απαιτούν ευελιξία και γρήγορη παραγωγή υδρογόνου, όπως οι κυψέλες καυσίμου. Χρησιμοποιεί μια πολυμερή μεμβράνη που επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων (H<sup>+</sup>), ενώ οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται αυξάνουν την αποδοτικότητά της. Ωστόσο το κόστος είναι αυξημένο λόγω των πολυτίμων καταλυτών όπως και το κόστος εγκατάστασης.

Η ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας (SOEC) (Σχήμα 7 γ) είναι η τεχνολογία που χρησιμοποιεί θερμική ενέργεια για ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής ενέργειας. Λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και προσφέρει καλή αποδοτικότητα. Η SOEC αντιμετωπίζει προκλήσεις λόγω του υψηλού κόστους εγκατάστασης και λειτουργίας και τη σχετικά σύντομη διάρκεια ζωής. Ωστόσο, η τεχνολογία συνεχίζει να εξελίσσεται, στοχεύοντας στη μείωση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της χρήσης φυσικού αερίου [36].

Τα χαρακτηριστικά αυτών των τεχνικών συνοψίζονται στον Πίνακα 2 [36, 37].

Πίνακας 2: Σύγκριση διαφορετικών μεθόδων ηλεκτρόλυσης.

Παράμετρος	AEL	PEM	HTEL/SOEC
Απόδοση συστήματος (%)	62-82	67-82	81-86
Πυκνότητα ρεύματος (A/cm <sup>2</sup> )	0.2-0.6	1-3	0.3-1
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	60-95	50-80	700-1000
Πίεση λειτουργίας (bar)	1 - 32	30-35	1-3
Διάρκεια ζωής	20-30 έτη	10-20 έτη	8-20 χιλιάδες ώρες
Κόστος CAPEX (€/kW)	500-1200	1400-2100	>2000
Μέγεθος συστήματος (MW)	έως 100	έως 2.5 MW	έως 0.15

### 3.2.3. Βασικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς, για την επεξεργασία υλικών και τη δημιουργία νέων προϊόντων. Ανάμεσα στις κυριότερες εφαρμογές περιλαμβάνεται:

- Εξαγωγή και διύλιση μετάλλων, μέσω της ηλεκτρόλυσης μεταλλικών αλάτων σε διάλυμα ή τη χρήση τήγματος.
- Παραγωγή χημικών ουσιών, όπως η καυστική σόδα (NaOH) και το χλώριο (Cl<sub>2</sub>), μέσω της ηλεκτρόλυσης της άλμης (NaCl).
- Επιμετάλλωση μετάλλων, για βελτιωμένη αντοχή και εμφάνιση.
- Παραγωγή μεταλλικών πλακών που προορίζονται για εκτύπωση (π.χ. καλούπια).
- Δημιουργία σύνθετων μεταλλικών αντικειμένων.
- Παραγωγή υδρογόνου με υψηλή καθαρότητα.

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο της ηλεκτρόλυσης είναι η παραγωγή υδρογόνου με υψηλή καθαρότητα και χαμηλό κόστος. Η αντίδραση HER που αντιστοιχεί στην παραγωγή υδρογόνου, αξιοποιείται για τη βελτίωση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου (με υλικά όπως MXenes) και για τεχνολογίες Power-to-Gas (P2G) [38], που μετατρέπουν την πλεονάζουσα ανανεώσιμη ενέργεια σε υδρογόνο για αποθήκευση ή παραγωγή συνθετικού μεθανίου. Επιπλέον, η παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου μέσω ΑΠΕ με τεχνολογίες PEM και SOEC, προσφέρουν υψηλή καθαρότητα και μειωμένο κόστος παραγωγής [39]. Τέλος, η HER σε συνδυασμό με την αναγωγή CO<sub>2</sub> αποσκοπεί στην παραγωγή ανανεώσιμων χημικών ουσιών (π.χ. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) που έχουν εφαρμογές ως καύσιμα ή ως πρώτες ύλες στη χημική βιομηχανία αξιοποιώντας το διοξείδιο του άνθρακα [40].

### 3.2.4. Βασικές αρχές και μηχανισμός της αντίδρασης HER

Η διάσπαση του νερού μέσω ηλεκτρόλυσης είναι ενδόθερμη αντίδραση, απαιτώντας εξωτερική ενέργεια για να διασπαστούν οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και οξυγόνου. Η απαιτούμενη τάση είναι γνωστή ως δυναμικό ισορροπίας ( $E^{\text{cell}}$ ). Σε θερμοκρασία δωματίου (298 K, 1 bar), η ελάχιστη απαιτούμενη τάση για την αντίδραση είναι 1.23 V. Ωστόσο, για να επιτευχθεί πλήρης αντίδραση χωρίς θερμικές απώλειες, απαιτείται τάση 1.48 V. Η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης βασίζεται σε τρεις κεντρικούς παράγοντες:

- Αλλαγές Ενθαλπίας ( $\Delta H$ ): Αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ενέργεια για τη διάσπαση των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων του νερού.
- Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ( $\Delta G$ ): Προσδιορίζει την κατεύθυνση και την αποδοτικότητα της αντίδρασης. Αν η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι αρνητική, η αντίδραση είναι αυθόρμητη και μπορεί να προχωρήσει, διαφορετικά απαιτεί εξωτερική ενέργεια.
- Εντροπία ( $\Delta S$ ): Η διάσπαση του νερού σε αέρια προϊόντα οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας, δηλαδή της διάταξης του συστήματος. Αυτή η αύξηση καθιστά τη διάσπαση του νερού πιο ευνοϊκή σε υψηλότερες θερμοκρασίες [41].

Η χημική κινητική της HER εξαρτάται από παράγοντες όπως η συγκέντρωση των ιόντων, η θερμοκρασία και η παρουσία καταλυτών. Η ταχύτητα της αντίδρασης στην HER, καθορίζεται από τα βήματα του μηχανισμού τα οποία σχετίζονται άμεσα με τις κινητικές παραμέτρους και τις ενέργειες ενεργοποίησης που απαιτούνται για κάθε στάδιο. Η εξίσωση Arrhenius συνδέει τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ( $k$ ) με τη θερμοκρασία ( $T$ ) και την ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) όπως φαίνεται παρακάτω [42]:

$$\text{Arrhenius: } k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

Η εξίσωση Butler-Volmer περιγράφει τη ροή του ρεύματος σε σχέση με την υπερδυναμική ( $\eta$ ), δηλαδή την επιπλέον τάση που απαιτείται πέρα από το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης του νερού, λόγω κινητικών αντιστάσεων. Η εξίσωση δίνεται από τη μορφή [42]:

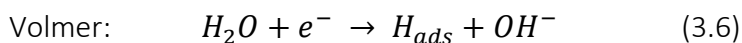
$$\text{Butler-Volmer: } i = i_0 * \left( e^{\frac{a f n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{b f n F \eta}{RT}} \right) \quad (3.5)$$

#### Τα στάδια της αντίδρασης σε αλκαλικές συνθήκες

Τα στάδια της HER είναι στενά συνδεδεμένα με τις κινητικές διαδικασίες και καθορίζονται από τις ενεργειακές απαιτήσεις για την εκτέλεση κάθε βήματος, από τη φύση του καταλύτη και την κινητική συμπεριφορά του συστήματος:

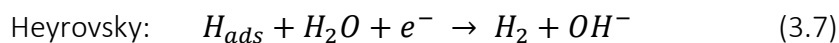
##### 1. Στάδιο Volmer – Ηλεκτροχημική Εκφόρτιση

Στο πρώτο στάδιο (Σχήμα 8α), τα μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και διασπώνται ηλεκτροχημικά, απελευθερώνοντας ιόν υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ) στο διάλυμα και προσροφώντας άτομο υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ταχύτητα της προσρόφησης εξαρτάται από τη φύση του καταλύτη και τη δομή της επιφάνειάς του. Στην περίπτωση αυτή, οι πορώδεις ή νανοδομημένοι καταλύτες αυξάνουν την ενεργή επιφάνεια για την προσρόφηση του  $\text{H}_2$ , βελτιώνοντας την αποδοτικότητα της αντίδρασης.



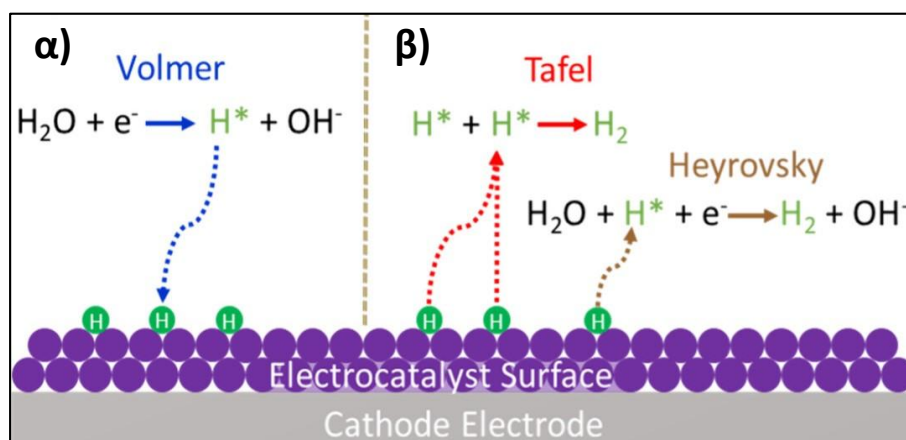
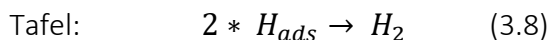
##### 2. Στάδιο Heyrovsky – Ηλεκτροχημική Εκρόφηση

Στο δεύτερο στάδιο, το προσροφημένο άτομο υδρογόνου αντιδρά με ένα μόριο νερού και ένα ηλεκτρόνιο από το ηλεκτρόδιο για να σχηματίσει αέριο υδρογόνο, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ιόν υδροξειδίου. Στο στάδιο αυτό, οι καταλύτες μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση, βελτιώνοντας τη σχηματοποίηση του  $\text{H}_2$  και την ταχύτητα της αντίδρασης.



### 3. Στάδιο Tafel – Χημική Εκρόφηση

Στο στάδιο Tafel (Σχήμα 8β), δύο προσροφημένα άτομα υδρογόνου συνενώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για να σχηματίσουν ένα μόριο  $H_2$ . Η ταχύτητα αυτού του βήματος εξαρτάται από τη δομή και τη δραστικότητα του καταλύτη, καθώς μια πιο κατάλληλη επιφάνεια ευνοεί τη γρήγορη συνένωση των ατόμων υδρογόνου, μειώνοντας έτσι την απαιτούμενη ενέργεια για την αντίδραση. Το βήμα αυτό χρησιμοποιείται ως δείκτης της ταχύτητας αντίδρασης και δείχνει τη σχέση μεταξύ του επιπλέον δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος. Η κλίση Tafel παρέχει πληροφορίες για τη μηχανική αντίδρασης. Όσο μικρότερη είναι η κλίση Tafel, τόσο ταχύτερη είναι η ροή ρεύματος με την αύξηση της τάσης. Οι τιμές της διαφέρουν ανάλογα με το υπερδυναμικό και το είδος του ηλεκτροδίου [43].



Σχήμα 8: Τα τρία στάδια της ηλεκτρόλυσης [44].

#### 3.2.5. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη και ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

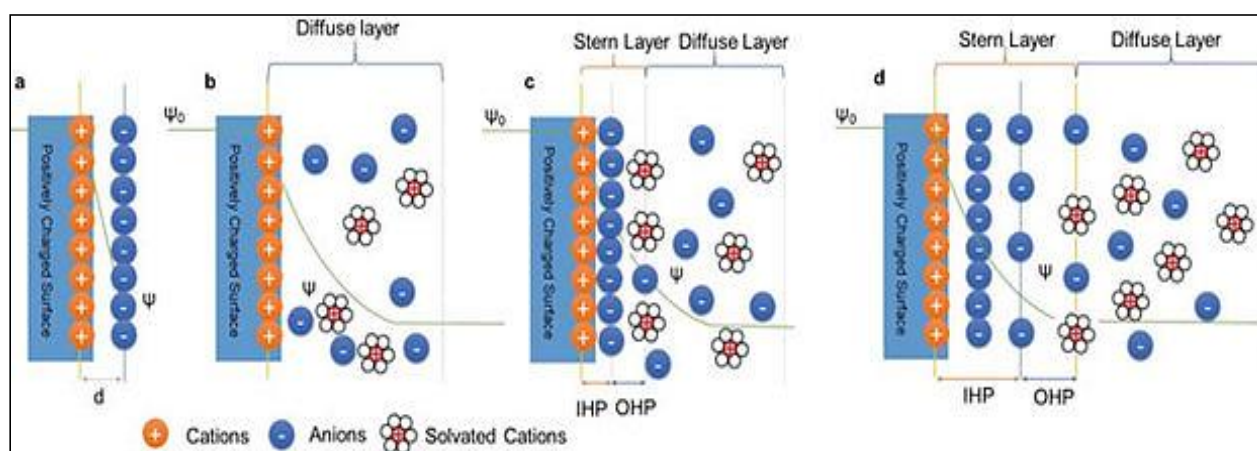
Ο ηλεκτρολύτης επηρεάζει άμεσα τη δυναμική της αντίδρασης και τη σταθερότητα του συστήματος. Σε αλκαλικά μέσα, τα  $OH^-$  ιόντα λειτουργούν ως κύριοι δότες πρωτονίων, ενώ το βήμα Volmer αποτελεί το βραδύτερο στάδιο και καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Η παρουσία του ηλεκτρολύτη διευκολύνει τη διάσπαση του νερού, την απορρόφηση των ιόντων υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη και τη δημιουργία ενεργών θέσεων. Τα κατιόντα, όπως  $K^+$  και  $Na^+$ , αλληλεπιδρούν με τον δεσμό  $M-OH$ , μειώνοντας την ισχύ του και διευκολύνοντας την αντίδραση, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις  $KOH$  ή  $NaOH$  αυξάνουν τη διάχυση των ιόντων και μειώνουν την απαιτούμενη υπέρταση [45].

Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρολύτη με τον καταλύτη μπορεί να επιφέρει ηλεκτροστατικές και δομικές μεταβολές, οι οποίες επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση. Τα υδροξυλικά συμπλέγματα ( $M-OH$ ) μεταβάλλουν την τοπική δομή και συμβάλλουν στη δημιουργία νέων ενεργών θέσεων προσρόφησης. Αυτά τα ενδιάμεσα είδη ενισχύουν την καταλυτική απόδοση και σε συνδυασμό με φαινόμενα όπως το Kirkendall, παρέχουν δυνατότητες για τον σχεδιασμό βελτιστοποιημένων καταλυτών. Επιπλέον, οι δομικές και ηλεκτρονικές μεταβολές που προκαλούνται από τον ηλεκτρολύτη επηρεάζουν την κινητική της αντίδρασης HER και μπορούν να ανιχνευθούν μέσω FTIR, καθώς διαφορετικά ιόντα ή τροποποιήσεις στην επιφάνεια του καταλύτη μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης [46].

Εκτός από τις χημικές αλληλεπιδράσεις, οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις έχουν επίσης καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία του καταλύτη. Η διπλοστοιβάδα Helmholtz (EDL) σχηματίζεται στην επιφάνεια του καταλύτη όταν αυτός έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου και τη δυναμική της αντίδρασης HER [47]. Η EDL αποτελείται από δύο στρώματα:

- Η στρώση Stern, το εσωτερικό, συμπαγές στρώμα όπου γίνεται η βασική προσρόφηση των αντιδρώντων ( $H^+$ ,  $OH^-$ ).
- Η διάχυτη διπλοστοιβάδα (Diffuse Electrical Double Layer), που περιλαμβάνει ιόντα τα οποία δεν είναι άμεσα προσροφημένα αλλά κινούνται ελεύθερα λόγω θερμικής διέγερσης.

Αυτή η διάταξη δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου και τις επιφανειακές αντιδράσεις. Το pH του ηλεκτρολύτη επηρεάζει τη διαμόρφωση αυτών των στρώσεων, καθώς τα  $OH^-$  και  $H_3O^+$  ιόντα ρυθμίζουν τη σταθερότητα των ενδιάμεσων ειδών και την κινητική της HER. Επιπλέον, η φύση των κατιόντων επηρεάζει τη συνοχή των δομών ενυδάτωσης (hydration layers), τη διάχυση των ιόντων και τη σταθερότητα των ενεργών θέσεων [47].



Σχήμα 9.: Διαφορετικές θεωρητικές προσεγγίσεις για την EDL: a) Helmholtz Model, b) Gouy-Chapman Model, c) Gouy-Chapman-Stern Model και d) Modified G-C-S Model [47].

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται οι διαφορετικές προσεγγίσεις για τη δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (EDL), δείχνοντας πώς κατανέμονται τα ιόντα στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα μοντέλα διαφέρουν ως προς τον βαθμό προσρόφησης και διάχυσης των ιόντων, καθώς και την επίδραση επιπλέον αλληλεπιδράσεων στη σταθερότητα και τη δυναμική της HER. Το μοντέλο που αντιπροσωπεύει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνθήκες της HER είναι το Gouy-Chapman-Stern (GCS) Model, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 9 c).

Οι διάφορες μεταβολές που προκαλούνται, επηρεάζουν την προσρόφηση και την κινητική της HER και αυτό μπορεί να εντοπιστεί μέσω FTIR, καθώς διαφορετικά ιόντα ηλεκτρολύτη ή τροποποιήσεις στην επιφάνεια του καταλύτη μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης.

### 3.2.6. Η σημασία των καταλυτών στην αποδοτικότητα της HER

Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) αποτελεί τη διεργασία για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, η υψηλή ενεργειακή απαίτηση και η κινητική δυσκολία της αντίδρασης καθιστούν αναγκαία τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών, οι οποίοι μειώνουν το υπερδυναμικό και αυξάνουν την αποδοτικότητα της διεργασίας. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων, είναι οι πιο αποδοτικοί με το υψηλό τους κόστος και την περιορισμένη διαθεσιμότητά τους να δημιουργούν την ανάγκη για νέες, οικονομικά βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις. Επιπλέον, η σταθερότητα των καταλυτών σε αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα είναι καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματική λειτουργία τους σε βιομηχανική κλίμακα.

Η έρευνα έχει στραφεί προς την ανάπτυξη νανοδομημένων καταλυτών, οι οποίοι παρουσιάζουν βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα λόγω της αυξημένης ενεργής επιφάνειας και της δυνατότητας τροποποίησης των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Παράλληλα, η χρήση τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως η φασματοσκοπία FTIR, επιτρέπει τη μελέτη των μηχανισμών της HER και διευκολύνει τη βελτιστοποίηση των καταλυτών. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες νανοδομημένων καταλυτών, αναλύονται οι μηχανισμοί δράσης τους και εξετάζονται οι δομικές και ηλεκτρονικές παράμετροι που επηρεάζουν την αποδοτικότητά τους.

### 3.3. Νανοδομημένοι καταλύτες για την αντίδραση HER

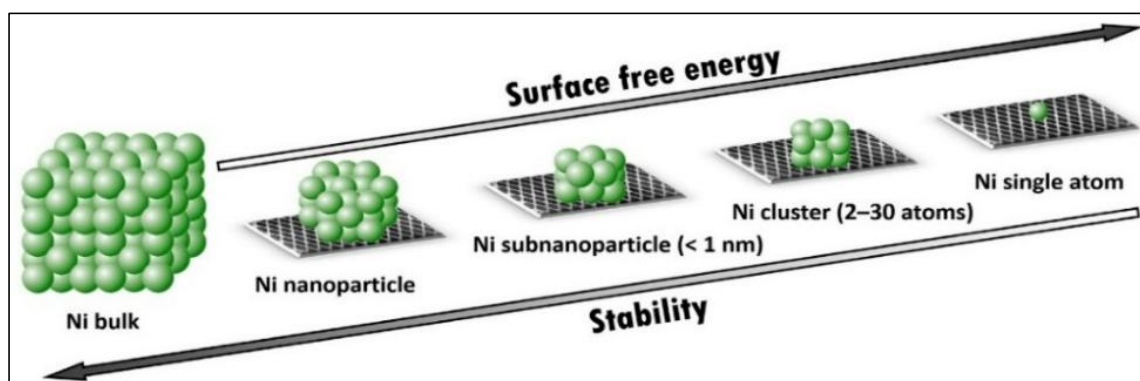
#### 3.3.1. Εισαγωγή στους καταλύτες νανοκλίμακας

Κατά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) χρησιμοποιούνται καταλύτες για τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, ώστε να διευκολυνθεί η κινητική της διαδικασίας. Οι καταλύτες παρέχουν ενεργές θέσεις, δηλαδή ειδικές τοποθεσίες στην επιφάνειά τους όπου τα αντιδρώντα μόρια μπορούν να προσροφηθούν, επιταχύνοντας τα βήματα της HER (Volmer, Heyrovsky και Tafel step). Συνεπώς, η επιλογή και η σύνθεση του καταλύτη είναι σημαντικές, καθώς σχετίζονται άμεσα με την αποδοτικότητα της HER.

Οι νανοδομημένοι καταλύτες αναφέρονται σε υλικά που έχουν διαστάσεις σε κλίμακα νανομέτρου. Ξεχωρίζουν για τη μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (ειδική επιφάνεια), η οποία επιτρέπει περισσότερες αλληλεπιδράσεις με τα αντιδρώντα καθώς παρέχει αυξημένη πυκνότητα ενεργών θέσεων. Αυτές οι ιδιότητες, τα καθιστούν ιδανικά για χημικές διεργασίες, παραγωγή ενέργειας και αποθήκευση υδρογόνου.

Με βάση τις διαστάσεις, τα νανοϋλικά ταξινομούνται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10:

1. Τα «0D» υλικά ή νανοσωματίδια, διαθέτουν όλες τις διαστάσεις τους στη νανοκλίμακα. Τα χαρακτηριστικά τους είναι η πολύ υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, γεγονός που τους επιτρέπει να προσφέρουν πολλές ενεργές θέσεις για καταλυτικές αντιδράσεις. Ωστόσο, ενδέχεται να απαιτούν υποστηρικτικά υποστρώματα για να διατηρήσουν την καταλυτική τους δραστηριότητα, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος συσσώρευσης.
2. Τα «1D» υλικά έχουν δύο διαστάσεις στη νανοκλίμακα, δημιουργώντας «ράβδους» ή «ίνες». Αυτή η διάταξη επιτρέπει την καλύτερη καθοδήγηση της μεταφοράς φορτίου, προσφέροντας έτσι υψηλότερη αγωγιμότητα. Επίσης, η πορώδης δομή τους επιτρέπει περισσότερες ενεργές θέσεις για αντιδράσεις.
3. Τα «2D» υλικά, διαθέτουν επίπεδη δομή (μία διάσταση στη νανοκλίμακα) σχηματίζοντας επίπεδες δομές. Συνδυάζουν υψηλή επιφανειακή περιοχή και καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, προσφέροντας πλεονεκτήματα στην καταλυτική δραστηριότητα και τη μεταφορά φορτίου.
4. Τα «3D» υλικά κατατάσσονται σε καταλύτες με τρισδιάστατες δομές που εκτείνονται σε μεγαλύτερη κλίμακα, αποτελούμενα από υποομάδες νανοδομών. Αυτά τα υλικά προσφέρουν μεγάλη μηχανική και χημική σταθερότητα, λόγω της τρισδιάστατης δομής τους [48].



Σχήμα 10: Διαφορετικές νανοδομές καταλύτη [49].

Η χημική σύνθεση των καταλυτών μπορεί να συνδυάζει διάφορους τύπους, όπως κράματα και οξειδία μετάλλων, διμεταλλικά νανοϋλικά, ανθρακούχα και σύνθετα νανοϋλικά. Αυτοί οι συνδυασμοί επιτρέπουν την τροποποίηση των ιδιοτήτων τους, ενώ ενσωματώνουν διαφορετικά στοιχεία για τη βελτίωση της απόδοσης σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι πιο διαδεδομένοι τύποι καταλυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 3 [48].

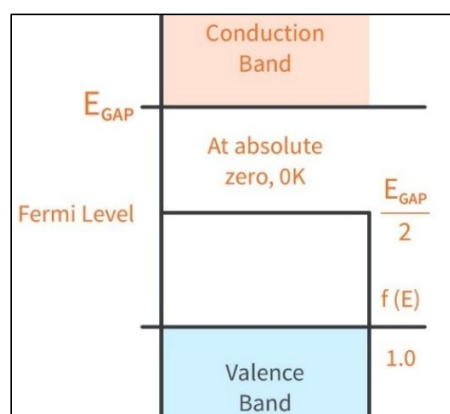
Πίνακας 3: Κύριοι τύποι καταλυτών.

Καταλύτες	Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
Μεταλλικά Νανοσωματίδια	Υψηλή καταλυτική δραστηριότητα Μεγάλη επιφάνεια επαφής	Υψηλό κόστος και περιορισμένη διαθεσιμότητα
TMDs (Transition Metal Dichalcogenides)	Υψηλή επιφανειακή περιοχή Χαμηλό κόστος Ηλεκτροχημική σταθερότητα	Ανάγκη για βελτιστοποίηση της επιφανειακής δραστηριότητας
MOFs και COFs (Metal/ Covalent Organic Frameworks)	Υψηλή επιφανειακή περιοχή Εύκολη τροποποίηση	Σταθερότητα που εξαρτάται από τη δομή και τις συνθήκες
MXenes	Υψηλή αγωγιμότητα Ηλεκτροχημική σταθερότητα	Περιορισμένη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα συμβατικά μέταλλα
Νανοδομημένα Πολυμερή και Γραφένιο	Εύκολη τροποποίηση Χαμηλό κόστος Υψηλή επιφανειακή περιοχή	Χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα

Η νανοδομή των καταλυτών επηρεάζει τη δονητική συμπεριφορά των ατόμων στην επιφάνεια, γεγονός που μπορεί να ανιχνευθεί μέσω FTIR. Οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή ή στην επιφάνεια μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στις φασματικές ιδιότητες, επηρεάζοντας τη συχνότητα των χαρακτηριστικών δονήσεων των επιφανειακών ομάδων.

### 3.3.2. Ηλεκτρονικές παράμετροι και ιδιότητες νανοδομής

Η αλληλεπίδραση των ατόμων του μετάλλου με το υδρογόνο στην επιφάνεια του καταλύτη καθορίζεται από ηλεκτρονικές παραμέτρους που σχετίζονται άμεσα με τη δομή του καταλύτη. Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες είναι το επίπεδο Fermi, το οποίο αντιπροσωπεύει την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια στο μέταλλο όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Η θέση αυτού του επιπέδου καθορίζει τη δυναμική των ηλεκτρονίων και τη φύση της αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο. Συγκεκριμένα, όταν το επίπεδο Fermi είναι κοντά στα d-τροχιακά των ατόμων του μετάλλου, οι δεσμοί με το υδρογόνο είναι πιο ισχυροί, κάτι που ενισχύει την προσρόφηση του υδρογόνου αλλά δυσχεραίνει την αποδέσμευσή του, επιβραδύνοντας τη διαδικασία της αντίδρασης HER. Αντίθετα, όταν το ενεργειακό κέντρο των d-τροχιακών είναι πιο μακριά από το επίπεδο Fermi, η αλληλεπίδραση γίνεται ασθενέστερη και η προσρόφηση ασταθής, μειώνοντας την αποδοτικότητα του καταλύτη στην παραγωγή υδρογόνου [46].



Σχήμα 11: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού και Επίπεδο Fermi [50].

Η θεωρία του d-band εξηγεί πώς το ενεργειακό κέντρο του d-band επηρεάζει την ισχύ των δεσμών μεταξύ του μετάλλου και του υδρογόνου. Όταν βρίσκεται κοντά στο επίπεδο Fermi, οι δεσμοί είναι ισχυρότεροι και η προσρόφηση του υδρογόνου είναι πολύ ισχυρή, δυσκολεύοντας την αποδέσμευσή του. Αντίθετα, αν το ενεργειακό επίπεδο του d-band είναι πιο απομακρυσμένο από το επίπεδο Fermi, οι δεσμοί αδυνατίζουν, καθιστώντας την προσρόφηση ασταθή και την αποδέσμευση του υδρογόνου πιο εύκολη. Στο πλαίσιο αυτό, η βελτιστοποίηση της θέσης του d-band μπορεί να επιτευχθεί μέσω στρατηγικών όπως η κραμάτωση του καταλύτη, η μηχανική τάση και η δημιουργία ελαττωμάτων στην επιφάνεια (όπως κενά θέσεων), τα οποία μεταβάλλουν την τοπική ηλεκτρονική δομή και ενισχύουν τη δέσμευση ή αποδέσμευση του υδρογόνου [51].

Οι δομικές ατέλειες, όπως οι κενές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, είναι κρίσιμα για την τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του καταλύτη. Αυτές οι ατέλειες δημιουργούν τοπικές παραλλαγές στην ηλεκτρονική πυκνότητα, επηρεάζοντας τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων και, συνεπώς, την προσρόφηση ή αποδέσμευση του υδρογόνου.

### Ιδιότητες νανοδομής

Η νανοδομή των καταλυτών, όπως η πορώδης δομή και η υψηλή ειδική επιφάνεια, έχει καθοριστική σημασία για τη βελτίωση της αποδοτικότητας του καταλύτη στην αντίδραση HER. Η παρουσία νανοσωματιδίων ή νανοϋλικών με πορώδη δομή ενισχύει τη διαδικασία προσρόφησης των ιόντων  $H^+$  και επιτρέπει καλύτερη μεταφορά των προϊόντων της αντίδρασης. Όταν τα υλικά έχουν πολύ μικρές διαστάσεις, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες επηρεάζονται έντονα, με τα επιφανειακά άτομα να παρουσιάζουν διαφορετική ηλεκτρονική συμπεριφορά σε σχέση με τα εσωτερικά. Αυτές οι διαφοροποιήσεις επηρεάζουν την προσρόφηση και αποδέσμευση των ιόντων  $H^+$  και του μορίου  $H_2$ , επιταχύνοντας τη διαδικασία της αντίδρασης. Επιπλέον, φαινόμενα όπως η κβαντική σήραγγα (quantum tunneling) επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια να υπερβούν ενεργειακά φράγματα, μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια για την αντίδραση και επιταχύνοντας την ταχύτητά της [51].

Η παρουσία κενών θέσεων στη νανοδομή επίσης ενισχύει τη μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής του καταλύτη, επιτρέποντας μεγαλύτερη ρύθμιση των ενεργών θέσεων και βελτιώνοντας τη γενική καταλυτική απόδοση. Η συνδυασμένη επίδραση της θεωρίας d-band και των δομικών ελαττωμάτων οδηγεί στη δημιουργία πιο αποτελεσματικών καταλυτών για τη διαδικασία HER, καθιστώντας τους πιο αποδοτικούς στην παραγωγή υδρογόνου.

### 3.3.3. Κριτήρια αξιολόγησης καταλυτών

#### 1) Υπέρταση και η κλίση Tafel:

Η υπέρταση αναφέρεται στη διαφορά τάσης που απαιτείται για να ξεκινήσει η αντίδραση, πέρα από την θεωρητική της τιμή. Παρόλο που το θεωρητικό δυναμικό (εξίσωση Nernst) για την αντίδραση HER είναι μηδενικό, οι ενεργειακοί φραγμοί πρακτικά απαιτούν επιπλέον τάση. Αυτή η τάση προκύπτει λόγω των ενεργειακών περιορισμών που συνδέονται με την αυξημένη ενέργεια ενεργοποίησης και την αντίσταση του καταλύτη.

Η κλίση Tafel ( $b$ ) είναι μια ακόμη σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της HER, η οποία δείχνει την εξάρτηση της υπέρτασης ( $\eta$ ) από την πυκνότητα ρεύματος ( $i$ ). Η γραφική παράσταση Tafel μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσεγγιστεί η κλίση και να προσδιορίσουμε την ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η χαμηλότερη τιμή για την κλίση Tafel υποδεικνύει ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων και συνεπώς μικρότερη απαιτούμενη υπέρταση για την παραγωγή της ίδιας πυκνότητας ρεύματος. Επομένως ο καταλύτης είναι αποδοτικότερος. Η σχέση μεταξύ υπέρτασης και ρυθμού αντίδρασης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση 3.9 όπου ο συντελεστής Tafel ( $b$ ) καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης [52].

$$\eta = b \cdot \log(i) \quad (3.9)$$

Ο Πίνακας 4 δείχνει τις υπερτάσεις και τις κλίσεις Tafel για διάφορους καταλύτες, επισημαίνοντας την αποτελεσματικότητα διαφορετικών δομών στην HER. Οι καταλύτες με χαμηλότερη υπέρταση και μικρότερη κλίση Tafel είναι αποδοτικότεροι [52].

Πίνακας 4: Αποδοτικότητα διαφορετικών καταλυτών.

Υλικά	Τύπος	Δυναμικό (mV) για ροή 10mA/cm <sup>2</sup>	Κλίση Tafel (mV/dec)	Αναφορές
MoS <sub>2</sub> /CoS <sub>2</sub> /CC	1D	90	34	[53]
NiSSe/CC		75	125	[54]
FeCoP		49	80	[55]
Ni <sub>2</sub> P/N-C		201	61.9	[56]
MoNi <sub>4</sub> @MoO <sub>3-x</sub>		58.6	44.8	[57]
CoP/NF		270	97.7	[58]
Mo-NiO/Ni	2D	50	86	[59]
CoP NS/CNTs		68	57	[60]
NiFe-LDO		29	82	[61]
CoS <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> @MoS <sub>2</sub>		196	69	[62]
P-PC60@MoS <sub>2</sub>	3D	59	37	[63]
FeOOH/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /NF		56	82	[64]
CoP/NCNFs		166	76	[65]
Ru-NiCoP/NF		44	45	[66]
Ni(Cu)/NF		27	33	[67]

## 2) Φαρανταϊκή Αποδοτικότητα (Faradaic Efficiency):

Η φαρανταϊκή αποδοτικότητα μετρά την αποτελεσματικότητα με την οποία τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση παράγουν υδρογόνο. Αντιπροσωπεύει το ποσοστό του ρεύματος που χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή H<sub>2</sub>. Στους καταλύτες υψηλής ποιότητας, η μεγαλύτερη ποσότητα του ρεύματος συμβάλλει στην παραγωγή υδρογόνου, από ότι σε παράπλευρες αντιδράσεις.

## 3) Ρυθμός αναστροφής (Turnover Frequency - TOF):

Ο ρυθμός αναστροφής (Turnover Frequency, TOF) αναφέρεται στον αριθμό των μορίων που αντιδρούν ανά δευτερόλεπτο, για κάθε ενεργή θέση του καταλύτη. Έτσι διαπιστώνεται η ταχύτητα με την οποία ο καταλύτης μπορεί να εκτελέσει την αντίδραση, καθορίζοντας τον αριθμό των αντιδράσεων ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη. Η παράμετρος TOF παρέχει ένα αξιόπιστο δείκτη της δραστηριότητας του καταλύτη, η οποία μπορεί να βοηθήσει στη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών καταλυτών ή στη βελτιστοποίηση της σύνθεσης του καταλύτη. Ωστόσο, η ακριβής μέτρηση του TOF μπορεί να είναι δύσκολη σε καταλύτες με ποικιλία ενεργών θέσεων ή σε πιο σύνθετα συστήματα [68].

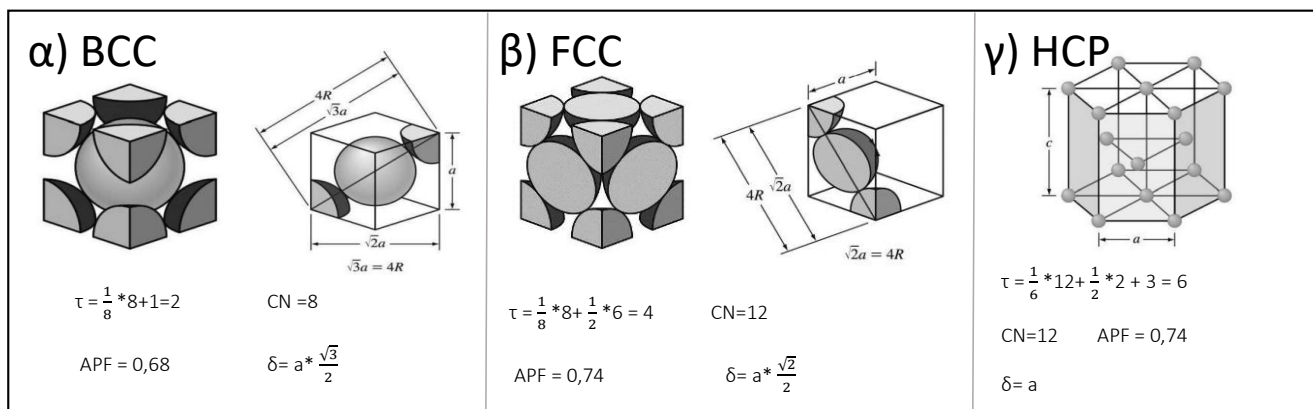
## 4) Σταθερότητα:

Η σταθερότητα του καταλύτη αποτελεί κριτήριο αξιολόγησης των καταλυτών. Προκύπτει από μεθόδους όπως η κυκλική βολταμετρία (CV) ή η γραμμική βολταμετρία (LSV), όπου μετρείται η μεταβολή της υπέρτασης μετά από πολλές επαναλήψεις της αντίδρασης. Οι διαδικασίες αυτές προσφέρουν στοιχεία για την απόδοση του καταλύτη σε βάθος χρόνου. Εναλλακτικά, μπορούν να εφαρμοστούν μέθοδοι για την εκτίμηση της σταθερότητας σε συγκεκριμένο ρεύμα, καταγράφοντας τη μεταβολή του δυναμικού με την πάροδο του χρόνου. Εάν η υπέρταση παραμένει σταθερή, αυτό υποδεικνύει υψηλή σταθερότητα του καταλύτη [69].

### 3.3.4. Κρυσταλλικές δομές και η επίδραση των ατελειών στην HER

Η συμπεριφορά των καταλυτών εξαρτάται άμεσα από τη δομή τους. Στην περίπτωση της αντίδρασης HER, οι κρυσταλλικές δομές επηρεάζουν άμεσα την προσρόφηση του υδρογόνου και τη δέσμευση των ενδιάμεσων προϊόντων, καθορίζοντας την απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης.

Στα στερεά σώματα, η διάταξη των ατόμων ακολουθεί ένα επαναλαμβανόμενο μοτίβο που δημιουργεί μια οργανωμένη δομή, γνωστή ως κρυσταλλική δομή. Αυτή η δομή χαρακτηρίζεται από την περιοδική επανάληψη ενός στοιχειώδους κυττάρου, το οποίο αποτελεί τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα του κρυστάλλου. Οι διαφορετικές γεωμετρίες και ιδιότητες αυτών των δομών επηρεάζουν τη συμπεριφορά των υλικών, όπως τη μηχανική αντοχή, τη θερμική αγωγιμότητα και τη χημική δραστηριότητα. Οι τρεις βασικές κρυσταλλικές δομές που συναντώνται σε μεταλλικούς καταλύτες είναι οι παρακάτω.



Σχήμα 12: Βασικές κρυσταλλικές δομές και οι παράμετροί τους [70].

#### 1) BCC (Body-Centered Cubic):

Στη δομή BCC, η κυψελίδα είναι κυβική με μήκος πλευράς  $a$ . Τα άτομα είναι τοποθετημένα στις 8 κορυφές της κυψελίδας και ένα στο κέντρο όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 α). Η δομή BCC δεν είναι συμπαγής σε σχέση με άλλες δομές. Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από αυτή τη δομή, παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα υπό συγκεκριμένες συνθήκες, όπως σε αλκαλικά ή υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντα. Ωστόσο, η δομή αυτή είναι λιγότερο αποδοτική για την αντίδραση HER λόγω της αδύναμης προσρόφησης  $H^+$  [71].

#### 2) FCC (Face-Centered Cubic):

Στο σύστημα αυτό, η κυψελίδα είναι επίσης κυβική με μήκος πλευράς  $a$ . Τα άτομα είναι τοποθετημένα στις 8 κορυφές του κύβου και στα κέντρα των 6 εδρών του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 β). Η κυψελίδα αυτή, διαθέτει υψηλή πυκνότητα επομένως συμπαγή δομή. Η FCC δομή είναι θερμοδυναμικά σταθερή λόγω της υψηλής πυκνότητας και της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως η ηλεκτροκατάλυση, καθώς οι καταλύτες με FCC δομή, προσροφούν και απελευθερώνουν το υδρογόνο με μεγάλη αποδοτικότητα. Το νικέλιο έχει σταθερά πλέγματος  $a = 0,352\text{nm}$  και ατομική ακτίνα  $r = 0,125\text{nm}$  [71].

#### 3) HCP (Hexagonal Close-Packed):

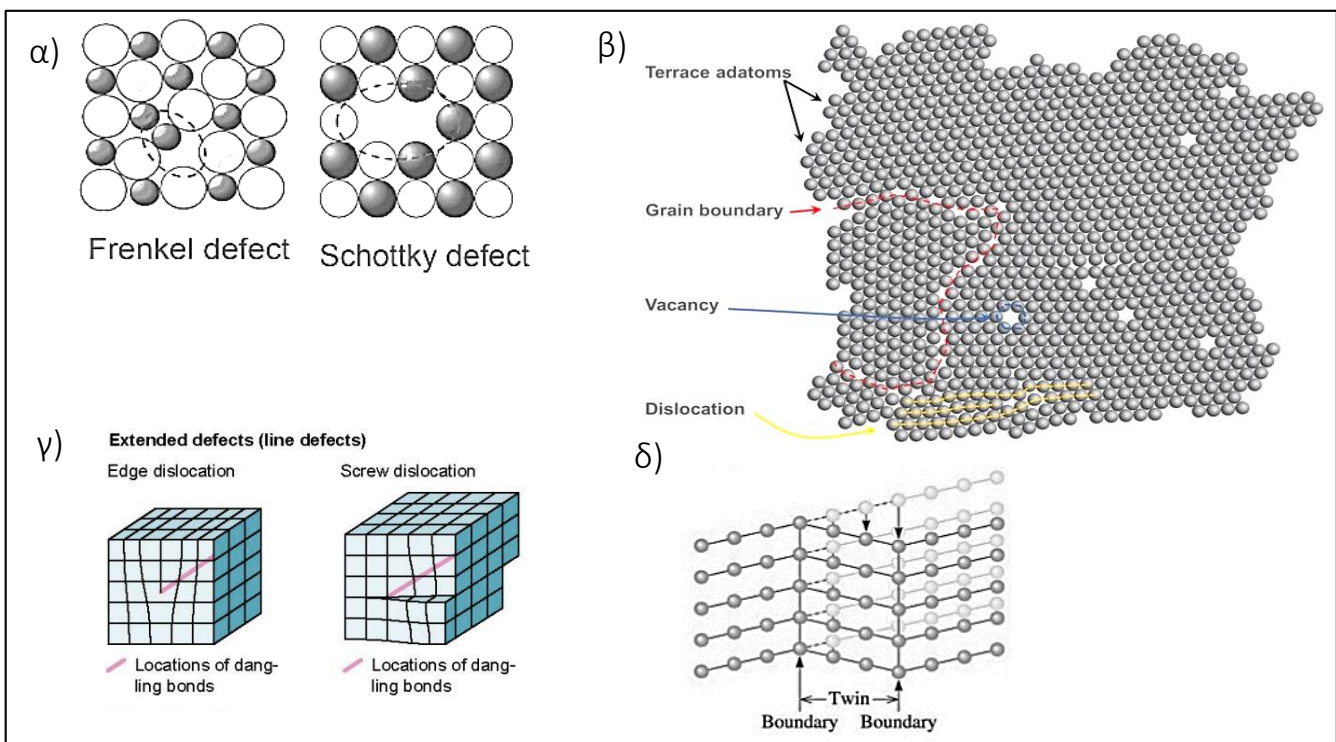
Σε αυτή την περίπτωση, η κυψελίδα είναι εξαγωνική. Τα άτομα είναι τοποθετημένα στις κορυφές και στα κέντρα των δύο βάσεων καθώς και ενδιάμεσα στο εσωτερικό της όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 γ). Η HCP εμφανίζει αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Τα υλικά όπως το Ru, με HCP δομή, δείχνουν υψηλή σταθερότητα και δραστηριότητα [71].

Στη πραγματικότητα, η δομή των υλικών δεν συμφωνεί απόλυτα με τα προηγούμενα πρότυπα. Οι ατέλειες, όπως τα κενά θέσεων, οι γραμμικές ανωμαλίες ή οι διαταραχές στη στοίβαξη είναι αναπόφευκτες. Αυτές οι διαταραχές, έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς μπορούν να λειτουργήσουν ως ενεργά κέντρα που προάγουν την προσρόφηση, τη διάχυση και τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων. Η στοχευμένη προσαρμογή αυτών των ατελειών είναι ευρέως

χρησιμοποιούμενη στρατηγική για καλύτερη απόδοση και σταθερότητα. Οι βασικότερες ατέλειες φαίνονται στον Πίνακα 5 και στο Σχήμα 13.

Πίνακας 5: Σύνοψη των ατελειών πλέγματος [71].

Ατέλειες	Περιγραφή	Επίδραση στις ιδιότητες
Πλεγματικά κενά	Απουσία ατόμων από τις αναμενόμενες θέσεις (οπές).	Δημιουργούν ενεργές θέσεις, αυξάνουν τη διάχυση και την προσρόφηση μορίων.
Ενθέματα ατόμων	Άτομα τοποθετούνται σε μη κανονικές θέσεις στο πλέγμα.	Προκαλούν τοπικές παραμορφώσεις, αυξάνουν την ενεργειακή πυκνότητα και τη δραστηριότητα.
Schottky	Ταυτόχρονη απομάκρυνση κατιόντος και ανιόντος.	Ενισχύουν τη διάχυση φορτίων και βελτιώνουν την ηλεκτροχημική δραστηριότητα.
Frenkel	Μετατόπιση ατόμου από τη φυσική του θέση σε ενδιάμεση θέση.	Δημιουργούν τοπικές ανωμαλίες και βελτιώνουν τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων.
Ακμής	Διακοπή ενός επιπέδου ατόμων μέσα στο πλέγμα.	Δημιουργούν ενεργές θέσεις για προσρόφηση και αυξάνουν τη δραστηριότητα στην HER.
Κοχλία	Σπειροειδής μετατόπιση των ατόμων.	Δημιουργούν κανάλια για τη μεταφορά φορτίων, βελτιώνοντας την αγωγιμότητα.
Όρια κόκκων	Διεπιφάνειες μεταξύ διαφορετικά προσανατολισμένων τμημάτων.	Παρέχουν ενεργές θέσεις για την προσρόφηση και τη διάσπαση μορίων.
Διδυμίες	Κατοπτρική συμμετρία ενός τμήματος του κρυστάλλου σε σχέση με το υπόλοιπο.	Επηρεάζουν την παραμόρφωση των ατόμων και τη μηχανική αντοχή.
Επιστοιβάξης	Ανομοιόμορφη στοίβαξη των επιπέδων του πλέγματος.	Διευκολύνουν τη διάχυση φορτίων και την κίνηση πρωτονίων, μειώνοντας την αντίσταση στην HER.

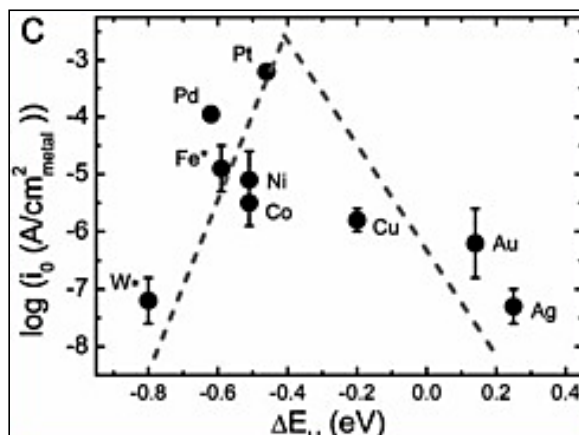


Σχήμα 13: Ατέλειες κρυσταλλικού πλέγματος: α) Ατέλειες Schottky και Frenkel: [72], β) Επιφανειακές οπές και όρια κόκκων: [73], γ) Γραμμικές ατέλειες: [74], δ) Διδυμίες: [75].

Οι ατέλειες επιτρέπουν την προσαρμογή των ιδιοτήτων των υλικών με βάση τις ανάγκες κάθε εφαρμογής. Η ρύθμιση της δομής των υλικών δημιουργώντας ή ελέγχοντας τις ατέλειες μπορεί να διευκολύνει τις μεταβάσεις από μία φάση σε άλλη, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή άλλων εξωτερικών παραμέτρων.

### 3.3.5. Γενική ανασκόπηση καταλυτών και δομικοί μετασχηματισμοί

Μία συνολική εικόνα για την αποδοτικότητα των καταλυτών στην HER μπορεί να αποκτηθεί μέσω διαγραμμάτων όπως το παρακάτω. Το Σχήμα 14 δείχνει τη σχέση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ( $i_0$ ) και της ενέργειας δεσμού υδρογόνου  $\Delta E_H$  σε αλκαλικές συνθήκες. Η βέλτιστη καταλυτική δραστηριότητα επιτυγχάνεται στην κορυφή της πυραμίδας [71]. Επιπλέον, ο Πίνακας 6 περιέχει μία γενική ανασκόπηση των διαφόρων καταλυτών.



Σχήμα 14: Καταλυτική δραστηριότητα σε αλκαλικές συνθήκες (Volcano plot) [71].

Πίνακας 6: Βασικοί καταλύτες και χαρακτηριστικά [46].

Κατηγορία	Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί	Αντιμετώπιση περιορισμών
Ευγενή μέταλλα	Υψηλή δραστηριότητα HER, ιδανικός δεσμός M-H	Υψηλό κόστος, περιορισμένη διαθεσιμότητα	Χρήση κραμάτων, νανοσωλήνων, αζωτούχες τροποποιήσεις
Μέταλλα μετάπτωσης	Καλή ανταλλαγή υδρογόνου, χαμηλή $\Delta G_H$	Χαμηλότερη δραστηριότητα από τα ευγενή μέταλλα	Συνδυασμοί με άλλα υλικά, γραφενικά νανοϋλικά
Οξειδία μετάλλων	Υψηλή αγωγιμότητα, καλή απόδοση	Αδύναμη προσρόφηση υδρογόνου	Ενσωμάτωση σε άνθρακα, αύξηση πορώδους
Νιτρίδια μετάλλων	Τροποποίηση ηλεκτρονικής δομής, υψηλή σκληρότητα	Χαμηλή σταθερότητα	Ενσωμάτωση σε άνθρακα
Καβρίδια μετάλλων	Καλή ηλεκτρονική δομή, υψηλή δραστηριότητα	Μειωμένη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες	Ενσωμάτωση σε γραφένιο
Φωσφίδια μετάλλων	Καλή αγωγιμότητα, ισχυρή προσρόφηση υδρογόνου	Υψηλό κόστος, περιορισμένη διαθεσιμότητα	Ενσωμάτωση σε νανοσωματίδια, άνθρακα
Δισουλφίδια μετάλλων	Καλή δραστηριότητα στις άκρες κρυστάλλων	Ανάγκη δομικών βελτιώσεων	Μηχανική βελτίωση, προσθήκη οξυγόνου
Μη μεταλλικοί καταλύτες	Χαμηλό κόστος, χωρίς χρήση μετάλλων	Χαμηλή δραστηριότητα και σταθερότητα	Προσθήκη αζώτου και θείου στο γραφένιο

#### Μετασχηματισμοί δομής και διάχυση

Οι μετασχηματισμοί φάσεων συμβαίνουν όταν ένα υλικό αλλάζει από μία κρυσταλλική διάταξη ή μορφή σε μία άλλη. Για παράδειγμα, όταν ένα ξένο στοιχείο προστίθεται σε ένα καθαρό μέταλλο, η κρυσταλλική δομή του μετάλλου αλλάζει. Σε αυτή την περίπτωση, το νέο κράμα σχηματίζει ένα στερεό διάλυμα με διαφορετική κρυσταλλική δομή από το αρχικό μέταλλο, ενώ παράλληλα μπορούν να σχηματιστούν και ενδιάμεσες ενώσεις μεταξύ των δύο στοιχείων. Αυτό αποτελεί ένα τρόπο διαμόρφωσης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών.

Τα άτομα μετακινούνται μέσα στο υλικό μέσω διάχυσης. Ο μηχανισμός της, εξαρτάται από την κίνηση των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία απαιτεί ενέργεια που παρέχεται από τις θερμικές δονήσεις των ατόμων. Όταν η θερμική ενέργεια είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης, τα άτομα είναι σε θέση να κινηθούν και να γεμίσουν τα κενά του πλέγματος. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο περισσότερα κενά δημιουργούνται και η θερμική ενέργεια των ατόμων αυξάνεται, επιταχύνοντας τη διαδικασία διάχυσης. Η διάχυση μπορεί να εκτείνεται είτε στον όγκο του υλικού, είτε μέσω επιφανειών ή στα όρια κόκκων. Στην περίπτωση που αφορά τον όγκο του υλικού, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή και η διάχυση είναι αργή. Αντιθέτως, στα όρια των κόκκων όπου τα άτομα είναι λιγότερο οργανωμένα, η διάχυση είναι ευκολότερη λόγω της χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης [46].

### Πολυμορφία και αλλοτροπία

Ο πολυμορφισμός ή αλλοτροπία αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα στοιχεία και ενώσεις μπορούν να κρυσταλλωθούν σε περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Οι βασικές κρυσταλλικές δομές (BCC, FCC, HCP) συνδυάζονται με πιο σύνθετες φάσεις, επιτρέποντας μεταβάσεις που επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Η εισαγωγή ξένων στοιχείων δημιουργεί νέες δομές, όπως στερεά διαλύματα ή φάσεις «Laves», που συνδυάζουν χαρακτηριστικά διαφορετικών φάσεων. Αυτές οι δομικές μεταβολές συχνά συνοδεύονται από διαφοροποιήσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού. Στις περιπτώσεις που οι αλλαγές προκύπτουν από αλλαγή του είδους του χημικού δεσμού, οι διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες είναι σημαντικές. Για παραδείγματα, ο κασίτερος σε θερμοκρασία μικρότερη των 16 °C, έχει την κρυσταλλική δομή του διαμαντιού (τετραεδρική) λόγω του ομοιοπολικού δεσμού και είναι εύθραυστος. Αντίθετα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, έχει τετραεδρική ορθοκεντρωμένη δομή λόγω μεταλλικού δεσμού και παρουσιάζει μεγάλη πλαστικότητα [46].

### 3.3.6. Δομικές μεταβολές του νικελίου ως καταλύτης

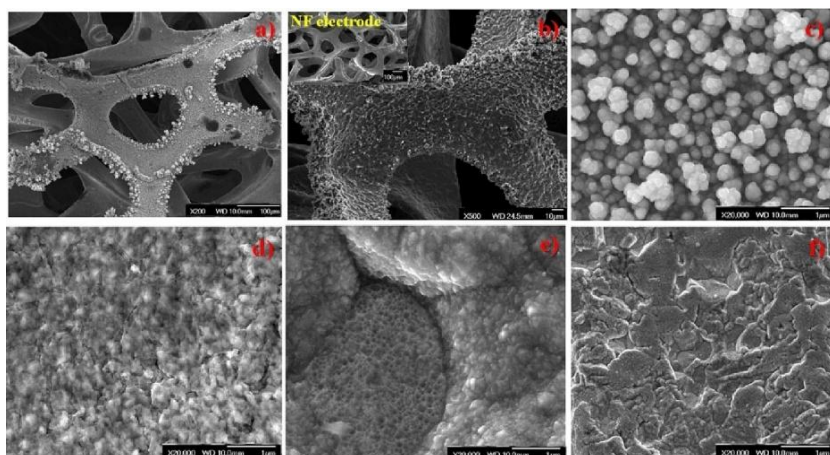
Το νικέλιο (Ni) είναι ένα σιδηρομαγνητικό μέταλλο με υψηλή αντοχή στην οξείδωση και τη διάβρωση. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμος ηλεκτροκαταλύτης για την HER, κυρίως σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Παρόλο που το καθαρό νικέλιο δεν είναι τόσο δραστικό όσο οι καταλύτες ευγενών μετάλλων, μπορεί να παρουσιάσει εξαιρετικές επιδόσεις όταν συνδυάζεται με άλλα μέταλλα για τη βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Ως μέταλλο μετάπτωσης, εμφανίζει πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης (κυρίως +2), που του επιτρέπουν να συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ενώ η ηλεκτρονική του διαμόρφωση ([Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) του δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με αντιδρώντα όπως το υδρογόνο. Κατά την HER, το νικέλιο διασπά το δεσμό O-H και σταθεροποιεί ενδιάμεσες μορφές υδρογόνου, συμβάλλοντας στην αποτελεσματική παραγωγή H<sub>2</sub> [76].

Σε καταλυτικές εφαρμογές, το νικέλιο χρησιμοποιείται σε κράματα και ετεροδομές, οι οποίες μειώνουν το υπερδυναμικό της αντίδρασης HER. Η έρευνα συνεχίζει να επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση της ηλεκτρονικής δομής και των νανοδομών του νικελίου, προκειμένου να αυξηθεί η σταθερότητα και η απόδοσή του στην HER, προσφέροντας εναλλακτικές χαμηλού κόστους για την παραγωγή υδρογόνου.

### Παράδειγμα σε αφρό νικελίου

Ένα ακόμα παράδειγμα στρατηγικής διαχείρισης των διαφορετικών ενώσεων που προκύπτουν, αποτελεί μία μελέτη [77], η οποία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη καταλυτών από αφρό νικελίου, με στόχο την αύξηση της απόδοσης παραγωγής υδρογόνου. Η χρονική διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης των νανοσωματιδίων νικελίου (ENF) πάνω στον αφρό νικελίου, επηρεάζει τις φάσεις του και την καταλυτική απόδοση. Όσο αυξάνεται ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης, τόσο αλλάζει η δομή του ηλεκτροδίου. Αυτό μπορεί να βελτιώσει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αλλά ενδέχεται να σχηματιστούν συσσωματώματα που εμποδίζουν τη ροή του ηλεκτρολύτη και τελικά η απόδοση της HER να μειωθεί. Επομένως, απαιτείται βέλτιστη ρύθμιση του χρόνου για ομοιόμορφη κατανομή των ενδιάμεσων ενώσεων (NiOH<sup>+</sup>, NiOH<sub>ads</sub>) και βελτίωση της ενεργής επιφάνειας [77].

- Καθαρό Νικέλιο (Ni): Κατά την ηλεκτροαπόθεση, τα ιόντα  $Ni^{2+}$  σχηματίζουν νικέλιο στην επιφάνεια του αφρού νικελίου. Η παρουσία του, προσφέρει θέσεις για αντίδραση.
- Υδροξείδιο του Νικελίου(II) ( $Ni(OH)_2$ ): Σε αλκαλικά διαλύματα (π.χ. KOH), το νικέλιο οξειδώνεται σχηματίζοντας το  $Ni(OH)_2$ . Η β-φάση του  $Ni(OH)_2$ , έχει αυξημένη σταθερότητα και μικρότερη υπέρταση σε σύγκριση με άλλες φάσεις.
- Οξειδίο Νικελίου (II) ( $NiO$ ): Το  $NiO$  μπορεί να αυξήσει την αντίσταση στην HER, μειώνοντας την καταλυτική απόδοση. Αυτό φαίνεται στα αποτελέσματα της μελέτης, όπου η παρουσία του  $NiO$  στα ηλεκτρόδια οδηγεί σε υψηλότερες τιμές υπέρτασης.



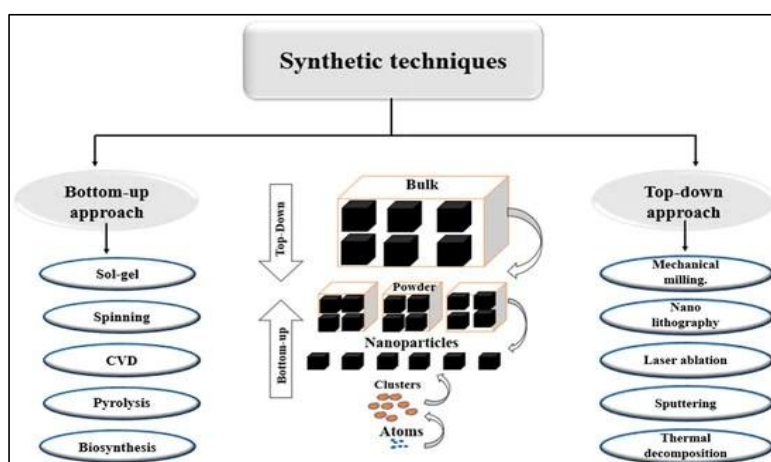
Σχήμα 15: Ανάλυση SEM των ENF για: a) 5 λεπτά, (b, c) 10 λεπτά, d) 20 λεπτά, e) 30 λεπτά και f) 40 λεπτά ηλεκτροαπόθεσης σε διάφορες κλίμακες μεγέθυνσης [77].

Στο Σχήμα 15 φαίνονται όλα τα σχετικά ηλεκτρόδια. Η μελέτη συμπεραίνει ότι το ENF με 10 λεπτά απόθεση (b,c) προσφέρει τη βέλτιστη ισορροπία μεταξύ απόθεσης και ομοιομορφίας των ενδιάμεσων ενώσεων, εξασφαλίζοντας μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και καλύτερη απόδοση.

Συνεπώς, για τη σύνθεση αποδοτικών καταλυτών δίνεται βάση στη στρατηγική αξιοποίηση και το συνδυασμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών με τρόπο που να επιτρέπει την αποτελεσματική διαχείριση των ενδιάμεσων φάσεων, των φαινομένων διάχυσης και της δυναμικής των επιφανειών. Επομένως, η προσεκτική ρύθμιση της σύστασης, της δομής και των ενεργειακών φραγμάτων που σχετίζονται με τις ενδιάμεσες ενώσεις, διασφαλίζει τη βέλτιστη ισορροπία μεταξύ σταθερότητας και δραστηκότητας. Έτσι, οι καταλύτες σχεδιάζονται με στόχο τη μέγιστη αποδοτικότητα, προσαρμοσμένοι στις απαιτήσεις της HER.

### 3.3.7. Σύνθεση νανοδομημένων καταλυτών

Η σύνθεση των νανοδομημένων καταλυτών προϋποθέτει τεχνικές που εξασφαλίζουν ακριβή έλεγχο του μεγέθους, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων παρέχοντας ταυτόχρονα ευελιξία για διαφορετικά υλικά. Οι κύριες μέθοδοι σύνθεσης ταξινομούνται σε προσεγγίσεις «top-down» και «bottom-up», με τεχνικές που εξυπηρετούν διαφορετικές ανάγκες [78].



Σχήμα 16: Τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών βάσει των προσεγγίσεων Bottom-up και Top-down [78].

Η προσέγγιση «Top-down» βασίζεται στη μείωση του μεγέθους των υλικών σε νανοδομές μέσω μηχανικών, φυσικών ή χημικών διεργασιών. Οι βασικότερες τεχνικές συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Μέθοδοι σύνθεσης Top-down.

Μέθοδοι Top-down	Περιγραφή
Μέθοδος αποκόλλησης	Μηχανική, χημική ή υπερηχητική αποκόλληση νανοστρωμάτων από πολυεπίπεδα υλικά, διατηρώντας τη δομή τους.
Νανολιθογραφία (Nanolithography)	Δημιουργία νανοδομών με χάραξη μέσω ηλεκτρονίων, ιόντων ή λέιζερ. Χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές και καταλυτικές εφαρμογές.
Άλεση με σφαιρίδια (Ball Milling)	Σύνθλιψη υλικών με κινούμενες σφαίρες για παραγωγή νανοϋλικών και κραμάτων με τροποποιημένες ιδιότητες.
Αφαίρεση μέσω λέιζερ (Laser Ablation)	Εστιασμένη ακτινοβολία λέιζερ απομακρύνει υλικό ή δημιουργεί νανοσωματίδια, π.χ. σύνθεση γραφενίου.

Το σύνολο τεχνικών «Bottom-up» περιλαμβάνει τη σύνθεση νανοδομών από ατομικές ή μοριακές πρώτες ύλες, προσφέροντας μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της μορφολογίας και της δομής. Οι βασικότερες τεχνικές συνοψίζονται στον Πίνακα 8.

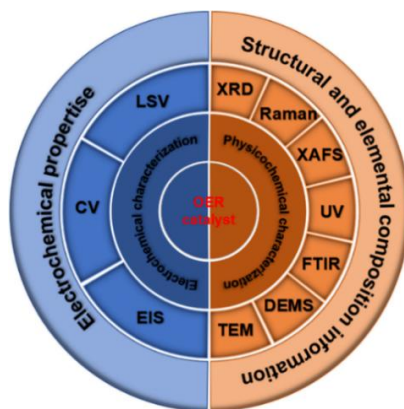
Πίνακας 8: Μέθοδοι σύνθεσης Bottom-up.

Μέθοδοι Bottom - up	Περιγραφή
Υδροθερμική/Διαλυματοθερμική (Hydrothermal/Solvothermal method)	Σύνθεση νανοσωματιδίων σε διαλύματα υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, επιτρέποντας έλεγχο στη μορφολογία τους.
Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)	Εναπόθεση υλικών από αέρια που αντιδρούν χημικά, π.χ. νανοϋλικά για κυψέλες καυσίμου.
Μέθοδος πολυόλων (Polyol Method)	Χρήση πολυόλων ως αναγωγικών μέσων για σύνθεση νανοκρυστάλλων μετάλλων και κραμάτων υψηλής εντροπίας.
Ηλεκτροχημικές τεχνικές	Ηλεκτροεναπόθεση και ανοδική οξείδωση για παραγωγή νανοδομών και νανοπορωδών επιφανειών.
Βιομιμητικές μέθοδοι	Χρήση βιολογικών μορίων (π.χ. πεπτίδια) για καθοδήγηση της σύνθεσης νανοϋλικών με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος.

Κάποιες ειδικές τεχνικές περιλαμβάνουν τη σύνθεση με βοήθεια μικροκυμάτων και τη χημική εναπόθεση ατμού με ενίσχυση πλάσματος. Η εφαρμογή των μικροκυμάτων μειώνει τον χρόνο αντίδρασης, προσφέροντας υψηλή απόδοση στη σύνθεση νανοϋλικών. Επιπλέον, η εφαρμογή πλάσματος στη χημική εναπόθεση ατμού, στοχεύει στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης κατά τη σύνθεση.

### 3.3.8. Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός νανοδομημένων καταλυτών στοχεύει στην κατανόηση της σχέσης μεταξύ της δομής, της σύνθεσης και των ιδιοτήτων των καταλυτών. Οι τεχνικές αυτές χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες βάσει της φύσης των πληροφοριών που παρέχουν και των εργαλείων που χρησιμοποιούν. Κάθε κατηγορία συνεισφέρει στην ολοκληρωμένη κατανόηση του υλικού. Στον Πίνακα 9 συνοψίζονται οι βασικότερες τεχνικές και οι πληροφορίες που δίνουν για τα υλικά.



Σχήμα 17: Βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών [79].

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στη μελέτη καταλυτών προσφέρουν εξειδικευμένες πληροφορίες για τη δομή, τη σύσταση, τη μορφολογία και τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Η περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και του μεγέθους των κρυστάλλων. Ωστόσο, δεν είναι κατάλληλη για την ανίχνευση άμορφων φάσεων [80]. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης (SEM/TEM) παρέχει εικόνες υψηλής ανάλυσης, αποκαλύπτοντας τη μορφολογία των καταλυτών και την κατανομή των νανοσωματιδίων [81, 82]. Η φασματοσκοπία φωτονίων-ηλεκτρονίων (PES) και η φασματοσκοπία ακτίνων-Χ (XPS) επιτρέπουν τη λεπτομερή διερεύνηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και των χημικών καταστάσεων των επιφανειακών ατόμων, συμβάλλοντας στην κατανόηση της δραστηριότητας των καταλυτών [83].

Πίνακας 9: Τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτών.

Τεχνική	Εξαγόμενες πληροφορίες
XRD – Περίθλαση Ακτίνων Χ	Κρυσταλλική δομή, σύνθεση, μέγεθος κρυστάλλων.
SEM/TEM – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης/Διέλευσης	Μορφολογία, κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων, κρυσταλλογραφικές δομές.
PES – Φασματοσκοπία Φωτονίων-Ηλεκτρονίων	Ηλεκτρονικές ιδιότητες, χημικές καταστάσεις επιφανειών.
BET – Μέθοδος Προσρόφησης Αερίων	Ειδική επιφάνεια, κατανομή πορώδους.
TPT – Τεχνικές Προγραμματισμένης Θέρμανσης	Δυναμική επιφανειακών αντιδράσεων, θερμοδυναμική προσρόφησης.
TGA – Θερμοσταθμική Ανάλυση	Θερμική σταθερότητα, αποσύνθεση φάσεων.
IR/Raman – Φασματοσκοπία Υπερύθρου & Raman	Χημικοί δεσμοί, ενδιάμεσες φάσεις στις επιφάνειες.
XPS – Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ	Χημική κατάσταση επιφανειακών στοιχείων.
UV-Vis – Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού	Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, δομή ενεργών φάσεων.

Η μέθοδος προσρόφησης αερίων BET χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής του πορώδους, παράμετροι κρίσιμες για την καταλυτική απόδοση [84]. Οι τεχνικές προγραμματισμένης θέρμανσης (TPT), συμπεριλαμβανομένων της απορρόφησης και της αντίδρασης προγραμματισμένης θερμοκρασίας, παρέχουν πληροφορίες για τη δυναμική των επιφανειακών αντιδράσεων και τη θερμοδυναμική προσρόφησης [85]. Παράλληλα, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) καταγράφει τις μεταβολές μάζας του δείγματος κατά τη θέρμανση, επιτρέποντας την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας και των διεργασιών αποσύνθεσης [86].

Η φασματοσκοπία υπερύθρων (IR) και Raman αξιοποιούνται στη μελέτη των χημικών δεσμών και των ενδιάμεσων φάσεων στις επιφάνειες των καταλυτών, με τη Raman να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για υλικά που παρουσιάζουν περιορισμένη απόκριση στην υπέρυθη φασματοσκοπία [87]. Τέλος, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση ηλεκτρονικών μεταπτώσεων και της οπτικής απορρόφησης των ενεργών φάσεων, προσφέροντας σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και τις δυναμικές διεργασίες των καταλυτών [88].

Η ολοκληρωμένη μελέτη των υλικών απαιτεί τη συνδυαστική εφαρμογή πολλαπλών χαρακτηριστικών τεχνικών, καθώς καμία μεμονωμένη μέθοδος δεν μπορεί να προσφέρει πλήρη εικόνα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, η XRD συμβάλλει στον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής, η XPS αναλύει τη χημική κατάσταση των επιφανειακών στοιχείων, ενώ η BET παρέχει πληροφορίες για την ειδική επιφάνεια και το πορώδες. Ο συνδυασμός αυτών των τεχνικών επιτρέπει τη συσχέτιση της δομής με τη λειτουργικότητα των υλικών, καθιστώντας δυνατή τη βελτιστοποίηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων.

Συμπερασματικά, η κατανόηση των μηχανισμών παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης και η μελέτη των καταλυτικών υλικών είναι καθοριστικής σημασίας για τη βελτίωση της διαδικασίας HER. Η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη διερεύνηση της δομής και των ιδιοτήτων των ηλεκτροκαταλυτών, συμβάλλοντας στη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους. Στο επόμενο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας υπερύθρου και οι εφαρμογές της στη μελέτη ηλεκτροκαταλυτών.

# Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Φασματοσκοπία υπέρυθρου

## 4.1. Εισαγωγή στην υπέρυθρη φασματοσκοπία

### 4.1.1. Ιστορική αναδρομή

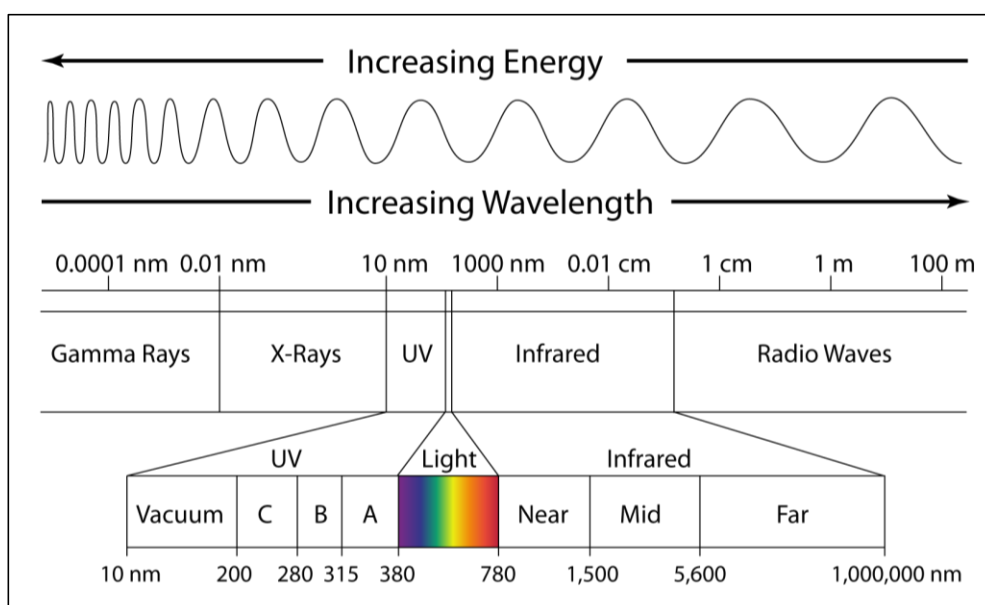
Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) ξεκίνησε στις αρχές του 20ού αιώνα, όταν ο William Weber Coblentz κατέδειξε ότι οι χημικές λειτουργικές ομάδες έχουν χαρακτηριστικές απορροφήσεις στο υπέρυθρο φάσμα. Ο Coblentz, μέσα από συστηματική εργασία, κατέγραψε φάσματα IR για μεγάλο αριθμό ενώσεων, με τη μέθοδό του να παραμένει ακριβής και επίκαιρη. Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, η ανάγκη για χαρακτηρισμό των συνθετικών καουτσούκ στη στρατιωτική βιομηχανία οδήγησε σε αυξημένο ενδιαφέρον για τη φασματοσκοπία υπέρυθρου. Την ίδια περίοδο, οι πρώτοι εμπορικοί φασματογράφοι IR εμφανίστηκαν στην αγορά καθώς και το πρώτο οικονομικό φασματόμετρο IR το 1957. Η δεκαετία του 1960 αποτέλεσε σημείο καμπής για την τεχνική, με την εισαγωγή των οργάνων Fourier Transform Infrared (FTIR), με την ταχύτατη και ακριβή συλλογή φασμάτων υψηλής ποιότητας με μειωμένο χρόνο ανάλυσης.

Στη δεκαετία του 1980, δύο σημαντικές καινοτομίες άλλαξαν τη χρήση της φασματοσκοπίας IR. Η ανάπτυξη πρόσθετων εξαρτημάτων (π.χ. ATR) επέτρεψαν την ανάλυση δειγμάτων χωρίς την ανάγκη ειδικής προετοιμασίας. Επιπλέον, η εξέλιξη των μικροσκοπίων IR, που αρχικά συνδέονταν με φασματόμετρα διασποράς, εξοπλίστηκαν με FTIR συσκευές. Από τη δεκαετία του 1990, τα μικροσκόπια IR υπέστησαν περαιτέρω εξελίξεις, ενσωματώνοντας ανιχνευτές γραμμικών και δισδιάστατων διατάξεων καθώς και μετακινούμενες βάσεις (σάρωση). Αυτές οι εξελίξεις επέτρεψαν την ανάλυση μικροσκοπικών περιοχών με ανάλυση υψηλής ευκρίνειας, ενισχύοντας τη χρησιμότητα της τεχνικής.

Πρόσφατα, η φασματοσκοπία IR έχει συνδυαστεί με τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), δίνοντας τη δυνατότητα ανάλυσης περιοχών πολύ μικρότερων από το μήκος κύματος του υπέρυθρου φωτός. Παρά το υψηλό κόστος αυτών των συσκευών, η φασματοσκοπία IR παραμένει ένα ισχυρό και πολυχρηστικό εργαλείο σε πολλές επιστημονικές εφαρμογές, ενώ η εξέλιξή της αναμένεται να προσφέρει νέες δυνατότητες στο μέλλον.

### 4.1.2. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και δονητικό υπέρυθρο

Η φασματοσκοπία αναφέρεται σε μία σειρά αναλυτικών μεθόδων της φυσικοχημείας, για την ανάλυση υλικών, προσφέροντας πληροφορίες για τη δομή, τη σύνθεση και τις ιδιότητές τους. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα τεχνικών.



Σχήμα 18: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [89].

Στο Σχήμα 18, απεικονίζεται η κατανομή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα αντίστοιχα μήκη κύματος και τις συχνότητές τους. Κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, αλληλεπιδρά με τα μόρια με διαφορετικούς τρόπους. Για παράδειγμα, στις περιοχές πολύ υψηλής ενέργειας όπως οι ακτίνες Χ και γάμα, η ακτινοβολία είναι ικανή να προκαλέσει διάσπαση των δεσμών ή να αλληλεπιδράσει με τους πυρήνες, αποκαλύπτοντας τη μοριακή ή πυρηνική δομή. Αντίθετα, σε περιοχές χαμηλότερης ενέργειας, όπως τα ραδιοκύματα, παρέχονται πληροφορίες για τη δομή και τη μαγνητική συμπεριφορά των μορίων. Στον Πίνακα 10, παρουσιάζονται οι ενεργειακές μεταπτώσεις που αντιστοιχούν στις διαφορετικές περιοχές του φάσματος [90].

Πίνακας 10: Οι ενεργειακές μεταπτώσεις που συμβαίνουν σε κάθε περιοχή του φάσματος [90].

Περιοχή ηλεκτρομαγνητικού φάσματος	Ενεργειακή μετάπτωση ή μεταβολή
Ακτίνες Χ	Διάσπαση δεσμών
Υπεριώδες/Ορατό	Ηλεκτρονιακή μετάπτωση
Υπέρυθρο	Δονητική μετάπτωση
Μικροκύματα	Περιστροφική μετάπτωση
Ραδιοσυχνότητες	Μετάπτωση του spin του πυρήνα των ατόμων (NMR) Μετάπτωση του spin των ηλεκτρονίων των ατόμων (ESR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων (IR) αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο χαρακτηρισμού της επιφανειακής χημείας των καταλυτών. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που προέρχεται από λέιζερ, με την επιφάνεια του δείγματος για την ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων και της δομής του. Παρέχει πληροφορίες μέσω του παραγόμενου φάσματος το οποίο λειτουργεί ως «δακτυλικό αποτύπωμα» της ένωσης. Επιπλέον, αποτελεί μη καταστρεπτική τεχνική, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις χωρίς να αλλοιώνεται το δείγμα.

Το υπέρυθρο καλύπτει την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανάμεσα στο ορατό φως και στα μικροκύματα. Συγκεκριμένα, το δονητικό υπέρυθρο είναι η περιοχή που εκτείνεται σε μήκη κύματος μεταξύ 2,5μm - 25μm, ένα διάστημα στο οποίο η απορρόφηση αυτής της ακτινοβολίας από τα μόρια, προκαλεί δονήσεις στους δεσμούς τους. Η ανάλυση αυτών των δονήσεων αποτελεί το αντικείμενο της φασματοσκοπίας, προσφέροντας πληροφορίες για τη μοριακή δομή. Όσο μειώνεται το μήκος κύματος ( $\lambda$ ), τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα ( $\nu$ ) και η ενέργεια ακτινοβολίας είναι αυξημένη, όπως προκύπτει από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ όπου } c \text{ είναι η ταχύτητα του φωτός,} \quad (4.1)$$

$$E = h \cdot \nu, \text{ όπου } h \text{ είναι η σταθερά του Planck,} \quad (4.2)$$

Σε αυτή τη μέθοδο, συνήθως χρησιμοποιείται ο κυματάριθος ( $\bar{\nu}$ ) ως μονάδα μέτρησης έναντι του μήκους κύματος ( $\lambda$ ), καθώς πρόκειται για μία μονάδα που είναι ανάλογη με την ενέργεια της ακτινοβολίας. Επομένως, μεγαλύτερες τιμές αντιστοιχούν σε ακτινοβολία υψηλότερης ενέργειας. Ο κυματάριθος ορίζεται με τις εξισώσεις (4.3) και (4.4) και επομένως η περιοχή του δονητικού υπέρυθρου 2,5μm - 25μm αντιστοιχεί στο διάστημα κυματάριθμων 4000 cm<sup>-1</sup>–400 cm<sup>-1</sup>.

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} \quad (4.3)$$

$$\nu \text{ (Hz)} = \bar{\nu} \cdot c = \frac{c \text{ (cm/sec)}}{\lambda \text{ (cm)}} \quad (4.4)$$

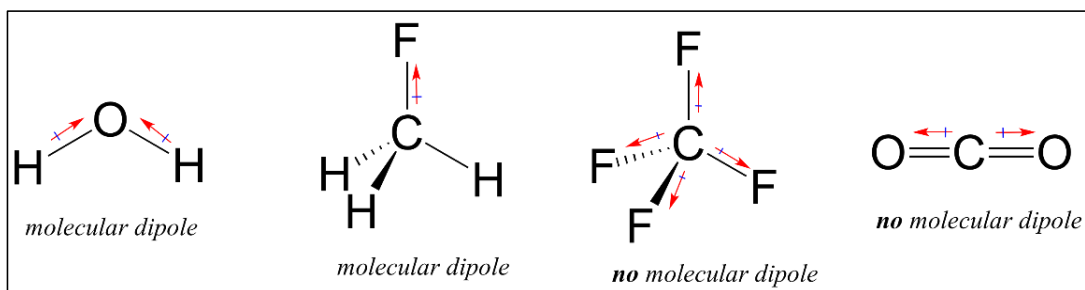
Στα φάσματα υπέρυθρου, ο κυματάριθος αναγράφεται στον οριζόντιο άξονα. Στον κατακόρυφο άξονα απεικονίζεται η διαπερατότητα (transmittance) του δείγματος, που αναφέρεται στην ποσότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας που περνά μέσα από το δείγμα. Η διαπερατότητα εκφράζεται με ποσοστό, με το 100% να υποδηλώνει ότι όλη η ακτινοβολία περνά μέσω του δείγματος. Εναλλακτικά, στον κατακόρυφο άξονα χρησιμοποιείται και η απορρόφηση (absorbance) όπου δείχνει την ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από το δείγμα.

## 4.2. Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου

### 4.2.1. Αλληλεπίδραση των μορίων με την ακτινοβολία

Όταν τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, η ενέργεια της ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση των δεσμών του μορίου από τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση (χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση) σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Η διαδικασία της απορρόφησης είναι κβαντισμένη, καθώς η ενέργεια των δεσμών μέσα στο μόριο είναι διακριτή. Επομένως, τα μόρια απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένων συχνοτήτων, οι οποίες αντιστοιχούν στη διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων. Η απορρόφηση αυτή συντονίζεται με τις φυσικές δονήσεις των δεσμών, προκαλώντας αύξηση του πλάτους δόνησής τους [90].

Ωστόσο, μία βασική προϋπόθεση ώστε να παρατηρηθεί απορρόφηση, αποτελεί η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Η διπολική ροπή περιγράφει την κατανομή των ηλεκτρικών φορτίων μέσα στο μόριο και εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων και τη γεωμετρική τους διάταξη. Όταν η δόνηση προκαλεί μεταβολές στη διπολική ροπή, το μόριο μπορεί να αλληλεπιδράσει με το μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο της υπέρυθρης ακτινοβολίας, διευκολύνοντας την απορρόφηση. Αντίθετα, αν η διπολική ροπή παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της δόνησης, το μόριο δεν μπορεί να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, ακόμη και αν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι κατάλληλη. Για παράδειγμα, τα μόρια με συμμετρικούς δεσμούς (π.χ.  $H_2$ ,  $Cl_2$ ) δεν παρουσιάζουν μεταβολή στη διπολική ροπή και ως αποτέλεσμα, δεν απορροφούν ενέργεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 19.



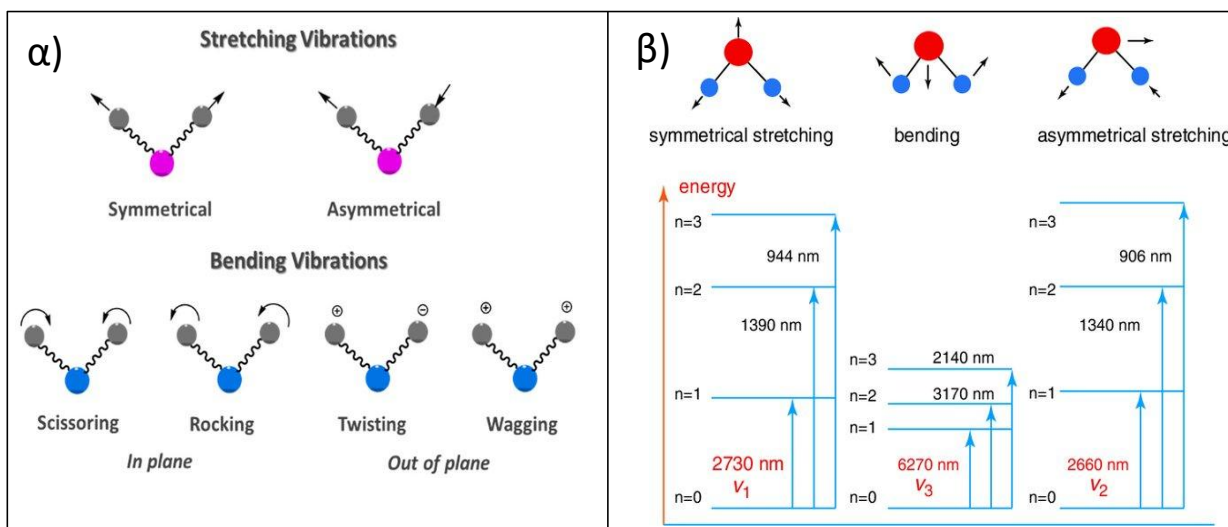
Σχήμα 19: Η διπολική ροπή σε διαφορετικά μόρια [91].

### Τρόποι δόνησης δεσμών

Οι δονήσεις των χημικών δεσμών στο μόριο μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορους τύπους, με βάση τον τρόπο κίνησης των ατόμων που συνδέονται με τον δεσμό. Οι δύο κύριοι τύποι δονήσεων είναι οι δονήσεις τάσης και κάμψης.

- Στις δονήσεις τάσης (stretching), τα άτομα μετακινούνται κατά μήκος του δεσμού, δηλαδή πλησιάζουν και απομακρύνονται από το κέντρο του δεσμού, μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ τους. Αυτή η κίνηση μπορεί να είναι είτε συμμετρική, όπου τα άτομα κινούνται ταυτόχρονα προς το κέντρο, είτε ασύμμετρη, όπου τα άτομα κινούνται με διαφορετικούς ρυθμούς ή κατευθύνσεις [92].
- Στις δονήσεις κάμψης (bending), τα άτομα αποκλίνουν από τη γραμμή του δεσμού, μετακινούμενα σε γωνιακές θέσεις με διάφορους τρόπους [92].

Στο Σχήμα 20 φαίνονται όλοι οι τύποι δόνησης κάμψης και τάσης όπως οι συμμετρικές και ασύμμετρες, οι ψαλιδοειδείς, οι λικνιζόμενες, οι παλλόμενες και οι συστρεφόμενες. Επιπλέον, υπάρχουν και άλλοι τύποι δονήσεων, όπως οι περιστροφικές μεταπτώσεις οι οποίες δεν είναι ενεργές στην υπέρυθρη ακτινοβολία.



Σχήμα 20: α) Τρόποι δόνησης δεσμών [92], β) ενεργειακή συσχέτιση [93].

Οι δονήσεις τάσης παρατηρούνται σε μεγαλύτερες συχνότητες από τις δονήσεις κάμψης καθώς η κίνηση των ατόμων κατά μήκος του δεσμού απαιτεί περισσότερη ενέργεια. Επίσης, οι ασύμμετρες δονήσεις τάσης, απαιτούν περισσότερη ενέργεια και παρουσιάζονται σε υψηλότερες συχνότητες σχετικά με τις συμμετρικές δονήσεις τάσης. Αυτό οφείλεται στο ότι η κίνηση είναι πιο σύνθετη και οι αλληλεπιδράσεις είναι αυξημένες.

### Σύνθετες δονήσεις

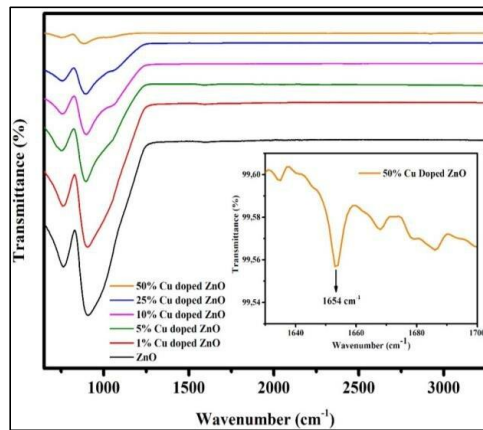
Οι δονήσεις που αναφέρθηκαν αποτελούν τις θεμελιώδεις απορροφήσεις καθώς είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων από την θεμελιώδη κατάσταση προς την αμέσως επόμενη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση. Ωστόσο, τα φάσματα υπέρυθρου των μορίων είναι πιο πολύπλοκα καθώς εμφανίζονται υπέρτονες ή απορροφήσεις συνδυασμού και διαφοράς.

- Υπέρτονες: Οι υπέρτονες είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων από την θεμελιώδη δονητική κατάσταση των μορίων προς υψηλότερης ενέργειας διεγερμένη δονητική τους κατάσταση και οι απορροφήσεις τους είναι ακέραια πολλαπλάσια της συχνότητας  $\bar{\nu}$ . Αυτές οι απορροφήσεις είναι πολύ χαμηλότερης έντασης από τις θεμελιώδεις και μπορούν να προκληθούν από κάθε είδος φυσικής δόνησης. Έτσι, για παράδειγμα, μια απορρόφηση στα  $600 \text{ cm}^{-1}$  μπορεί να συνοδεύεται και από μια υπέρτονη στα  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .
- Απορροφήσεις συνδυασμού και διαφορών: Σε ένα μόριο, δυο θεμελιώδεις απορροφήσεις μπορεί να συνδυάζονται και να δίνουν μια νέα δόνηση στο φάσμα από τη συμβολή τους που είναι ίση με το άθροισμα ή με τη διαφορά τους. Αυτές οι απορροφήσεις είναι συχνές σε φάσματα που περιλαμβάνουν σύνθετες δονήσεις.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν γίνονται όλοι οι συνδυασμοί απορροφήσεων καθώς οι διαδικασίες αυτές υπόκεινται σε περιορισμούς που καθορίζονται από κβαντικά φαινόμενα. Όταν η απορρόφηση μίας θεμελιώδους δόνησης ενός μορίου συζευχθεί με την απορρόφηση μίας υπέρτονης ή απορρόφησης συνδυασμού, η νέα δονητική απορρόφηση που προκύπτει ονομάζεται συντονισμός fermi. Επιπλέον, παρόλο που οι περιστροφικές μεταπτώσεις δεν είναι ενεργές στο υπέρυθρο, σε ένα μόριο είναι δυνατόν να συμβαίνει σύζευξη των περιστροφών του με τις θεμελιώδεις δονήσεις τάσης και κάμψης, επηρεάζοντας το φάσμα του. Ένας από τους λόγους που μία κορυφή στο φάσμα εμφανίζεται ευρύτερη (π.χ. O-H) είναι η περιστροφική σύζευξη [90].

## Ανίχνευση προσροφημένων ειδών στην αντίδραση HER

Η φασματοσκοπία υπεράυθρου βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης μορίων με καταλυτικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων, όπως η αντίδραση HER. Κατά τη διάρκεια της HER, άτομα υδρογόνου προσροφώνται στην καταλυτική επιφάνεια και σχηματίζουν δεσμούς μετάλλου-υδρογόνου (M-H), οι οποίοι ανιχνεύονται με τη φασματοσκοπία μέσω κορυφών στις περιοχές 1800-2100  $\text{cm}^{-1}$ . Παράλληλα, σε οξειδωτικούς καταλύτες (π.χ. NiO), εμφανίζονται κορυφές M-OH και O-H (3500-3800  $\text{cm}^{-1}$ ), οι οποίες σχετίζονται με την ενεργοποίηση του νερού και την προσρόφηση ενδιάμεσων ειδών.



Σχήμα 21: Φάσματα FTIR νανοδομημένων καταλυτών Cu/ZnO [94].

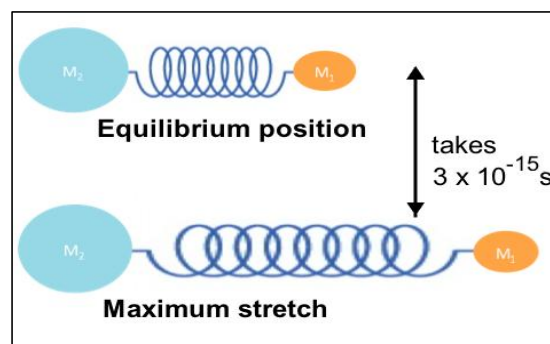
Οι μεταβολές αυτών των φασματικών κορυφών δείχνουν τη δυναμική συμπεριφορά των καταλυτών, παρέχοντας πληροφορίες για τη δομή και τη χημική τους κατάσταση. Στο Σχήμα 21 φαίνονται οι φασματικές διαφοροποιήσεις του ίδιου καταλύτη καθώς μεταβάλλεται η σύσταση και η δομή του.

### 4.2.2. Παράγοντες επιρροής της δονητικής συχνότητας

Προκειμένου να κατανοηθούν οι δονητικές ιδιότητες των χημικών δεσμών, τα άτομα θεωρούνται ότι είναι συνδεδεμένα με δεσμούς όμοιους με ελατήρια όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 22. Σε ένα διατομικό μόριο, όταν τα άτομα απομακρύνονται από τη θέση ισορροπίας η δυναμική ενέργεια του συστήματος αυξάνεται. Κατά τη διάρκεια δόνησης του δεσμού, η ενέργεια της δόνησης μεταβάλλεται συνεχώς και περιοδικά μεταξύ κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Η συνολική ενέργεια είναι ανάλογη της συχνότητας δόνησης, η οποία καθορίζεται από τη σταθερά δύναμης επαναφοράς «k» του ελατηρίου και τις μάζες των ατόμων «m». Επομένως, η φυσική συχνότητα δόνησης του δεσμού εκφρασμένη σε κυματάριθμους είναι:

$$\bar{\nu} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \frac{1}{2\pi c}, \text{ όπως προκύπτει από το νόμο του Hooke. (4.5)}$$

Η «μ» αναφέρεται στην ανηγμένη μάζα του συστήματος  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ . Όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του «k» [90].



Σχήμα 22: Μοντέλο αρμονικού ταλαντωτή για διατομικό δεσμό [95].

Όπως φαίνεται από τη σχέση (4.5), η συχνότητα των δονήσεων ενός μορίου εξαρτάται από τη σταθερά ελαστικότητας «k» και την ανηγμένη μάζα του συστήματος «μ». Επιπλέον, οι παράγοντες όπως ο υβριδισμός των ατόμων, το φαινόμενο του συντονισμού και το περιβάλλον γύρω από το μόριο μπορούν να τροποποιήσουν τη συχνότητα δόνησης [90]. Αναλυτικότερα:

- 1) Είδος δεσμού: Προσεγγιστικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η τιμή σταθεράς «k» για ένα τριπλό δεσμό είναι τρεις φορές μεγαλύτερη έναντι του απλού. Αντίστοιχα, ο διπλός δεσμός έχει διπλάσιο «k» από τον απλό. Επομένως, οι δονήσεις ισχυρότερων δεσμών δίνουν απορροφήσεις σε μεγαλύτερες συχνότητες. Για παράδειγμα ο τριπλός δεσμός μεταξύ δύο ανθράκων (C≡C) τυπικά αντιστοιχεί σε συχνότητα 2150 cm<sup>-1</sup>, ο διπλός (C=C) σε 1650 cm<sup>-1</sup> και ο απλός δεσμός (C-C) στα 1200 cm<sup>-1</sup>.
- 2) Μάζα ατόμων: Οι δονήσεις ατόμων μεγαλύτερης μάζας δίνουν απορροφήσεις σε μικρότερες συχνότητες. Για παράδειγμα, η δόνηση τάσης του δεσμού C-H παρατηρείται στα 3000 cm<sup>-1</sup> και αντικαθιστώντας το υδρογόνο με κάποιο άλλο άτομο η συχνότητα αλλάζει αναλόγως (π.χ. C-C 1200 cm<sup>-1</sup>, C-O 1100 cm<sup>-1</sup> και C-Cl 750 cm<sup>-1</sup>).

**Absorption frequency increases with increasing bond order (and bond strength)**

Bond	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Bond	Frequency	Bond	Frequency
C-C	< 900	C-O	970 - 1250	C-N	1250-1020
C=C	1680 - 1620	C=O	1630-1780	C=N	1690-1640
C≡C	2260 - 2100	C≡O	2100	C≡N	2260-2220

Σχήμα 23: Μεταβολές συχνότητας απορρόφησης για διαφορετικά είδη δεσμών και μάζες ατόμων [96].

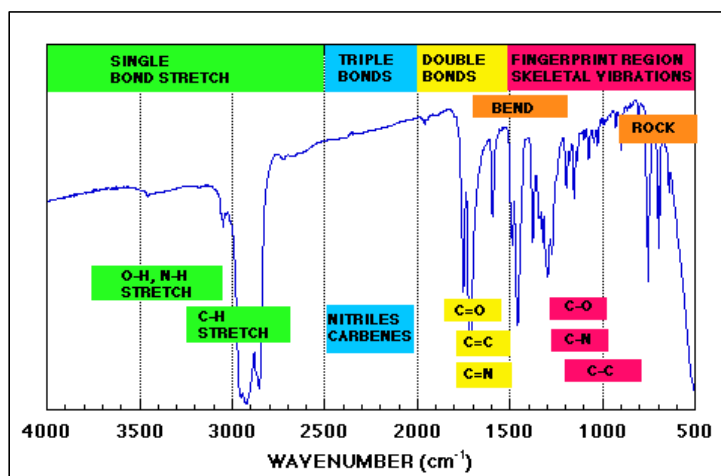
- 3) Υβριδισμός: Το είδος υβριδισμού των ατόμων που συμμετέχουν σε ένα δεσμό επηρεάζει τη σταθερά ισχύος «k» και κατ' επέκταση τη συχνότητα. Για παράδειγμα, σε ένα δεσμό C-H καθώς ο υβριδισμός του άνθρακα μεταβάλλεται από: sp σε sp<sup>2</sup> και sp<sup>3</sup>, ο δεσμός γίνεται ασθενέστερος και επομένως η συχνότητα μικρότερη (π.χ. CH sp 3300 cm<sup>-1</sup>, CH sp<sup>2</sup> 3100 cm<sup>-1</sup>, CH sp<sup>3</sup> 2900 cm<sup>-1</sup>).
- 4) Συντονισμός: Το φαινόμενο του συντονισμού επηρεάζει την ισχύ και το μήκος του δεσμού, δηλαδή τη σταθερά «k» και επομένως τη συχνότητα δόνησης. Για παράδειγμα, σε μία απλή κετόνη ο δεσμός C=O εμφανίζεται σε 1715 cm<sup>-1</sup>, ενώ σε μία κετόνη που είναι σε συζυγία με έναν διπλό δεσμό C=C η απορρόφηση δόνησης του C=O είναι στα 1675 cm<sup>-1</sup>. Αυτό οφείλεται στο ότι ο συντονισμός προσδίδει στο δεσμό C=O μερικό χαρακτήρα απλού δεσμού αυξάνοντας έτσι το μήκος του και την ένταση της απορρόφησης.
- 5) Γεωμετρία των μορίων: Η γεωμετρία του μορίου επηρεάζει επίσης τη συχνότητα των μοριακών δονήσεων. Η χωρική διάταξη των ατόμων και οι γωνίες δεσμών καθορίζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών τροχιακών, επηρεάζοντας τη σταθερά «k». Για παράδειγμα, σε κυκλικές δομές, η καταπόνηση των δεσμών μπορεί να αυξήσει τη συχνότητα δόνησης, ενώ σε εκτεταμένα μόρια με ελεύθερη περιστροφή, η σταθερότητα του δεσμού μπορεί να είναι χαμηλότερη, μειώνοντας τη συχνότητα. Επιπλέον, οι δεσμοί που επηρεάζονται από χωρικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να εμφανίζουν διαφορετική ένταση λόγω αλλαγών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα και τη δυναμική των δονήσεων.
- 6) Επίδραση του Οργανικού Περιβάλλοντος: Η παρουσία διαφόρων οργανικών ή ανόργανων ρύπων στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει επικαλύψεις ή μετατοπίσεις των απορροφήσεων λόγω αλληλεπιδράσεων με το ενεργό κέντρο του καταλύτη ή άλλες οργανικές ομάδες. Για παράδειγμα, η παρουσία υγρασίας ή νερού μπορεί να προκαλέσει ισχυρές κορυφές γύρω από 1600 cm<sup>-1</sup> και 3200–3500 cm<sup>-1</sup>, που ενδέχεται να επικαλύπτουν τις άλλες χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος.

Στη μελέτη της HER, η παρακολούθηση των μετατοπίσεων των κορυφών M-H και M-OH επιτρέπει την εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων σχετικά με την προσρόφηση και την απελευθέρωση υδρογόνου [90]. Συγκεκριμένα:

- Μετατόπιση των κορυφών M-H προς υψηλότερες συχνότητες συνδέεται με ισχυρότερη προσρόφηση του υδρογόνου, γεγονός που μπορεί να αυξήσει το ενεργειακό φράγμα αποδέσμευσης του H<sub>2</sub>, μειώνοντας την καταλυτική αποδοτικότητα.
- Αντίθετα, μετατόπιση των κορυφών M-H προς χαμηλότερες συχνότητες υποδηλώνει ασθενέστερη προσρόφηση, διευκολύνοντας την απελευθέρωση του H<sub>2</sub> και συνδέεται συχνά με βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση.
- Σε οξειδωτικούς καταλύτες (π.χ. NiO), οι κορυφές O-H και M-OH στη ζώνη 3500-3800 cm<sup>-1</sup> σχετίζονται με την ενεργοποίηση του νερού και τον σχηματισμό υδροξυλικών ειδών. Οι μετατοπίσεις αυτών των κορυφών αποκαλύπτουν διαφοροποιήσεις στην ισχύ αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες επηρεάζουν τη συνολική απόδοση της HER.

### 4.3. Χαρτογράφηση περιοχών στο φάσμα

Κατά τη μελέτη φασμάτων υπέρυθρου διαφόρων ενώσεων, λαμβάνεται υπόψη η ένταση, και το εύρος των ταινιών απορρόφησης. Συνήθως οι απορροφήσεις χαρακτηρίζονται ως έντονες (s), μέτριες (m), ασθενείς (w) και ως ευρείες ή οξείες. Στο Σχήμα 24, απεικονίζονται οι γενικότερες περιοχές συχνοτήτων υπέρυθρης ακτινοβολίας βάσει των λειτουργικών ομάδων.



Σχήμα 24: Απορροφήσεις βασικών λειτουργικών ομάδων [97].

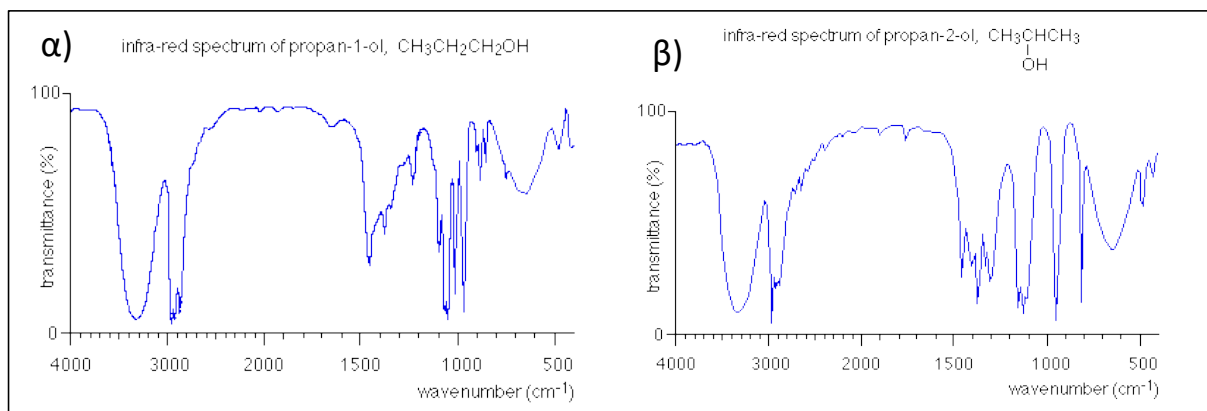
Οι πληροφορίες που αφορούν τις απορροφήσεις υπέρυθρων για διάφορες λειτουργικές ομάδες, συνήθως παρέχονται από τη βιβλιογραφία σε μορφή πινάκων. Ο Πίνακας 11 περιλαμβάνει δεδομένα για τις συχνότερες λειτουργικές ομάδες και αποτελεί ένα βασικό οδηγό στην βασική ερμηνεία ενός φάσματος.

Πίνακας 11: Βασικές απορροφήσεις οργανικών ενώσεων [90].

Δεσμός	Χημική ένωση	Είδος δόνησης	Συχνότητα $\text{cm}^{-1}$	Ένταση
C-H	Αλκάνια	τάση	3000-2850	S
	CH <sub>3</sub>	κάμψη	1450 και 1375	M
	CH <sub>2</sub>	κάμψη	1465	M
	Αλκένια	τάση	3100-3000	S
		κάμψη εκτός επιπέδου	1000-650	S
	Αρωματικοί δακτύλιοι	τάση	3150-1050	S
		κάμψη εκτός επιπέδου	900-690	S
Αλκύνια	τάση	~3300	W	
Αλδεΐδες			2900-2700	W
C-C	Αλκάνια		Μη χρήσιμες απορροφήσεις στην αποτίμηση δομής	
C=C	Αλκένια		1680-1600	M-W
	Αρωματικοί δακτύλιοι		1600 και 1475	M-W
C≡C	Αλκύνια		2250-2100	M-W
C=O	Αλδεΐδες		1740-1720	S
	Κετόνες		1725-1705	S
	Καρβοξυλικά οξέα		1725-1700	S
	Εστέρες		1750-1730	S
	Αμίδια		1700-1640	S
	Ανυδρίτες οξέων		1810 και 1760	S
	Χλωρίδια οξέων		1800	S
C-O	Αλκοόλες, εστέρες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, ανυδρίτες οξέων		1300-1000	S
O-H	Αλκοόλες, φαινόλες		3650-3600	M
	Χωρίς δεσμούς H			
	Με δεσμούς H		3400-3200	M
	Καρβοξυλικά οξέα		3400-2400	M
N-H	Πρωτοταγείς, δευτεροταγείς αμίνες και αμίδια	τάση	3500-3100	M
		κάμψη	1640-1550	M-S
C-N	Αμίνες		1350-1000	M-S
C=N	Ιμίνες και οξίμες		1690-1640	W-S
C≡N	Νιτρίλια		2260-2240	M
X=C=Y	Αλλένια, κετένες, ισοκυανικές και ισοθειοκυανικές ενώσεις		2270-1940	M-S
N=O	Νιτροενώσεις (R-NO <sub>2</sub> )		1550 και 1350	S
S-H	Μερκαπτάνες		2550	W
S=O	Σουλφοξείδια		1050	S
	Σουλφόνες, σουλφονυλο χλωρίδια, θειικοί εστέρες, σουλφοναμίδια		1375-1140	S
C-X	Φθορίδια		1400-1000	S
	Χλωρίδια		785-540	S
	Βρωμίδια, ιωδίδια		<667	S

## Περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος

Η περιοχή στο φάσμα μεταξύ  $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  συνήθως περιέχει μια πολύπλοκη σειρά απορροφήσεων, οι οποίες αποδίδονται κυρίως σε δονήσεις κάμψης των χημικών δεσμών εντός του μορίου. Αυτή η περιοχή είναι γνωστή ως «δακτυλικό αποτύπωμα» της ένωσης. Η ταυτοποίηση μεμονωμένων χημικών δεσμών σε αυτήν την περιοχή είναι δυσκολότερη καθώς παρουσιάζουν πολυπλοκότητα σχετικά με τις περιοχές υψηλότερων κυματικών αριθμών. Ωστόσο, η σημασία της περιοχής αποτυπώματος έγκειται στο γεγονός ότι κάθε ένωση παράγει ένα μοναδικό μοτίβο απορροφήσεων σε αυτήν την περιοχή, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ακριβή ταυτοποίησή της.



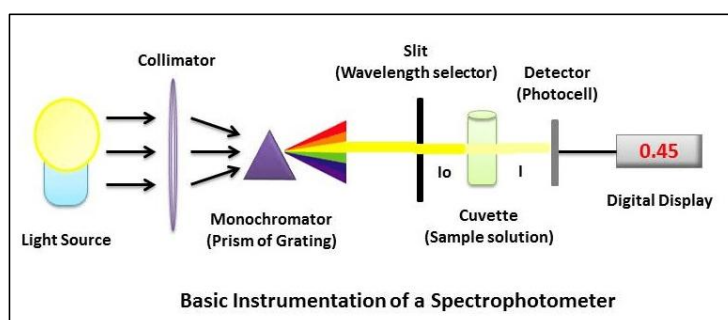
Σχήμα 25: α) FTIR φάσμα της 1-προπανόλης, β) FTIR φάσμα της 2-προπανόλης [98].

Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τα φάσματα υπέρυθρου δύο παρόμοιων ενώσεων (π.χ. ισομερή προπανόλης) όπως φαίνεται στο Σχήμα 25, παρατηρείται ότι η περιοχή γύρω από τα  $3000 \text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζει ίδιες απορροφήσεις. Αντίθετα, η περιοχή αποτυπώματος εμφανίζει διαφορές, γεγονός που επιτρέπει τη διαφοροποίησή τους και την ταυτοποίησή τους. Για την ακριβή αναγνώριση μιας άγνωστης ένωσης, η ανάλυση του φάσματος υπέρυθρου επιτρέπει την αναγνώριση των χαρακτηριστικών δεσμών της, παρέχοντας σημαντικές ενδείξεις για τον τύπο της ένωσης. Στη συνέχεια, η σύγκριση της περιοχής αποτυπώματος του φάσματος με γνωστά φάσματα, τα οποία έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες συνθήκες, καθιστά δυνατή την ακριβή ταυτοποίηση του είδους της ένωσης.

## 4.4. Οργανολογία και Τεχνική FTIR - ATR

### 4.4.1. Βασικά στοιχεία των φασματομέτρων IR και FTIR

Η υπέρυθη φασματοσκοπία βασίζεται στη χρήση εξειδικευμένων οργάνων για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη. Αρχικά, μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας εκπέμπει δέσμη φωτός όπου στη συνέχεια υπόκειται σε διαμόρφωση ή διαχωρισμό ανάλογα με το είδος του φασματομέτρου (π.χ. μονοχρωμάτορες ή συμβολικές διατάξεις). Η διαμορφωμένη δέσμη διέρχεται από το δείγμα και καταλήγει σε ανιχνευτή, ο οποίος μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα αυτό ενισχύεται από κατάλληλο ενισχυτή και τελικά καταγράφεται, αποδίδοντας το φάσμα του δείγματος. Στον παρακάτω Πίνακα 12 περιγράφονται τα βασικά εξαρτήματα των οργάνων υπέρυθρης φασματοσκοπίας.



Σχήμα 26: Βασική οργάνωση φασματομέτρου [99].

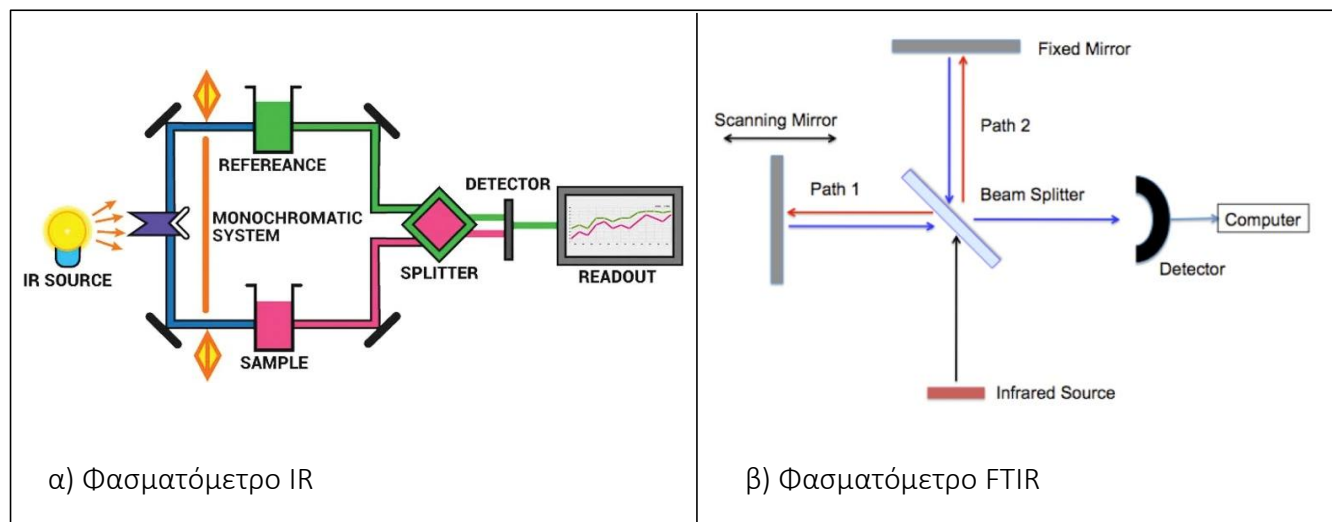
Πίνακας 12: Βασικά στοιχεία φασματομέτρου [100].

Στοιχείο		Λειτουργία
Πηγή ακτινοβολίας	Λυχνίες «Globar», «Nerst»	Η ιδανική πηγή εκπέμπει ομοιόμορφο φάσμα σε επιθυμητό εύρος μηκών κύματος.
Μονοχρωμάτορες	Πρίσματα: LiF, CaF <sub>2</sub> , NaCl, KBr, CsJ. Φράγματα: Ανακλαστική επιφάνεια με αυλάκια Φίλτρα: Απορρόφησης & Συμβολής	Διαχωρίζουν πολυχρωματική ακτινοβολία σε μήκη κύματος.
Χειρισμός δείγματος	Διαλύτες (CCl <sub>4</sub> , CS <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> ) για υγρά, Μικρές κυψελίδες για υψηλή συγκέντρωση	Ανάλυση δειγμάτων σε διάφορες φυσικές καταστάσεις (υγρά, στερεά, αέρια).
Ανιχνευτές	Θερμοζεύγη: Μετάλλων Bi & Sb Βολόμετρα: Ημιαγώγιμα υλικά Golay cells: Αέρια μεμβράνη Πυροηλεκτρικοί: DTGS, LiTaO <sub>3</sub> Φωτοαγώγιμοι: HgTe, CdTe, InSb	Ανιχνεύουν αλλαγές θερμοκρασίας ή αντίστασης λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας. Χρησιμοποιούνται για ανάλυση υπέρυθρης ακτινοβολίας.
Ενισχυτές σήματος	Ενίσχυση σήματος για ευκολότερη μέτρηση	Κέρδος ενισχυτή (Gain) = $E_{out} / E_{in}$ .

#### 4.4.2. Κατηγοριοποίηση φασματομέτρων

Τα φασματομέτρα συνδυάζουν όλα τα παραπάνω στοιχεία σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των υλικών. Η επιλογή του τύπου του φασματομέτρου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της εφαρμογής και την απαιτούμενη ακρίβεια μέτρησης. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάσει του τρόπου που γίνεται η μέτρηση του δείγματος και της αρχιτεκτονικής του οργάνου σε φασματομέτρα διπλής και απλής δέσμης. Επιπλέον, η μέθοδος συλλογής και ανάλυσης των φασμάτων τα διαχωρίζει σε διασποράς και μη διασποράς.

- Διπλής δέσμης (Σχήμα 27α): Αυτά τα φασματομέτρα διαχωρίζουν την ακτινοβολία σε δύο δέσμες. Η πρώτη περνά μέσα από το δείγμα ενώ η δεύτερη από ένα δείγμα αναφοράς. Μετρώντας και συγκρίνοντας τις δύο δέσμες ταυτόχρονα ή εναλλάξ, μειώνονται τα σφάλματα από διακυμάνσεις της πηγής ή του ανιχνευτή. Αυτά τα φασματομέτρα είναι πιο πολύπλοκα σε σχεδιασμό αλλά προσφέρουν μεγαλύτερη ακρίβεια.
- Απλής Δέσμης (Σχήμα 27β): Σε αυτή την περίπτωση, η ακτινοβολία περνά πρώτα από το δείγμα αναφοράς και έπειτα από το υπό μελέτη δείγμα και οι μετρήσεις γίνονται διαδοχικά. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης απαιτείται μεγάλη σταθερότητα από το όργανο. Αυτά τα όργανα είναι απλούστερα και λιγότερο δαπανηρά, αλλά δεν είναι κατάλληλα για φασματικές αναλύσεις που απαιτούν ταχύτητα και ακρίβεια.



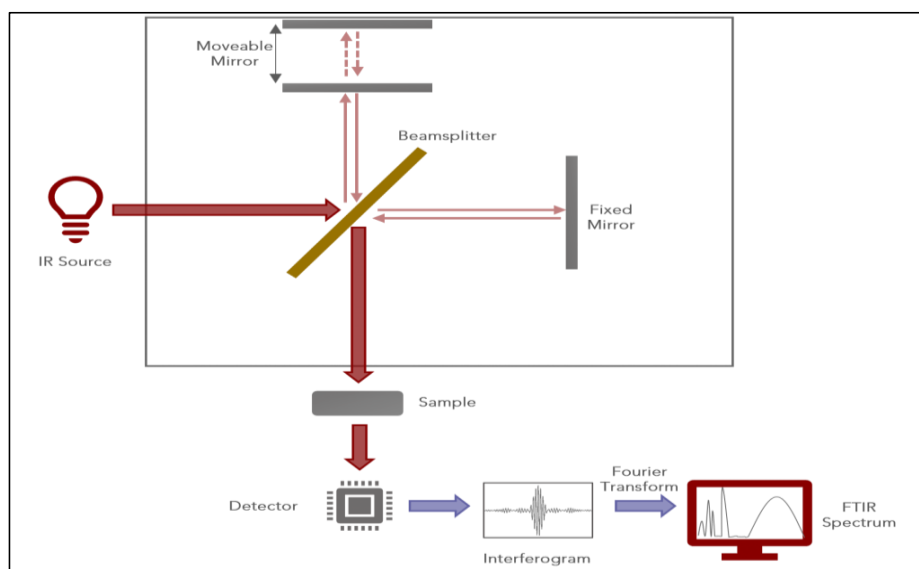
Σχήμα 27: Διάταξη φασματομέτρου α) διπλής δέσμης [101], β) μονής δέσμης [102].

Επιπλέον, τα φασματόμετρα διαφέρουν ως προς τον τρόπο διαχωρισμού των συχνοτήτων της ακτινοβολίας και διακρίνονται σε:

- Φασματόμετρα διασποράς: Αυτά τα φασματόμετρα, όπως τα IR, διαχωρίζουν τις συχνότητες της ακτινοβολίας πριν φτάσουν στον ανιχνευτή μέσω μονοχρωμάτορα. Είναι συνήθως πιο αργά στην καταγραφή και ανάλυση δεδομένων, καθώς απαιτούν σταδιακή σάρωση των μηκών κύματος.
- Φασματόμετρα μη διασποράς: Αυτά τα φασματόμετρα αναλύουν την ακτινοβολία που περνά από το δείγμα χωρίς να διαχωρίζουν τις συχνότητες με μονοχρωμάτορα. Αντίθετα, χρησιμοποιούν άλλες τεχνικές ανίχνευσης, όπως ανιχνευτές πολλαπλών συχνοτήτων ή άλλες μεθόδους για την καταγραφή των δεδομένων. Ο τύπος αυτός περιλαμβάνει πιο σύγχρονα συστήματα και χρησιμοποιείται σε ποικιλία εφαρμογών για την ανάλυση δειγμάτων σε υπέρυθρο φως.

#### 4.4.3. Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου FTIR

Τα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier, διαθέτουν συμβολόμετρο (interferometer). Είναι απλής δέσμης και δεν διαθέτουν μονοχρωμάτορα σφάλματος. Χρησιμοποιούν συμβολόμετρο τύπου «Michelson» όπως φαίνεται στο Σχήμα 28, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος [100].



Σχήμα 28: Διάταξη φασματομέτρου Michelson [103].

Η διαδικασία ξεκινά, με τη δέσμη να κατευθύνεται προς τον διαχωριστή δέσμης, ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα υπό γωνία  $45^\circ$  ως προς την προσπίπτουσα δέσμη. Εκεί, η δέσμη χωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες. Η πρώτη εκτρέπεται κατά  $90^\circ$  και κατευθύνεται προς ένα κινούμενο κάτοπτρο, ενώ η δεύτερη διαπερνά τον διαχωριστή δέσμης και κατευθύνεται προς ένα σταθερό κάτοπτρο. Οι δύο δέσμες ανακλώνται και επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου συμβάλλουν. Η μετακίνηση του κινούμενου κατόπτρου προκαλεί διαφορά στη διαδρομή των δύο δεσμών, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα ενισχυτικής και καταστρεπτικής συμβολής.

Το συνδυασμένο σήμα που προκύπτει καλείται συμβολόγραμμα και περιέχει όλη την ενέργεια της πηγής καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων. Στη συνέχεια, η δέσμη αυτή περνά μέσα από το υπό μελέτη δείγμα, όπου απορροφώνται οι συχνότητες που προκαλούν δονήσεις στους χημικούς δεσμούς του δείγματος. Το σήμα που εξέρχεται από το δείγμα περιέχει την πληροφορία του φάσματος υπέρυθρου, όμως οι συχνότητες αυτού του φάσματος δεν είναι άμεσα εμφανείς σε αυτή τη μορφή [100].

Προκειμένου να αναλυθεί σε ένα σύνολο συχνοτήτων, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier. Με αυτή τη διαδικασία, το συμβολόγραμμα (χρονικό σήμα), μετατρέπεται σε ένα φάσμα συχνοτήτων. Το αποτέλεσμα αυτού του μετασχηματισμού είναι το

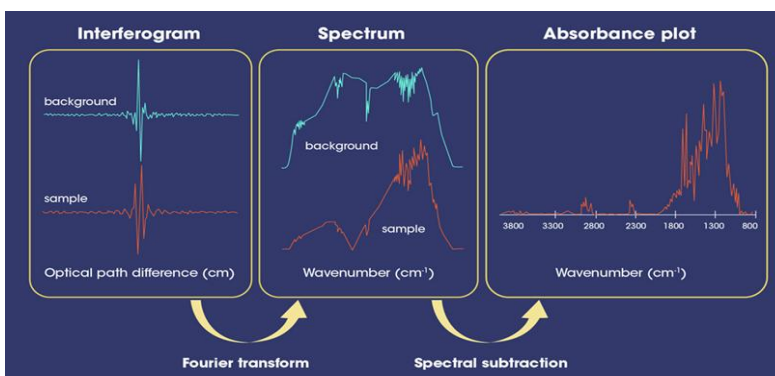
τελικό φάσμα που απεικονίζει τις συχνότητες των απορροφήσεων από το δείγμα στο υπέρυθρο φως. Παρακάτω περιγράφεται ο υπολογισμός του συμβολογράμματος ( $I$ ) σύμφωνα με την ένταση συνολικής δέσμης στον ανιχνευτή ( $I_{\delta}$ ) και τη μετατόπιση κινητού κατόπτρου ( $\delta$ ).

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\delta} \cdot \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (4.6)$$

Τέλος, υπολογίζεται η διαπερατότητα (T%) του δείγματος σε κάθε συχνότητα, δηλαδή η αναλογία της έντασης του φωτός που εξέρχεται από το δείγμα ( $I_{trans}$ ) προς την ένταση του φωτός που προσπίπτει σε αυτό ( $I_{inc}$ ) εκφρασμένη σε ποσοστό:

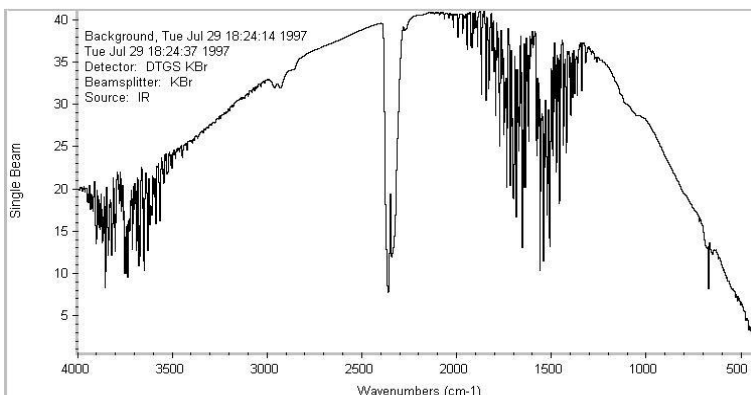
$$T = \frac{I_{transmitted}}{I_{incident}} \cdot 100\% \quad (4.7)$$

Η διαδικασία αυτή γίνεται για κάθε συχνότητα του υπέρυθρου φάσματος, επιτρέποντας την καταγραφή της απορρόφησης του δείγματος σε κάθε περιοχή του φάσματος. Μετά τον υπολογισμό της διαπερατότητας, το τελικό φάσμα εμφανίζει τις συχνότητες απορρόφησης και τον αντίστοιχο λόγο της διαπερατότητας για κάθε συχνότητα. Έτσι το φασματομέτρο FTIR καταγράφει το φάσμα υπέρυθρου με μεγάλη ταχύτητα χωρίς συνεχείς εναλλαγές των φίλτρων και με βελτιωμένη ευκρίνεια (λόγος  $\frac{Signal}{Noise}$ ) [100].



Σχήμα 29: Εξαγωγή FTIR φάσματος [104].

Η δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διέρχεται τόσο από την κυψελίδα του δείγματος όσο και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα συστατικά του αέρα όπως το διοξείδιο του άνθρακα και οι υδρατμοί δίνουν απορροφήσεις στο υπέρυθρο. Στην περίπτωση του FTIR, δεν είναι δυνατόν να αφαιρεθούν απευθείας αυτές οι απορροφήσεις. Επομένως, αρχικά προσδιορίζεται το φάσμα υπέρυθρου του υποβάθρου το οποίο λαμβάνεται πραγματοποιώντας μία μέτρηση χωρίς να υπάρχει κάποιο δείγμα. Στη συνέχεια, το φάσμα αυτό αποθηκεύεται στη μνήμη του λογισμικού. Μετά τη λήψη του φάσματος του δείγματος ο υπολογιστής αφαιρεί το φάσμα υποβάθρου ώστε να αποκοπούν οι απορροφήσεις του ατμοσφαιρικού αέρα. Ένα παράδειγμα, απεικονίζεται στο Σχήμα 30.



Σχήμα 30: FTIR φάσμα υποβάθρου [105].

Το σχήμα κωδωνοειδούς καμπύλης που μπορεί να παρατηρηθεί οφείλεται στην ανομοιογένεια της ακτινοβολίας που εξέρχεται από την πηγή υπέρυθρου. Η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση στην περιοχή συχνοτήτων που βρίσκεται στο κέντρο, ενώ εμφανίζει μικρότερη ένταση στα άκρα. Στη συνέχεια, λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος όπως αναφέρθηκε [100].

#### 4.4.4. Σφάλματα μετρητικών στοιχείων της FTIR

Η φασματοσκοπία FTIR, ενδέχεται να υποστεί διάφορους τύπους σφαλμάτων που σχετίζονται με τις μετρητικές διατάξεις και τις τεχνικές της. Αυτά τα σφάλματα είναι συνήθως μικρά, όμως μπορούν να επηρεάσουν τη συνολική ποιότητα των μετρήσεων. Οι πιο συχνές πηγές σφαλμάτων αναγράφονται στον Πίνακα 13 [106].

Πίνακας 13: Σφάλματα στη διαδικασία της FTIR.

Σφάλμα	Αιτία
Πεπερασμένη ανάλυση και περιορισμοί του μήκους κίνησης του κατόπτρου.	Η ανάλυση εξαρτάται από τη διαδρομή του κινητού κατόπτρου. Αν η μετατόπιση δεν είναι ακριβής, μειώνεται η διακριτική ικανότητα.
Απόκλιση δέσμης και αλλοίωση συμβολογραμμάτων.	Κακή ευθυγράμμιση της δέσμης λόγω μηχανικών φθορών, ακατάλληλη εγκατάσταση των οπτικών εξαρτημάτων.
Αστοχία κινούμενου κατόπτρου και φθορές συστήματος.	Μηχανική φθορά των κινούμενων κατόπτρων, μειωμένη ποιότητα ανάκλασης.
Θερμοκρασιακές μεταβολές και ρυθμίσεις σταθερότητας συστήματος.	Θερμική διαστολή/συστολή των οπτικών εξαρτημάτων, μεταβολή στην ευθυγράμμιση.

Η ακρίβεια των FTIR συμβολομέτρων επηρεάζεται από διάφορους τεχνικούς περιορισμούς και φυσικούς παράγοντες. Το μήκος κίνησης του κινητού κατόπτρου καθορίζει τη διακριτική ικανότητα της συσκευής. Αν η μετατόπιση δεν είναι ακριβής, το φάσμα εμφανίζει θολές κορυφές που δυσχεραίνουν την ανάλυση ουσιών με παρόμοια απορροφητικότητα. Επιπλέον, η σωστή ευθυγράμμιση της δέσμης είναι απαραίτητη για τη σταθερότητα των συμβολογραμμάτων. Η τυχόν απόκλιση λόγω μηχανικών φθορών μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στο φασματικό σήμα.

Η φθορά του κινούμενου κατόπτρου αποτελεί επίσης σημαντική πηγή σφαλμάτων, καθώς επηρεάζει την ανάκλαση του φωτός και προκαλεί θόρυβο στο σήμα (SNR), μειώνοντας την ακρίβεια των μετρήσεων. Τέλος, οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μικρές μετατοπίσεις των οπτικών εξαρτημάτων, αλλοιώνοντας τη θέση των απορροφητικών κορυφών. Επομένως, η σωστή συντήρηση, η βαθμονόμηση και η σταθεροποίηση των συνθηκών λειτουργίας είναι απαραίτητες για αξιόπιστες μετρήσεις στη φασματοσκοπία FTIR [106].

#### Σύγκριση μεταξύ IR και FTIR

Στη φασματοσκοπία υπεράυθρου, τα φασματόμετρα FTIR παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά φασματόμετρα διασποράς, όσον αφορά την ταχύτητα, την ευαισθησία και τη φασματική ανάλυση. Η σημαντική υπεροχή των FTIR οφείλεται στην καταγραφή όλων των συχνοτήτων ταυτόχρονα μέσω του συμβολόμετρου, γνωστό ως πλεονέκτημα Fellgett's, που οδηγεί σε υψηλότερο λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR). Παράλληλα, το πλεονέκτημα Jacquinet's σχετίζεται με την απουσία στενών σχισμών στα FTIR, επιτρέποντας τη διέλευση μεγαλύτερης έντασης ακτινοβολίας προς τον ανιχνευτή, αυξάνοντας την ευαισθησία και ελαττώνοντας το θόρυβο. Το πλεονέκτημα Connes' αναφέρεται στη χρήση λέιζερ HeNe (632,8 nm) ως εσωτερικού προτύπου βαθμονόμησης των μηκών κύματος, εξασφαλίζοντας υψηλή ακρίβεια και αυτόματη βαθμονόμηση χωρίς την ανάγκη παρέμβασης από το χρήστη.

Επιπλέον, η απλότητα της κατασκευής, μειώνει την πιθανότητα μηχανικών βλαβών. Η αυξημένη ταχύτητα απόκρισης των FTIR τα καθιστά κατάλληλα για τη μελέτη δυναμικών φαινομένων, όπως η προσρόφηση αντιδρώντων ή οι δομικές αλλαγές ενός καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αντιθέτως, τα όργανα διασποράς απαιτούν σταδιακή σάρωση των μηκών κύματος, το οποίο δεν ωφελεί σε γρήγορες μεταβολές [100].

Πίνακας 14: Διαφοροποιήσεις FTIR και IR [100].

Κριτήριο	FTIR	IR
Φασματική ανάλυση	Ταυτόχρονη καταγραφή όλων των μηκών κύματος μέσω μετασχηματισμού Fourier.	Σάρωση κάθε μήκους κύματος ξεχωριστά με μονοχρωμάτορα
Ταχύτητα ανάλυσης	Συλλέγει δεδομένα από όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονα, επιτρέποντας ταχύτερη ανάλυση.	Μετρά κάθε μήκος κύματος διαδοχικά, καθιστώντας τη διαδικασία πιο χρονοβόρα.
Σχέση σήματος προς θόρυβο (SNR)	Πολύ υψηλή, λόγω της πολυκαναλικής συλλογής δεδομένων.	Χαμηλότερη, λόγω μονής ανίχνευσης ανά μήκος κύματος
Ευαισθησία	Υψηλή, μπορεί να ανιχνεύσει μικρές ποσότητες δειγμάτων	Χαμηλότερη ευαισθησία, ειδικά σε αδύναμα σήματα
Εύρος φάσματος	Ευρύ φασματικό εύρος (4000–400 cm <sup>-1</sup> ή περισσότερο)	Περιορισμένο, εξαρτάται από τα φίλτρα και τα μονοχρωμάτορα
Ακρίβεια μήκους κύματος	Πολύ υψηλή, λόγω χρήσης He-Ne laser ως εσωτερικό πρότυπο.	Χαμηλότερη, καθώς εξαρτάται από τη μηχανική ρύθμιση μονοχρωμάτορα.
Καταλληλότητα για πολύπλοκα δείγματα	Πολύ καλή, ιδανική για οργανικές ενώσεις και μείγματα	Περιορισμένη ικανότητα ανάλυσης σύνθετων δειγμάτων
Τυπικές εφαρμογές	Ανάλυση πολυμερών, καταλυτών, φαρμακευτικών, βιολογικών δειγμάτων	Βασική ποιοτική ανάλυση υλικών και απλών μειγμάτων
Ευελιξία	Ευέλικτη και ευρέως χρησιμοποιούμενη σε διάφορες εφαρμογές.	Υποστηρίζει διάφορες τεχνικές δειγματοληψίας, αλλά μπορεί να έχει περιορισμούς ανάλογα με το συγκεκριμένο όργανο.
Κόστος εξοπλισμού	Υψηλό, απαιτεί πιο σύνθετα όργανα	Χαμηλότερο, καθώς χρησιμοποιεί απλούστερη τεχνολογία

Τα διασπειρόμενα φασματοόμετρα (τυπικά IR) χρησιμοποιούνται κυρίως για το εγγύς υπέρυθρο, ενώ τα FTIR φασματοόμετρα προτιμώνται για το μέσο και το μακρινό υπέρυθρο. Αυτό οφείλεται κυρίως στις τεχνολογίες των πηγών και των ανιχνευτών υπέρυθρου που είναι διαθέσιμες για κάθε φασματική περιοχή.

#### 4.4.5. Προσεγγίσεις δειγματοληψίας και προηγμένες τεχνικές

Οι τεχνικές δειγματοληψίας για την καταγραφή των φασμάτων ποικίλουν ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του δείγματος και τις απαιτήσεις της ανάλυσης. Η φασματοσκοπία μετάδοσης (Transmission) είναι η τυπική μέθοδος, κατά την οποία η ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα, και εφαρμόζεται κυρίως σε υγρά, διαφανή στερεά και λεπτά φιλμ. Σε περιπτώσεις αδιαφανών δειγμάτων ή πολύπλοκων επιφανειών, εφαρμόζεται η φασματοσκοπία ανάκλασης (Reflection), η οποία περιλαμβάνει μια σειρά εξειδικευμένων προσεγγίσεων. Οι σημαντικότερες τεχνικές αυτής της προσέγγισης είναι:

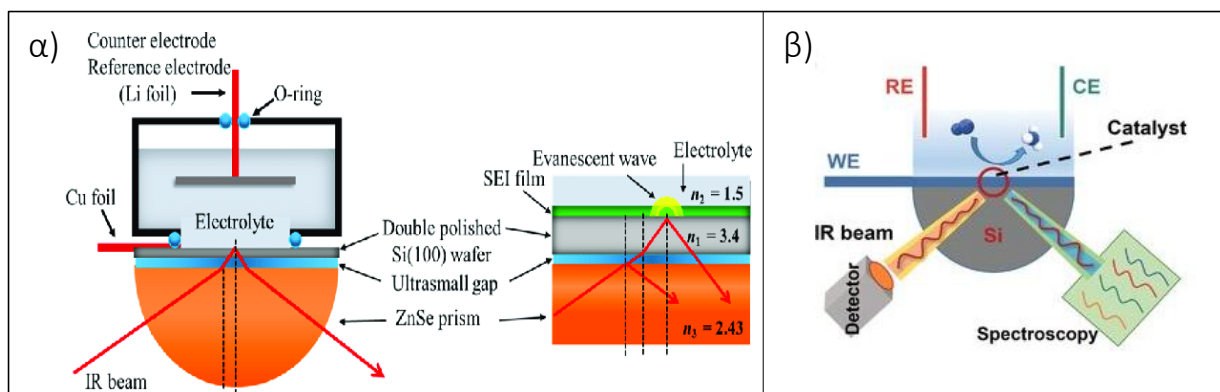
- 1) Κατοπτρική ανάκλαση (Specular Reflection): Εφαρμόζεται για λεία, στιλπνά δείγματα, όπως μέταλλα, επιστρώσεις και πολυμερή. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία ανακλάται υπό γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης.
- 2) Διάχυτη ανάκλαση (Diffuse Reflection - DRIFTS): Κατάλληλη για σκόνες, ίνες και ανώμαλες επιφάνειες. Η ακτινοβολία διαχέεται και ανακλάται προς διάφορες κατευθύνσεις λόγω σκεδασμού από τα σωματίδια του δείγματος.
- 3) Εξασθενημένη ολική ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance - ATR): Από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές, βασίζεται στη χρήση κρυστάλλου υψηλού δείκτη διάθλασης (π.χ. διαμάντι, ZnSe), όπου η ακτινοβολία προσπίπτει υπό γωνία και διεισδύει ελάχιστα στο δείγμα μέσω φαινομένου «διεισδυτικού κύματος» (evanescent wave). Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία FTIR με τεχνική ATR, λόγω της ικανότητάς της να παρέχει ακριβείς φασματικές πληροφορίες χωρίς προετοιμασία δείγματος [107].

Accessory	Sample Type	Common Applications	Advantages	Disadvantages
Transmission	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Liquids</li> <li>➢ Solids</li> <li>➢ Gases</li> </ul>	Universal	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Strong spectrum</li> <li>➢ Economical</li> <li>➢ Well established</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Sample preparation</li> <li>➢ Spectra not always reproducible</li> <li>➢ Can't measure highly absorbent samples</li> </ul>
ATR	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Liquids</li> <li>➢ Solids</li> </ul>	Universal	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Minimal to no sample preparation</li> <li>➢ Reproducible</li> <li>➢ Easy to use</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Requires contact</li> <li>➢ Careful cleaning</li> </ul>
Specular Reflectance	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Smooth surfaces</li> </ul>	Polymers, wafer analysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Minimal to no sample preparation</li> <li>➢ Non-contact</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Sample type limited</li> </ul>
Transflectance	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Films on reflective substrates</li> </ul>	Polymer films	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Minimal to no sample preparation</li> <li>➢ Non-contact</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Sample type limited</li> </ul>
DRIFTS	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Rough surfaces</li> </ul>	Geology, pharmaceuticals	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Minimal to no sample preparation</li> <li>➢ Non-contact</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Sample type limited</li> </ul>
FT-PL	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Liquids</li> <li>➢ Solids</li> </ul>	Materials	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Faster data collection compared to dispersive instrument</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Limited to MIR measurements</li> </ul>

Σχήμα 31: Τεχνικές και εξαρτήματα δειγματοληψίας [107].

Στη φασματοσκοπία υπερύθρου, εκτός από τις βασικές τεχνικές, εφαρμόζονται και πιο εξειδικευμένες μέθοδοι που επεκτείνουν τις δυνατότητές της, ανάλογα με το δείγμα και την ανάλυση. Κάποιες από αυτές φαίνονται στο Σχήμα 31. Οι σημαντικότερες τεχνικές για καταλυτικά συστήματα αποτελούν η *in situ* και η *operando* φασματοσκοπία όπου περιγράφονται παρακάτω:

- In Situ Φασματοσκοπία (Σχήμα 32α): Αναφέρεται στη φασματοσκοπική ανάλυση ενός δείγματος ενώ αυτό βρίσκεται εντός ενός αντιδραστήρα ή σε περιβάλλον που προσομοιώνει τις συνθήκες λειτουργίας του καταλύτη (π.χ., θερμοκρασία, πίεση, παρουσία αντιδραστηρίων). Χρησιμοποιείται για τη μελέτη υλικών κατά την προσρόφηση ή απελευθέρωση μορίων (π.χ.  $H_2$ ,  $OH^-$ ) στην επιφάνεια του καταλύτη και για παρακολούθηση σταδιακών αλλαγών της δομής ή της επιφάνειας του καταλύτη υπό συνθήκες αντίδρασης. Η μέθοδος αυτή, δίνει πιο ρεαλιστικά δεδομένα, καθώς οι συνθήκες αντιστοιχούν στη λειτουργία του καταλύτη. Ωστόσο, ενδέχεται η ακρίβεια να είναι περιορισμένη λόγω της πολυπλοκότητας του περιβάλλοντος.
- Operando Φασματοσκοπία (Σχήμα 32β): Καταγράφει φάσματα ενώ παράλληλα μετριέται η καταλυτική δραστηριότητα (π.χ. παραγωγή προϊόντων, ηλεκτρικό ρεύμα), συνδυάζοντας τα φασματοσκοπικά δεδομένα με την απόδοση του καταλύτη. Χρησιμοποιείται για να συσχετιστούν οι δομικές μεταβολές του καταλύτη, όπως οι ενδιάμεσες ενώσεις και αλλαγές στην επιφάνεια, με την απόδοσή του σε πραγματικό χρόνο. Είναι χρήσιμη επίσης, για τη μελέτη της σταθερότητας και της αντοχής των καταλυτών υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Η μέθοδος αυτή παρέχει την πιο ρεαλιστική εικόνα για τη λειτουργία του καταλύτη και την αποτελεσματικότητά του. Ωστόσο, υπάρχει αυξημένη πολυπλοκότητα πειραματικής διάταξης και δυσκολία στην ανάλυση δεδομένων [108, 109].

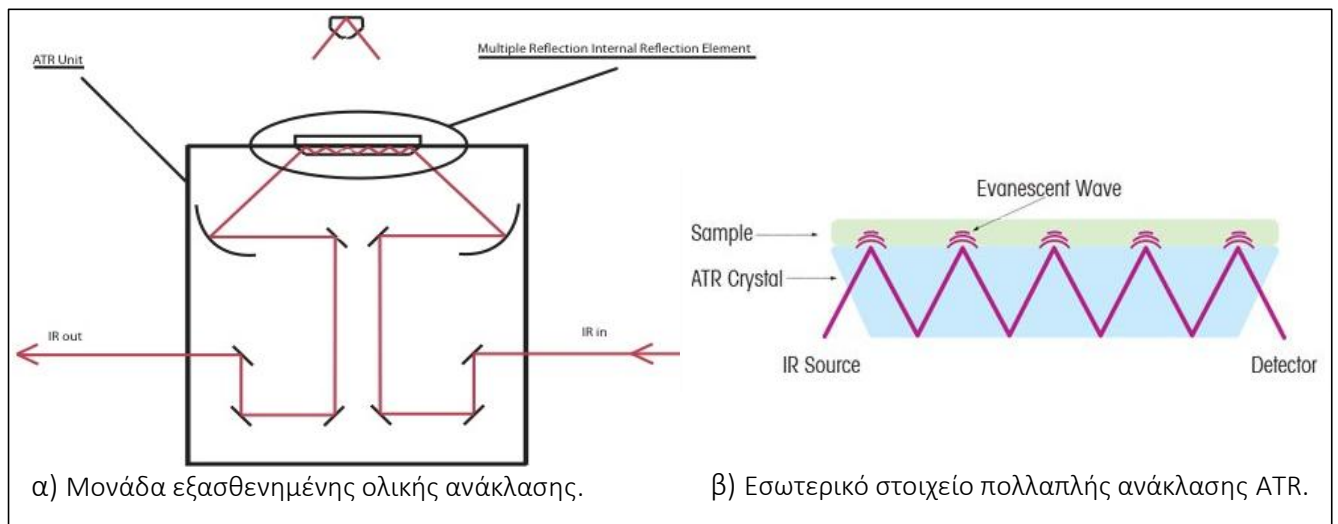


Σχήμα 32: α) *In situ* - μέτρηση υπό προσομοιωμένες συνθήκες για τον καταλύτη [108], β) *operando* - συνδυασμός φασματοσκοπικής παρακολούθησης με ταυτόχρονη μέτρηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε πραγματικό χρόνο [109].

## 4.5. Τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR)

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους φασματοσκοπίας υπέρυθρου, η τεχνική ATR ξεχωρίζει για την απλότητα και την ευκολία εφαρμογής της. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημά της είναι ότι απαιτεί ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία δείγματος, σε αντίθεση με τη συμβατική φασματοσκοπία μετάδοσης, όπου το δείγμα πρέπει να είναι λεπτό ή διαφανές στην υπέρυθρη ακτινοβολία.

Η λειτουργία της ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Κατά τη διαδικασία, η υπέρυθρη ακτινοβολία εισέρχεται σε ένα κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης, όπως διαμάντι ή γερμάνιο και ανακλάται εσωτερικά στην επιφάνειά του. Όταν η ακτίνα χτυπήσει την εσωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία μεγαλύτερη από τη γωνία ολικής ανάκλασης, δημιουργείται ένα εξασθενημένο κύμα (evanescent wave), το οποίο διεισδύει μερικά μικρόμετρα (0.5 - 5  $\mu\text{m}$ ) μέσα στο δείγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 33. Ένα μέρος της ενέργειας αυτού του κύματος απορροφάται από το δείγμα, και η ανακλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται από το φασματόμετρο, παράγοντας ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Η διείσδυση της ακτινοβολίας στο δείγμα εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης, το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας και τη διαφορά των δεικτών διάθλασης μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος [110].



Σχήμα 33: α) μονάδα εξασθενημένης ολικής ανάκλασης [111] και β) εσωτερικό στοιχείο πολλαπλής ανάκλασης ATR [110].

### Παράγοντες που επηρεάζουν το φάσμα ATR

Διάφοροι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και την ακρίβεια των φασμάτων ATR. Ένας βασικός παράγοντας είναι η διαφορά δείκτη διάθλασης μεταξύ του κρυστάλλου ATR και του δείγματος. Ο κρύσταλλος έχει υψηλότερο δείκτη διάθλασης από το δείγμα, ώστε να μην εμφανίζονται ανεπιθύμητα φαινόμενα ανάκλασης, τα οποία επηρεάζουν την ακρίβεια της μέτρησης. Επιπλέον, η γωνία πρόσπτωσης της IR δέσμης είναι καθοριστική. Αν η γωνία είναι μικρότερη από τη γωνία ολικής ανάκλασης, η ακτίνα μπορεί να διαπεράσει το δείγμα, με αποτέλεσμα το φάσμα να περιλαμβάνει στοιχεία εξωτερικής ανάκλασης.

Το βάθος διείσδυσης της IR δέσμης στο δείγμα κυμαίνεται μεταξύ 0.5 - 5  $\mu\text{m}$  και εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τη γωνία πρόσπτωσης και το δείκτη διάθλασης του δείγματος. Μικρότερο βάθος διείσδυσης σημαίνει ότι η ανάλυση επικεντρώνεται μόνο στην επιφάνεια του δείγματος, γεγονός που μπορεί να είναι χρήσιμο για την εξέταση επικαλύψεων ή επιφανειακών χαρακτηριστικών υλικών.

Τέλος, η καλή επαφή του δείγματος με τον κρύσταλλο είναι απαραίτητη για ακριβείς μετρήσεις. Αν η επαφή δεν είναι ομοιογενής, το φάσμα μπορεί να είναι αδύναμο ή αλλοιωμένο. Για στερεά δείγματα με τραχιά ή άκαμπτη επιφάνεια, μπορεί να εφαρμοστεί πίεση ώστε να εξασφαλιστεί καλύτερη επαφή και αυξημένη απορρόφηση της ακτινοβολίας.

## Επιλογή κρυστάλλου ATR

Η επιλογή του κατάλληλου κρυστάλλου ATR εξαρτάται από το δείγμα που αναλύεται. Το διαμάντι είναι το πιο ανθεκτικό υλικό, αντέχοντας σε μηχανικές πιέσεις και χημικές επιθέσεις από όξινα ή αλκαλικά δείγματα. Το γερμάνιο (Ge) έχει χαμηλότερο βάθος διείσδυσης (0.66  $\mu\text{m}$ ), καθιστώντας το ιδανικό για δείγματα με υψηλό δείκτη διάθλασης, καθώς περιορίζει την υπερβολική απορρόφηση. Το ZnSe χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του καλού συμβιβασμού μεταξύ ανθεκτικότητας και απόδοσης, αν και είναι ευαίσθητο σε ισχυρά οξέα και βάσεις [100].

Ο κρύσταλλος καθορίζει το βάθος διείσδυσης της IR ακτινοβολίας στο δείγμα και επηρεάζει την ευαισθησία της ανάλυσης. Για τα δείγματα που περιέχουν λεπτές επιφανειακές επιστρώσεις, ένας κρύσταλλος με μικρό βάθος διείσδυσης, μπορεί να είναι καταλληλότερος. Η τεχνική ATR προσφέρει ταχύτητα, ευκολία και ευελιξία στην ανάλυση χημικών δειγμάτων. Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές και διαμορφώσεις της φασματοσκοπίας ATR-FTIR, οι οποίες προσφέρουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι συνοψίζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Είδη διαμορφώσεων ATR [100].

Διαμόρφωση ATR	Περιγραφή	Πλεονεκτήματα	Εφαρμογές
Single Reflection ATR	Το υπέρυθρο φως υφίσταται μία μόνο ανάκλαση στη διεπαφή κρυστάλλου-δείγματος.	Απλή και γρήγορη μέτρηση.	Ανάλυση δειγμάτων με υψηλούς δείκτες διάθλασης.
Multi-Reflection ATR	Η ακτινοβολία υφίσταται πολλαπλές εσωτερικές ανακλάσεις στον κρύσταλλο.	Αυξημένη ευαισθησία, κατάλληλη για δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης.	Υδατικά διαλύματα, λεπτές μεμβράνες, HATR (οριζόντια ATR).
Cylindrical ATR	Χρησιμοποιεί κυλινδρικούς κρυστάλλους για καλύτερη επαφή δείγματος.	Βελτιωμένη επαναληψιμότητα των μετρήσεων.	Δείγματα που απαιτούν σταθερή επαφή με τον κρύσταλλο.
Si-ATR (Silicon ATR)	Χρησιμοποιεί πλάκα πυριτίου με υψηλό δείκτη διάθλασης, επιτρέποντας μικρό βάθος διείσδυσης (0.5-1 $\mu\text{m}$ ).	Ιδανική για ανάλυση επιφανειακών στρωμάτων και επικαλύψεων.	Μελέτη λεπτών επιφανειών, coatings, μικροδείγματα.
Ειδικές ATR διαμορφώσεις	Προσαρμοσμένες διαμορφώσεις για πολύ μικρές ποσότητες δείγματος ή ειδικά υλικά.	Εξειδικευμένες εφαρμογές για συγκεκριμένα υλικά και συνθήκες.	Ανάλυση μικροποσοτήτων, ιδιαίτερα υλικά.

## Σύγκριση της ATR - FTIR με άλλες τεχνικές

Σύμφωνα με σχετική μελέτη όπου συγκρίνει τις φασματοσκοπικές τεχνικές Raman, FTIR-ATR και NIR για την εκτίμηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα αιθανολαμίνης, αξιολογήθηκε η απόδοση κάθε μεθόδου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 16, οι μέθοδοι Raman και FTIR-ATR έχουν καλύτερη απόδοση στην ακριβή εκτίμηση της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, με μικρότερο ποσοστό σφάλματος μετά από προ επεξεργασία των δεδομένων. Η τεχνική NIR είναι ταχύτερη, όμως παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα και δυσκολία στη διάκριση συγκεκριμένων χημικών ομάδων. Ωστόσο, η τιμή του εξοπλισμού για τη μέθοδο NIR είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους, καθιστώντας την πιο οικονομική επιλογή [112].

Πίνακας 16: Σύγκριση επιδόσεων των Raman, FTIR-ATR, NIR [112].

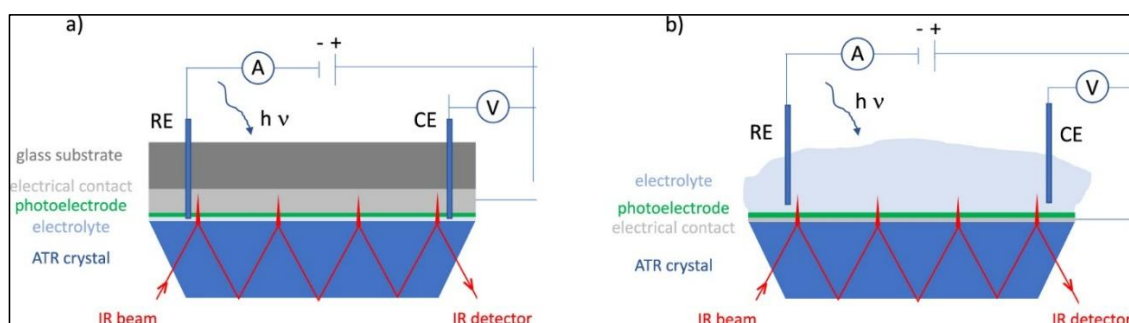
Παράμετρος	Raman	FTIR-ATR	NIR
Μέσο ποσοστό σφάλματος (%)	46.5/3.6	4.0/3.6	20.4/2.1
Τυπικό σφάλμα εκτίμησης (mol CO <sub>2</sub> ανά mol MEA)	0.15/0.01	0.02/0.02	0.10/0.01
Χρόνος απόκρισης	1-6min <sup>-1</sup>	1-2min <sup>-1</sup>	2-5s <sup>-1</sup>
Ικανότητα διάκρισης συγκεκριμένων χημικών ομάδων	Πιθανή	Πιθανή	Περιορισμένη
Τιμή κατά προσέγγιση (€)	100,000	100,000	20,000

Η τεχνική αυτή, έχει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση πολυμερών, φαρμακευτικών ουσιών, τροφίμων και βιοϋλικών. Η ATR είναι αναπόσπαστο εργαλείο σε ερευνητικά εργαστήρια, βιομηχανικούς ελέγχους ποιότητας και φαρμακευτικές αναλύσεις, επιτρέποντας την ακριβή και αξιόπιστη χημική ανάλυση σε ελάχιστο χρόνο.

#### Παράδειγμα εφαρμογής Operando FTIR-ATR στη μελέτη καταλυτών

Μια ενδεικτική μελέτη αναδεικνύει τη δυνατότητα της ATR τεχνικής να παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο τα ενδιάμεσα αντιδρώντα είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια ενός καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης OER. Η τεχνική ανίχνευσε τα κρίσιμα ενδιάμεσα είδη όπως OH, O και OOH, σε φασματικές περιοχές μεταξύ 900–1000  $\text{cm}^{-1}$  που συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Καθοριστική για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων υπήρξε η δυνατότητα ταυτόχρονης καταγραφής των φασματοσκοπικών δεδομένων και των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, επιτρέποντας τη συσχέτιση της εμφάνισης και εξέλιξης των ενδιάμεσων ειδών με τη δραστηριότητα του καταλύτη κατά την OER [113].

Ως εκ τούτου, η operando ATR-FTIR φασματοσκοπία αποτελεί μία ισχυρή αναλυτική μέθοδο, καθώς επιτρέπει βαθύτερη διερεύνηση των στερεό-υγρών διεπιφανειών υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Η συμβολή της είναι ιδιαίτερα σημαντική στο σχεδιασμό και την αξιολόγηση νέων καταλυτικών υλικών υψηλής απόδοσης, με εφαρμογές που εκτείνονται από την παραγωγή υδρογόνου έως την ανάπτυξη τεχνολογιών αποθήκευσης ανανεώσιμης ενέργειας. Το Σχήμα 34 απεικονίζει τις δύο διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, a) Separated Setup, b) Integrated Setup.



Σχήμα 34: Διατάξεις ATR-FTIR: το ηλεκτρόδιο a) είτε πιέζεται πάνω στον ATR κρύσταλλο, b) είτε ο καταλύτης εναποτίθεται απευθείας πάνω στον κρύσταλλο [113].

## 4.6. Τεχνικές ανάλυσης φασματοσκοπικών δεδομένων

### 4.6.1. Συλλογή και επεξεργασία φασμάτων

Κατά την εκτέλεση μιας μέτρησης FTIR, το λογισμικό του φασματομέτρου παρέχει διάφορες ρυθμίσεις προκειμένου να διασφαλιστεί η ακρίβεια και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οι βασικότερες περιγράφονται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17: Βασικές παράμετροι πριν τη λήψη φάσματος.

Κύριες παράμετροι	Τιμές	Περιγραφή
Λειτουργία μέτρησης (Measurement mode)	- Transmittance - Absorbance	Επιλογή διαπερατότητας ή απορρόφησης για την παρουσίαση του φάσματος.
Αποκοπή (Apodization)	- Happ-Genzel - Boxcar - Triangular	Μαθηματική επεξεργασία που μειώνει σφάλματα λόγω του πεπερασμένου αριθμού σαρώσεων.
Αριθμός σάρωσης (No of scans)	- 1-8 (Ταχείες μετρήσεις χαμηλής ακρίβειας). - 16-64 (Κοινές εφαρμογές, ισορροπία μεταξύ ακρίβειας και χρόνου). - > 64 (Υψηλή ακρίβεια, ερευνητικές εφαρμογές).	Ρύθμιση για βελτίωση της αναλογίας σήματος προς θόρυβο, προσφέροντας καθαρότερα φάσματα.
Διακριτική ικανότητα (Resolution)	- 16 $\text{cm}^{-1}$ (Χαμηλή ακρίβεια, ταχεία μέτρηση). - 4 $\text{cm}^{-1}$ (Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις). - 2-1 $\text{cm}^{-1}$ (Λεπτομερή ανάλυση).	Καθορίζει τη διάκριση κορυφών, με μικρότερες τιμές να επιτυγχάνουν μεγαλύτερη ακρίβεια.
Εύρος φάσματος (Range)	200 $\text{cm}^{-1}$ – 7000 $\text{cm}^{-1}$ (συνήθως 400 $\text{cm}^{-1}$ - 4000 $\text{cm}^{-1}$ )	Καθορίζει το φασματικό εύρος που θα καλυφθεί κατά τη μέτρηση.

Μετά τη συλλογή των δεδομένων, η επεξεργασία των φασμάτων επιτρέπει τη βελτίωση της ποιότητας των δεδομένων και την προετοιμασία τους για επόμενες αναλύσεις με χημικά υπολογιστικά εργαλεία. Οι βασικότερες διαδικασίες περιλαμβάνουν:

#### Απομάκρυνση θορύβου (Exclusion/Cleaning)

Τα φασματικά δεδομένα συνήθως περιέχουν θόρυβο, οφειλόμενο σε σφάλματα του οργάνου ή περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η διαδικασία καθαρισμού των φασμάτων διασφαλίζει ότι τα δεδομένα που θα χρησιμοποιηθούν είναι αξιόπιστα και απαλλαγμένα από ανωμαλίες, καθώς οι τελευταίες μπορεί να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα και να οδηγήσουν σε ανακριβείς ερμηνείες. Μερικές από τις πιο καθιερωμένες προσεγγίσεις είναι:

- Εξέταση της αναλογίας σήματος-θορύβου (SNR): Η μέθοδος αυτή υπολογίζει τον λόγο μεταξύ του χρήσιμου σήματος και του τυχαίου θορύβου, θέτοντας ένα κατώφλι ποιότητας. Έτσι, τα φάσματα που παρουσιάζουν χαμηλή αναλογία SNR απορρίπτονται.
- Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA): Πρόκειται για μια πολυμεταβλητή στατιστική τεχνική που μειώνει τη διάσταση των δεδομένων, εντοπίζοντας τα πρότυπα και τις διακυμάνσεις σε ένα σύνολο φασμάτων. Συχνά εφαρμόζεται για την αναγνώριση φασμάτων που αποκλίνουν από το γενικό πρότυπο, επιτρέποντας τον εντοπισμό και την απομάκρυνση πιθανών ανωμαλιών.

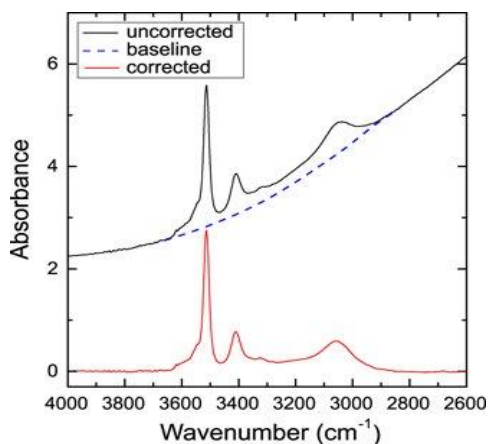
Ο εντοπισμός και η απομάκρυνση ανωμαλιών συνδυάζει συχνά οπτικό έλεγχο με στατιστικές τεχνικές όπως η PCA και η Ιεραρχική Ανάλυση Συνεκτικών Ομάδων (HCA), ώστε να εξασφαλίζεται η αξιόπιστη αναγνώριση φασμάτων που αποκλίνουν σημαντικά από το σύνολο των δεδομένων. Αυτός ο συνδυασμός βελτιώνει τη διασφάλιση ποιότητας των φασματικών πληροφοριών, ειδικά σε μεγάλα και ετερογενή δείγματα [114, 115].

#### Διόρθωση βασικής γραμμής (Baseline Correction)

Η διόρθωση της βασικής γραμμής (Σχήμα 35) είναι σημαντικό βήμα στην προ επεξεργασία των φασμάτων, καθώς οι ανεπιθύμητες μεταβολές στη γραμμή βάσης μπορεί να προκαλέσουν παραμόρφωση στις κορυφές και να οδηγήσουν σε λανθασμένη ανάλυση των δεδομένων. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορεί να οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις του φωτός με το δείγμα, σκέδαση ή ανακλάσεις, επηρεάζοντας την ακρίβεια της ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης. Για τη διόρθωση της βάσης χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, όπως:

- Πολυωνυμικές συναρτήσεις.
- ASLS (Asymmetric Least Squares).
- ASPLS (Adaptive Smoothness Penalized Least Squares).
- Multiplicative Scatter Correction (MSC).

Στην περίπτωση στερεών δειγμάτων, και ιδιαίτερα σε ATR-FTIR με ανομοιογενή επιφάνεια, η διόρθωση βασικής γραμμής συχνά συνδυάζεται με τεχνικές διόρθωσης σκέδασης (scatter correction), ώστε να διαχωριστούν καλύτερα οι χημικές πληροφορίες από φυσικές παραμορφώσεις λόγω σκέδασης [114, 115].



Σχήμα 35: Προεπεξεργασία φάσματος - διόρθωση βασικής γραμμής [116].

### Κανονικοποίηση (Normalization)

Το ίδιο υλικό μπορεί να έχει διαφορετικά φάσματα εάν καταγραφεί σε διαφορετικούς χρόνους ή κάτω από διαφορετικές ρυθμίσεις εξοπλισμού, όπως η ευθυγράμμιση ή η ισχύς λέιζερ. Επομένως, η ένταση μπορεί να ποικίλλει. Η κανονικοποίηση στοχεύει στην προσαρμογή αυτών των διαφορών έντασης, διασφαλίζοντας ότι τα φάσματα του ίδιου υλικού που καταγράφονται υπό ελαφρώς διαφορετικές συνθήκες φαίνονται όσο το δυνατόν παρόμοια. Η κανονικοποίηση μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, όπως οι παρακάτω:

- Normalization to Sum: Υπολογίζεται το άθροισμα των απορροφήσεων σε όλο το φάσμα και κάθε σημείο διαιρείται με αυτό. Έτσι, όλα τα φάσματα έχουν το ίδιο συνολικό εμβαδό (ένταση).
- Normalization to Constant Vector Length: Υπολογίζεται το ευκλείδειο μήκος του διανύσματος (φάσματος) και κάθε σημείο διαιρείται με αυτό. Έτσι, όλα τα φάσματα έχουν ίδια μέγιστη τιμή ανεξαρτήτως της έντασης.
- Standard Normal Variate (SNV): Αφαιρείται ο μέσος όρος και κάθε σημείο διαιρείται με την τυπική απόκλιση του φάσματος. Έτσι, εξαλείφονται οι διακυμάνσεις λόγω πάχους ή ανομοιομορφίας δείγματος.
- Pareto Scaling: Διαιρείται κάθε σημείο με την τετραγωνική ρίζα της τυπικής απόκλισης των μεταβλητών, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση σε ισχυρότερα σήματα αλλά μειώνοντας την επίδραση των πολύ χαμηλών εντάσεων.
- Autoscaling: Αφαιρείται ο μέσος όρος κάθε φασματικής μεταβλητής και διαιρείται με την τυπική της απόκλιση, ώστε όλες οι μεταβλητές να έχουν μηδενική μέση τιμή και διασπορά 1, δίνοντας ίσο βάρος σε όλες.

Ο συνδυασμός της κανονικοποίησης με τη διόρθωση βάσης αποτελεί μια ισχυρή προσέγγιση για τη βελτίωση της ακρίβειας στην ταξινόμηση και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων. Σε εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης ή ταξινόμησης προέλευσης, οι μέθοδοι κανονικοποίησης ενισχύονται όταν συνδυάζονται με διόρθωση σκέδασης.

### Filtering (Smoothing)

Η εξομάλυνση των φασμάτων FTIR είναι απαραίτητη για τη μείωση του θορύβου και τη βελτίωση της διακριτικότητας των κορυφών απορρόφησης. Οι κοινές τεχνικές εξομάλυνσης περιλαμβάνουν:

- Savitzky-Golay Filtering: Εφαρμόζει μια τοπική πολυωνυμική παρεμβολή (moving polynomial fit) σε ένα κινούμενο σύνολο σημείων κατά μήκος του φάσματος, μειώνοντας τον τυχαίο θόρυβο, διατηρώντας παράλληλα το σχήμα και τη θέση των κορυφών.
- Derivative Filtering: Υπολογίζει την πρώτη ή δεύτερη παράγωγο του φάσματος, ενισχύοντας τις λεπτές κορυφές και μειώνοντας την επίδραση μεταβολών της βασικής γραμμής.
- Mean/Median Filtering: Κάθε σημείο αντικαθίσταται από τον μέσο όρο ή τη διάμεσο των γειτονικών σημείων, μειώνοντας τις τυχαίες διακυμάνσεις. Ωστόσο, ενδέχεται κάποιες αιχμές να εξομαλυνθούν υπερβολικά.
- Fourier Self-Deconvolution: Εφαρμόζει μετασχηματισμό Fourier ώστε να αυξήσει την ευκρίνεια μεταξύ επικαλυπτόμενων κορυφών.

### Διόρθωση Σκέδασης (Scatter correction)

Η σκέδαση του υπέρυθρου φωτός από τραχιές επιφάνειες, κόκκους ή σωματίδια προκαλεί στρεβλώσεις στη βασική γραμμή και διαφοροποιήσεις στις εντάσεις των κορυφών, οι οποίες δεν σχετίζονται με τη χημική σύσταση του δείγματος. Αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση. Η διόρθωση σκέδασης είναι σημαντική σε υλικά με ανομοιογενή επιφάνεια. Οι κυριότερες μέθοδοι διόρθωσης σκέδασης περιλαμβάνουν:

- Multiplicative Scatter Correction (MSC): Η τεχνική αυτή προσαρμόζει κάθε φάσμα ώστε να ευθυγραμμίζεται με ένα μέσο φάσμα αναφοράς, μειώνοντας τις διαφορές έντασης και καμπυλότητας που προκαλεί η σκέδαση.
- Standard Normal Variate (SNV): Η μέθοδος αυτή μετασχηματίζει κάθε φάσμα, αφαιρώντας τη μέση τιμή και διαιρώντας με την τυπική απόκλιση. Έτσι, μειώνει τις επιδράσεις διαφοράς στο πάχος ή στην τραχύτητα της επιφάνειας.
- First Derivative (FD): Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάδειξη επικαλυπτόμενων κορυφών. Ωστόσο, συμβάλλει έμμεσα στη διόρθωση σκέδασης, εξουδετερώνοντας μεταβολές στη βασική γραμμή.

Στη φασματοσκοπία ATR-FTIR, σε συστήματα όπως καταλυτικά υλικά υποστηριγμένα σε οξείδια ή μεταλλικά νανοσωματίδια σε πορώδη υποστρώματα, η εφαρμογή scatter correction κρίνεται συχνά απαραίτητη για τη βελτίωση της αξιοπιστίας των φασμάτων.

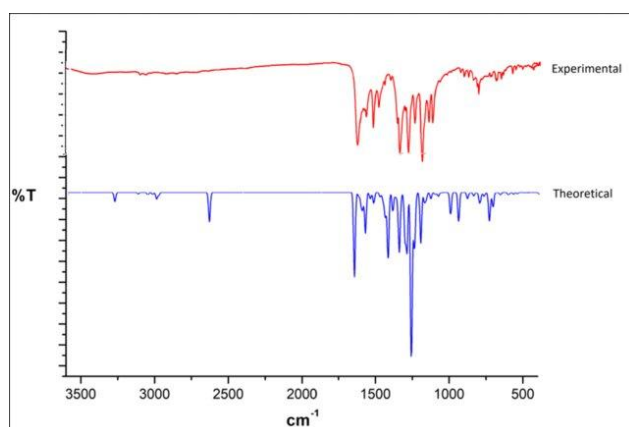
Η επιλογή της κατάλληλης στρατηγικής προεπεξεργασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του δείγματος και τον στόχο της ανάλυσης. Σε περιπτώσεις μελετών επιφανειακών καταλυτών και πορώδων υποστρωμάτων, η διόρθωση σκέδασης μέσω Multiplicative Scatter Correction (MSC) ή Standard Normal Variate (SNV) θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική. Επίσης, η εφαρμογή παραγώγων (1ης ή 2ης τάξης) μπορεί να ενισχύσει τις ασθενείς κορυφές. Τέλος, η ενσωμάτωση των παραπάνω τεχνικών σε χημειομετρικά μοντέλα, όπως τα Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) και Support Vector Machines (SVM), ενισχύει σημαντικά την ακρίβεια των προβλέψεων και την αξιοπιστία της ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης [114, 115].

#### 4.6.2. Προσομοιώσεις και υπολογιστικά μοντέλα

Η χρήση υπολογιστικών μεθόδων και προσομοιώσεων στην φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) βοηθούν στην ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων, στη βελτίωση της ανάλυσης φασμάτων και στην ανάπτυξη νέων καταλυτών και υλικών. Στη συνέχεια παρατίθεται μια σειρά από μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση και προσομοίωση φασμάτων FTIR.

##### Προσομοιώσεις δομής και φασμάτων (DFT)

Η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT) αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους για την πρόβλεψη ιδιοτήτων μορίων και στερεών. Στην περίπτωση του υπολογισμού υπέρυθρων (IR) φασμάτων, η DFT εφαρμόζεται μέσω της επίλυσης εξισώσεων, οι οποίες αποδίδουν την ηλεκτρονική πυκνότητα και δομή του μορίου. Χρησιμοποιείται κατάλληλο λογισμικό (π.χ. Gaussian16) για αυτούς τους υπολογισμούς, ενσωματώνοντας ένα ευρύ σύνολο βάσης για ακριβείς προβλέψεις των συχνοτήτων και εντάσεων των φασματικών γραμμών όπως φαίνεται στο Σχήμα 36. Ένα βασικό πλεονέκτημα της DFT στην ανάλυση IR φασμάτων είναι η δυνατότητα δημιουργίας προτύπων φασμάτων, τα οποία επιτρέπουν τη σύγκριση των θεωρητικά υπολογισμένων φασμάτων με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτές οι μέθοδοι βοηθούν στην κατασκευή παραμετρικών μοντέλων που μπορούν να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα, βελτιώνοντας έτσι την κατανόηση των ιδιοτήτων των υλικών.



Σχήμα 36: Σύγκριση θεωρητικής προσέγγισης φάσματος με πειραματική μέτρηση [117].

### Προσομοιώσεις κινητικής αντίδρασης με FTIR

Η μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων μέσω FTIR υποστηρίζεται από μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τις διαδικασίες προσρόφησης, απορρόφησης και μετατροπής των αντιδραστηρίων σε προϊόντα στην επιφάνεια καταλυτών. Για παράδειγμα, το μοντέλο «Langmuir-Hinshelwood» χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δυναμικής των χημικών ειδών που προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, το μοντέλο «Mars-van Krevelen» είναι χρήσιμο για αντιδράσεις που περιλαμβάνουν την ενεργή συμμετοχή του καταλύτη, όπως οι αντιδράσεις οξειδωσης. Αυτά τα μαθηματικά μοντέλα επιτρέπουν τη σύνδεση των πειραματικών δεδομένων FTIR με τη θεωρητική κινητική των αντιδράσεων, παρέχοντας μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την εξέλιξη των χημικών ειδών και τη δραστηριότητα των καταλυτών.

### Μοντελοποίηση υλικών νανοκλίμακας

Στη μελέτη των νανοκαταλυτών, οι υπολογιστικοί υπολογισμοί επιτρέπουν την ανάλυση φασμάτων IR για την πρόβλεψη της αλληλεπίδρασης μορίων με την επιφάνεια του νανοϋλικού και τη δραστηριότητά του σε χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) προσφέρουν πληροφορίες για τη κίνηση των μορίων και τις αλληλεπιδράσεις τους με την επιφάνεια του νανοϋλικού σε δυναμική κλίμακα, για την παρακολούθηση της εξέλιξης των αντιδράσεων με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις «Monte Carlo» χρησιμοποιούν τυχαία δείγματα για να μελετήσουν τις στατιστικές αλληλεπιδράσεις των μορίων με την επιφάνεια, εξετάζοντας διαφορετικές διαμορφώσεις και προσφέροντας χρήσιμες πληροφορίες για τις ενεργειακές κατανομές και τη στατιστική συμπεριφορά των αντιδράσεων. Αυτές οι υπολογιστικές μέθοδοι συνδυάζονται για να παρέχουν μία ολοκληρωμένη κατανόηση της δραστηριότητας των νανοκαταλυτών σε χημικές αντιδράσεις σε νανοκλίμακα.

### Μηχανική μάθηση στην ανάλυση φασμάτων FTIR

Η μηχανική μάθηση προσφέρει σύγχρονες μεθόδους για την ανάλυση φασμάτων FTIR, χρησιμοποιώντας αλγορίθμους που εντοπίζουν πρότυπα και προβλέπουν τη χημική σύνθεση από μεγάλες βάσεις δεδομένων. Δύο σημαντικές μέθοδοι είναι η υποστήριξη διανυσμάτων μάθησης (SVM), η οποία χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση και αναγνώριση διακριτών χημικών κατηγοριών στα φάσματα FTIR, και τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (ANN), που είναι κατάλληλα για την ανάλυση μη γραμμικών σχέσεων και την πρόβλεψη σύνθετων χημικών συνθέσεων. Αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν την αυτοματοποίηση της ανάλυσης, βελτιώνοντας την ακρίβεια και την αποδοτικότητα, καθώς αναγνωρίζουν γρήγορα και με ακρίβεια τα χημικά είδη από τα φασματικά δεδομένα [114, 115].

## 4.7. Προκλήσεις και καινοτομίες της τεχνικής

Η φασματοσκοπία FTIR, συνεχώς εξελίσσεται προκειμένου να ανταποκριθεί στις αυξανόμενες απαιτήσεις της επιστημονικής έρευνας και των βιομηχανικών εφαρμογών. Οι προκλήσεις που αντιμετωπίζει σχετίζονται κυρίως με την αύξηση της ευαισθησίας, τη βελτίωση της ταχύτητας ανάλυσης και τη δυνατότητα εφαρμογής της σε πραγματικό χρόνο. Παράλληλα, σημαντικές καινοτομίες σε τεχνολογίες ανίχνευσης, ποσοτικές μετρήσεις και εφαρμογές σε σύνθετα καταλυτικά συστήματα συμβάλλουν στη διεύρυνση των δυνατοτήτων της τεχνικής.

### 4.7.1. Βελτίωση ευαισθησίας και ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο

Η φασματοσκοπία FTIR, όταν εφαρμόζεται σε πολύπλοκα περιβάλλοντα, συχνά περιορίζεται από χαμηλή ευαισθησία, ανεπαρκή χωρική και φασματική ανάλυση. Επιπλέον, οι παρεμβολές από το περιβάλλον, καθώς και η επικάλυψη φασματικών κορυφών, δυσχεραίνουν την αξιόπιστη ανίχνευση των ειδών. Για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων, αναπτύσσονται τεχνολογικές προσεγγίσεις που ενισχύουν την ακρίβεια και την αξιοπιστία των μετρήσεων, ιδιαίτερα σε *in situ* και *operando* μελέτες που αφορούν ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις.

#### Ενίσχυση σήματος και μείωση παρεμβολών

Οι μεταεπιφάνειες είναι τεχνητές νανοδομές που ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις φωτός-ύλης και βελτιώνουν σημαντικά την απόκριση του FTIR σήματος, επιτρέποντας την καλύτερη διάκριση επικαλυπτόμενων φασματικών κορυφών. Παράλληλα, περιορίζουν τις επιδράσεις από μόρια νερού, τα οποία συχνά επηρεάζουν αρνητικά τις μετρήσεις σε *in situ* και *operando* συνθήκες. Επιπλέον, η απομάκρυνση παρεμβολών από το περιβάλλον, μέσω της ροής αδρανούς αερίου (*gas purging*), όπως το N<sub>2</sub>, μειώνει τις απορροφήσεις από H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>, διασφαλίζοντας καθαρότερα φάσματα. Τέλος, η *Dual-Comb Spectroscopy (DCS)* είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιεί δύο λέιζερ με πολλαπλές, «ισαπέχουσες» συχνότητες. Συνδυαστικά με κυψέλες πολλαπλών διαδρομών (*multi-pass gas cells*) η τεχνική αυτή ενισχύει την ευαισθησία ανίχνευσης αερίων, αντιμετωπίζοντας έτσι την πρόκληση των χαμηλών συγκεντρώσεων, ενώ διευκολύνει την ταυτοποίηση μη-πολικών μορίων, τα οποία συχνά δεν είναι ορατά με συμβατικές FTIR τεχνικές [118, 119].

#### Συνδυαστικές τεχνικές και βελτίωση χρονικής/χωρικής ανάλυσης

Η συνδυαστική χρήση της FTIR με τεχνικές Raman, X-ray και Atomic Force Microscopy (AFM) επιτρέπει τοπική ανάλυση χημικών χαρακτηριστικών με διακριτική ικανότητα νανοκλίμακας. Οι τεχνικές αυτές διευκολύνουν την παρακολούθηση δεσμών M-H και των ηλεκτροχημικών διεργασιών στην HER, παρέχοντας πληροφορίες για τις επιφανειακές μεταβολές των καταλυτών σε πραγματικό χρόνο. Επιπλέον, η συνδυαστική χρήση SEIRAS (*Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy*) και SHINERS (*Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy*) ενισχύει την ανίχνευση μεταβατικών ειδών σε ηλεκτροχημικές διεπιφάνειες, αποτελώντας πολύτιμο εργαλείο για *operando* μελέτες της HER [120, 121].

#### Αυτοματοποιημένη επεξεργασία και αποθρομβοποίηση δεδομένων

Η μηχανική μάθηση (ML) και οι στατιστικές μέθοδοι, όπως η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (MLR) και η παλινδρόμηση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLSR), προσφέρουν αυτοματοποιημένες λύσεις για την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων. Αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση ακόμη και όταν οι φασματικές κορυφές επικαλύπτονται, ενώ η ενσωμάτωσή τους σε «*real-time*» συστήματα ενισχύει την ακρίβεια των μετρήσεων σε δυναμικά καταλυτικά περιβάλλοντα [122, 123].

#### 4.7.2. Τεχνολογικές καινοτομίες σε αισθητήρες και ποσοτικές μετρήσεις

Η ανάγκη για αυξημένη ευαισθησία, βελτιωμένη ανάλυση και διασφάλιση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων στην FTIR παραμένει σημαντική, ειδικά σε πολύπλοκα περιβάλλοντα και εφαρμογές πραγματικού χρόνου. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις επικεντρώνονται τόσο στη βελτίωση των αισθητήρων όσο και στις μεθόδους ανάλυσης, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη αξιοπιστία και ακρίβεια των φασματικών δεδομένων.

##### Νέα υλικά και καινοτόμοι αισθητήρες

Η χρήση προηγμένων υλικών, όπως το γραφένιο και τα νανοσωματίδια (quantum dots), έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη αισθητήρων με υψηλότερη ευαισθησία και βελτιωμένη απόκριση. Τα υλικά αυτά ενισχύουν τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των ανιχνευτών, επιτρέποντας την ανίχνευση χαμηλών συγκεντρώσεων μορίων και πολύπλοκων δειγμάτων. Παράλληλα, με την ανάπτυξη φορητών FTIR συσκευών υψηλής απόδοσης γίνεται δυνατή η ανάλυση σε πραγματικό χρόνο, σε απομακρυσμένα ή δυσπρόσιτα περιβάλλοντα, διευρύνοντας τις περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές της τεχνικής [122].

##### Αναβάθμιση ανιχνευτών και φασματοσκοπικών διατάξεων

Η τεχνική Mid-IR Spectroscopy βασίζεται στη ρύθμιση της γωνίας υπό την οποία προσπίπτει η υπέρυθη ακτινοβολία, στην επιφάνεια του δείγματος λαμβάνοντας υπόψη και τη γωνία στο επίπεδο της επιφάνειας. Με αυτόν τον τρόπο, βελτιστοποιείται η απορρόφηση της ακτινοβολίας και ενισχύεται το σήμα. Επίσης, μειώνεται το κόστος των φασματοσκοπικών διατάξεων, διατηρώντας υψηλή φασματική ανάλυση. Τέτοιες προσεγγίσεις συμβάλλουν στον εκσυγχρονισμό της FTIR, διευκολύνοντας την εφαρμογή της σε ευρύτερο φάσμα αναλύσεων [124, 125].

##### Εξασφάλιση ακρίβειας και επαναληψιμότητας μετρήσεων

Η αξιοπιστία των μετρήσεων FTIR συχνά μειώνεται λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων (π.χ. θερμοκρασία, υγρασία). Η χρήση προτύπων διασφαλίζει τη σταθερότητα των μετρήσεων, ενώ η βαθμονόμηση του εξοπλισμού εξασφαλίζει την ομοιομορφία των αποτελεσμάτων, ανεξάρτητα από τις συνθήκες μέτρησης. Επιπλέον, η προσαρμογή των διαδικασιών ώστε να λαμβάνουν υπόψη εξωτερικές μεταβλητές (π.χ. θερμοκρασία, ατμοσφαιρική υγρασία) μπορεί να ενισχύσει την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων [124].

##### Πολυμεταβλητή ανάλυση και μηχανική μάθηση

Η αυξανόμενη πολυπλοκότητα των δειγμάτων απαιτεί μεθόδους που μπορούν να διαχειριστούν την επικάλυψη φασματικών κορυφών και τον θόρυβο. Η πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων (π.χ. Παλινδρόμηση μερικών ελαχίστων τετραγώνων – PLSR) και η τεχνητή νοημοσύνη (AI) παρέχουν εξελιγμένα εργαλεία για την αποθρομβοποίηση και την ποσοτική ανάλυση των φασμάτων. Τεχνικές όπως η «peak deconvolution» διαχωρίζουν αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές, αυξάνοντας την ακρίβεια της ανάλυσης [123, 126].

##### Συνδυασμός FTIR με συμπληρωματικές τεχνικές

Η διασταυρούμενη ανάλυση με τη χρήση NMR, Raman ή χημομετρικών τεχνικών (chemometrics) μπορεί να ενισχύσει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων FTIR, ειδικά όταν η ανάλυση απαιτεί ποσοτικό προσδιορισμό σε πολύπλοκα δείγματα. Η συσχέτιση δεδομένων από διαφορετικές φασματοσκοπικές μεθόδους επιτρέπει τη βαθύτερη κατανόηση των χημικών δομών και τη μείωση των αβεβαιοτήτων [120].

### 4.7.3. Μείωση κόστους FTIR

Το υψηλό κόστος εξοπλισμού και συντήρησης περιορίζει τη διάδοση της τεχνικής, ειδικά σε αναπτυσσόμενες χώρες ή μικρά εργαστήρια. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις προσφέρουν λύσεις για την υπέρβαση αυτού του περιορισμού.

- Ανάπτυξη φορητών και χαμηλού κόστους FTIR: Η χρήση μικροφασματικών πηγών και ανιχνευτών, καθώς και τεχνολογιών Quantum Cascade Lasers (QCL), επιτρέπει την κατασκευή πιο προσιτών και φορητών συσκευών [124].
- Ανοιχτό λογισμικό και ανάλυση δεδομένων με AI: Η ενσωμάτωση μηχανικής μάθησης και cloud-based πλατφορμών επιτρέπει την αυτοματοποίηση της ανάλυσης και μειώνει την ανάγκη για εξειδικευμένο προσωπικό, αυξάνοντας την αξιοπιστία και μειώνοντας το κόστος [114].
- Συνεργατικά πρωτόκολλα (cloud-based analysis): Η διαδικτυακή ανάλυση φασμάτων επιτρέπει την εξ αποστάσεως επεξεργασία δεδομένων, μειώνοντας τις δαπάνες εξοπλισμού και επεκτείνοντας την πρόσβαση σε υποδομές FTIR [115].

### 4.7.4. Αναδυόμενες τεχνολογίες στη φασματοσκοπία FTIR

Η φασματοσκοπία FTIR συνεχίζει να εξελίσσεται με την ενσωμάτωση νέων τεχνικών που επεκτείνουν τις εφαρμογές της σε δυναμικά καταλυτικά περιβάλλοντα. Οι πρόσφατες εξελίξεις εστιάζουν στην περαιτέρω βελτίωση της χωρικής και χρονικής διακριτότητας, επιτρέποντας την παρακολούθηση χημικών αντιδράσεων σε πραγματικό χρόνο με μεγαλύτερη ακρίβεια.

#### 1. Υπερφασματική απεικόνιση στο υπέρυθρο (Hyperspectral Imaging)

Σε αυτό το πλαίσιο, η υπερφασματική απεικόνιση στο υπέρυθρο (Hyperspectral Imaging) συνιστά μια καινοτόμο τεχνική που συνδυάζει φασματοσκοπία και απεικόνιση, παρέχοντας ένα πλήρες υπέρυθρο φάσμα για κάθε pixel μιας επιφάνειας. Κάθε σημείο της επιφάνειας που μελετάται συνοδεύεται από το φασματικό του αποτύπωμα, προσφέροντας λεπτομερή χημική πληροφορία με υψηλή χωρική διακριτότητα. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση χημικών διαφορών και τη χαρτογράφηση των επιφανειακών αντιδράσεων σε τοπικό επίπεδο.

Στις καταλυτικές επιφάνειες, η υπερφασματική τεχνική υπόσχεται σημαντικές προοπτικές, όπως την παρακολούθηση ενεργών ζωνών, την ανίχνευση ενδιάμεσων προϊόντων και τη δυναμική καταγραφή των αντιδράσεων σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Η ενσωμάτωση της υπερφασματικής απεικόνισης στη φασματοσκοπία FTIR αναμένεται να οδηγήσει σε μια νέα γενιά εργαλείων in situ και operando ανάλυσης. Η δυνατότητα χαρτογράφησης της χημικής σύστασης σε πραγματικό χρόνο συμβάλλει καθοριστικά στην κατανόηση των ενεργών θέσεων των καταλυτών και των μηχανισμών αντίδρασης, ιδιαίτερα σε ανομοιογενείς επιφάνειες [127].

#### 2. Νέες πηγές και ανιχνευτές για υψηλή χρονική και φασματική ανάλυση

Παράλληλα, οι νέες πηγές και ανιχνευτές, όπως τα QCL και οι Mid-IR Frequency Combs, προσφέρουν αυξημένη φασματική και χρονική ανάλυση, βελτιώνοντας τη δυνατότητα καταγραφής χημικών μεταβολών σε κλίμακα μικροδευτερολέπτων. Οι QCDA είναι προηγμένοι ανιχνευτές που βασίζονται στην τεχνολογία των Quantum Cascade Lasers (QCL) και αξιοποιούν κβαντικές δομές (quantum wells), επιτρέποντας την ανίχνευση φωτός με υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα, ενώ είναι διατεταγμένοι σε μορφή συστοιχίας (array) για ταυτόχρονη παρακολούθηση πολλών φασματικών περιοχών. Αυτό καθιστά δυνατή την εξαιρετικά γρήγορη καταγραφή φασμάτων, ακόμη και σε δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση, βελτιώνοντας τη χρονική και φασματική ανάλυση.

Οι Mid-IR Frequency Combs αποτελούν πηγές φωτός που παράγουν ένα πλέγμα ισαπέχουσων συχνοτήτων στην περιοχή του υπέρυθρου, προσφέροντας ακρίβεια και σταθερότητα. Ο συνδυασμός αυτών των τεχνολογιών με την FTIR φασματοσκοπία επιτρέπει υπερταχείες μετρήσεις υψηλής ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο, καθιστώντας εφικτή την παρακολούθηση δυναμικών χημικών διεργασιών και αντιδράσεων με χρονική διακριτικότητα μικροδευτερολέπτων. Σε operando συνθήκες, οι τεχνικές αυτές επιτρέπουν την ανίχνευση

δυσδιάκριτων ενδιάμεσων ειδών και την ακριβή παρακολούθηση μεταβολών στην επιφάνεια των καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, συμβάλλοντας σημαντικά στην κατανόηση και τη βελτιστοποίηση σύνθετων χημικών διαδικασιών [128].

### 3. Plasmonic Near-field IR Spectroscopy: Ενίσχυση μέσω πλασμονίων

Η Plasmonic Near-field IR (NFIR) είναι μια προηγμένη φασματοσκοπική τεχνική που συνδυάζει τις δυνατότητες του τοπικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου κοντά σε μια επιφάνεια, με την ενίσχυση πλασμονίων (συλλογικές ταλαντώσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων) από νανοσωματίδια. Τα πλασμονικά νανοσωματίδια δημιουργούν έντονα τοπικά ηλεκτρομαγνητικά πεδία όταν ακτινοβολούνται με φως, τα οποία ενισχύουν σημαντικά τα σήματα στην υπέρυθρη περιοχή. Χρησιμοποιώντας την αλληλεπίδραση αυτών των ενισχυμένων πεδίων με την επιφάνεια ενός δείγματος, η τεχνική αυτή επιτυγχάνει εξαιρετικά υψηλή χωρική ανάλυση, κάτω των 10 nm, κάτι που υπερβαίνει αρκετά τα όρια της συμβατικής FTIR φασματοσκοπίας, η οποία περιορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός.

Αυτή η υψηλή ανάλυση καθιστά την Plasmon-enhanced NFIR εξαιρετικά πολύτιμη για τη μελέτη ανομοιογενών υλικών, όπως καταλυτικές επιφάνειες και λειτουργικά νανοϋλικά, όπου η χημική σύσταση και οι αντιδράσεις μπορεί να διαφέρουν δραστικά σε νανοκλίμακα. Ιδιαίτερα σε ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες, η τεχνική επιτρέπει τον εντοπισμό ενδιάμεσων προϊόντων και τη χαρτογράφηση των ενεργών θέσεων αντίδρασης, αποκαλύπτοντας πληροφορίες που δεν θα ήταν ορατές με συμβατικές μεθόδους. Η ενσωμάτωση αυτής της προσέγγισης στη φασματοσκοπία FTIR αναμένεται να ανοίξει νέους δρόμους στη νανοχαρτογράφηση επιφανειών και στη μελέτη δυναμικών διεργασιών σε πραγματικό χρόνο, βελτιώνοντας την κατανόηση σύνθετων διεπιφανειών σε καταλυτικά και ενεργειακά συστήματα [129].

### 4. Ultrafast 2D IR Spectroscopy: Παρακολούθηση χημικών αντιδράσεων

Η Ultrafast 2D IR Spectroscopy είναι μια σύγχρονη φασματοσκοπική τεχνική που μελετά την αλληλεπίδραση μεταξύ των δονητικών τρόπων των μορίων, με εξαιρετικά υψηλή χρονική ανάλυση, που φτάνει στην κλίμακα των  $10^{-15}$  s έως  $10^{-12}$  s. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση υπερταχέων παλμών υπέρυθρης ακτινοβολίας (ultrafast IR pulses), οι οποίοι διεγείρουν τα μόρια και παρακολουθούν πώς εξελίσσεται η κατάσταση των δονήσεών τους στον χρόνο. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι ότι, αντί να παρέχει μόνο πληροφορίες για το φάσμα απορρόφησης όπως στη συμβατική FTIR φασματοσκοπία, παράγει δισδιάστατους χάρτες (2D spectra), που αποκαλύπτουν συζεύξεις και ενεργειακές μεταφορές μεταξύ διαφορετικών δονητικών τρόπων, αποκαλύπτοντας έτσι λεπτομέρειες για τη μοριακή δομή και τις δυναμικές αλληλεπιδράσεις σε πραγματικό χρόνο [130].

Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα σημαντική στη μελέτη καταλυτικών αντιδράσεων, καθώς πολλές κρίσιμες διεργασίες, όπως ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων ή οι μεταβάσεις μεταξύ ενεργών καταστάσεων, συμβαίνουν σε εξαιρετικά σύντομους χρόνους, που δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν με τις συμβατικές FTIR μεθόδους. Η εφαρμογή της Ultrafast 2D IR Spectroscopy σε συνθήκες *in situ* και *operando* επιτρέπει τη διερεύνηση των δυναμικών φαινομένων στις διεπιφάνειες καταλυτών και αντιδρώντων. Έτσι, παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την ταυτοποίηση μεταβατικών ειδών και την κατανόηση των μηχανισμών καταλυτικών αντιδράσεων.

### 5. Δυναμικά ρυθμιζόμενες υπέρυθρες πηγές και αισθητήρες

Τέλος, τα μεταϋλικά (Metamaterials) και το γραφένιο χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη δυναμικά ρυθμιζόμενων υπέρυθρων πηγών και αισθητήρων, βελτιώνοντας τη λειτουργικότητα της FTIR σε συνθήκες υψηλής μεταβλητότητας. Οι προσαρμοζόμενες αυτές δομές επιτρέπουν τη ρύθμιση της απορρόφησης και της εκπομπής υπέρυθρης ακτινοβολίας, προσφέροντας μεγαλύτερη ευελιξία στην ανάλυση σύνθετων διεργασιών.

Η χρήση προηγμένων υλικών, όπως το γραφένιο και τα μεταϋλικά (metamaterials), αποτελεί προοπτική για την ανάπτυξη δυναμικά ρυθμιζόμενων πηγών και αισθητήρων υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το γραφένιο, χάρη στις εξαιρετικές ηλεκτρονικές και οπτικές του ιδιότητες, επιτρέπει την ενεργή ρύθμιση της απορρόφησης και της εκπομπής στο υπέρυθρο φάσμα μέσω

ηλεκτρικής διέγερσης ή αλλαγών στο περιβάλλον. Παράλληλα, τα μεταϋλικά, αποτελούμενα από τεχνητές νανοδομές, επιτρέπουν τον ακριβή σχεδιασμό της απόκρισης στην υπέρυθη ακτινοβολία, επιτυγχάνοντας συμπεριφορές που ξεπερνούν τα όρια των φυσικών υλικών.

Ο συνδυασμός αυτών των τεχνολογιών οδηγεί στην ανάπτυξη πηγών και ανιχνευτών υπέρυθρης ακτινοβολίας με ιδιότητες όπως η τέλεια εκπομπή, η ηλεκτρικά ελεγχόμενη θερμική εκπομπή, καθώς και δυνατότητα μεταβολής της εκπομπής ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση ή τη γωνία πρόσπτωσης. Αυτά τα δυναμικά ρυθμιζόμενα στοιχεία αναμένεται να ενισχύσουν τη λειτουργικότητα των FTIR συστημάτων, ιδιαίτερα στις *in situ* και *operando* φασματοσκοπικές μετρήσεις, όπου απαιτείται συνεχής προσαρμογή σε συνθήκες που μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής αντίδρασης. Έτσι, οι τεχνολογίες αυτές λειτουργούν συμπληρωματικά προς τις καινοτόμες τεχνικές ανάλυσης, βελτιώνοντας τη δυνατότητα καταγραφής φασμάτων σε πραγματικό χρόνο [131].

Οι εξελίξεις αυτές ενισχύουν τον ρόλο της φασματοσκοπίας FTIR ως ένα προηγμένο εργαλείο ανάλυσης στην καταλυτική έρευνα, επιτρέποντας πιο ακριβείς, ταχύτερες και ολοκληρωμένες μετρήσεις των επιφανειακών αντιδράσεων και της δυναμικής των χημικών μετασχηματισμών.

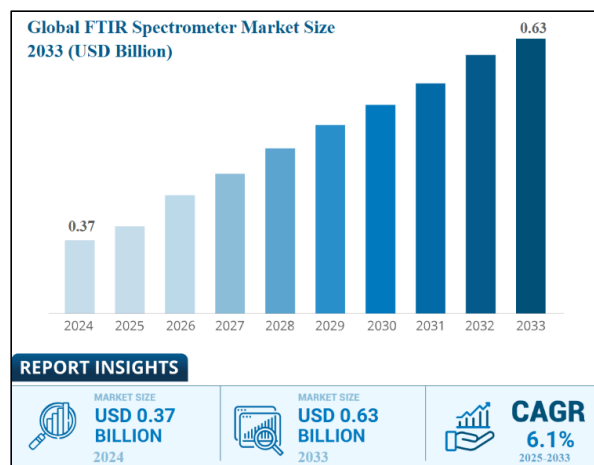
## 4.8. Η αξιοποίηση της FTIR στη βιομηχανία

Η φασματοσκοπία FTIR αποτελεί απαραίτητο εργαλείο στη βιομηχανία λόγω της υψηλής ακρίβειας, της ταχύτητας ανάλυσης και της μη καταστρεπτικής φύσης της. Χρησιμοποιείται ευρέως για τον ποιοτικό έλεγχο πρώτων υλών, την ανίχνευση ρύπων και τη βελτιστοποίηση παραγωγικών διαδικασιών.

Στη φαρμακοβιομηχανία, η FTIR αξιοποιείται για την ταυτοποίηση δραστικών ουσιών, την επιβεβαίωση της καθαρότητας πρώτων υλών και τον έλεγχο της ποιότητας των τελικών προϊόντων. Στη βιομηχανία τροφίμων, η ATR-FTIR επιτρέπει ταχείες αναλύσεις για την ανίχνευση νοθείας και στη διασφάλιση της αυθεντικότητας των προϊόντων. Η αυξανόμενη ανάγκη για έλεγχο ασφάλειας τροφίμων έχει ενισχύσει τη χρήση της FTIR στον ποιοτικό έλεγχο.

Στον κλάδο των πετροχημικών και πολυμερών, τα φασματομέτρα FTIR χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό πολυμερών, την ανίχνευση προσμίξεων και την ανάλυση λιπαντικών και σύνθετων υλικών. Η δυνατότητα άμεσης χημικής ανάλυσης επιτρέπει τη λήψη ταχύτερων αποφάσεων, αυξάνοντας την αποδοτικότητα και μειώνοντας τους χρόνους διακοπής λειτουργίας. Στην περιβαλλοντική παρακολούθηση, η τεχνική εφαρμόζεται στον εντοπισμό αέριων ρύπων και στον έλεγχο της ποιότητας υδάτων, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στη συμμόρφωση με περιβαλλοντικούς κανονισμούς.

Οι τεχνολογικές εξελίξεις οδήγησαν στην ανάπτυξη φορητών FTIR συστημάτων, τα οποία επιτρέπουν αναλύσεις επιτόπου, χωρίς ανάγκη μεταφοράς δειγμάτων στο εργαστήριο. Αυτή η φορητότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη βιομηχανία πετροχημικών, στα πολυμερή και στη φαρμακευτική παραγωγή, καθώς μειώνει το κόστος και τον χρόνο των ελέγχων. Ειδικές τεχνικές όπως ATR-FTIR επιτρέπουν την ανάλυση στερεών και υγρών χωρίς προετοιμασία δείγματος, ενώ οι *in situ* και *operando* εφαρμογές επιτρέπουν τη μελέτη χημικών και καταλυτικών διεργασιών σε πραγματικό χρόνο [132].



Σχήμα 37: Η προβλεπόμενη ανάπτυξη της παγκόσμιας αγοράς FTIR από το 2024 έως το 2033 [133].

Η αγορά των FTIR φασματόμετρων αναπτύσσεται σταθερά, με την αξία της να εκτιμάται σε 0,37 δισεκατομμύρια USD το 2024, και να αναμένεται διπλασιασμός έως το 2033, με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 6,1%. Οι αυστηρότερες απαιτήσεις ποιοτικού ελέγχου και η ζήτηση για αναλύσεις σε πραγματικό χρόνο ενισχύουν τη διεξόδυση της τεχνικής στη βιομηχανία [133].

Η παραγωγή φασματόμετρων FTIR καταγράφει αύξηση ιδιαίτερα στις αγορές της Βόρειας Αμερικής και της Ασίας, όπου η Κίνα και η Ιαπωνία αποτελούν βασικούς παραγωγούς και καταναλωτές. Παράλληλα, στην Ευρώπη, χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία και το Ηνωμένο Βασίλειο αναπτύσσουν καινοτόμες τεχνολογίες στον τομέα της φασματοσκοπίας, ανταποκρινόμενες στις αυστηρότερες απαιτήσεις ποιότητας και ασφάλειας.

Συμπερασματικά, η FTIR φασματοσκοπία διατηρεί την ισχυρή της θέση ως εργαλείο ανάλυσης και ποιοτικού ελέγχου, με τη συνεχή τεχνολογική πρόοδο να διευρύνει τις εφαρμογές της. Οι βελτιώσεις στα FTIR συστήματα, όπως η ενσωμάτωση τεχνητής νοημοσύνης, ενισχύουν την αποτελεσματικότητα και προσφέρουν νέες δυνατότητες στις επιχειρήσεις. Η διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη για αξιόπιστες, γρήγορες αναλύσεις και η τεχνολογική καινοτομία αναμένεται να διατηρήσουν τη δυναμική ανάπτυξη της αγοράς FTIR, καθιστώντας την ακόμα πιο απαραίτητη στη σύγχρονη βιομηχανική παραγωγή [132].

## 4.9. Συμπεράσματα

Η φασματοσκοπία υπερύθρου και ειδικότερα η τεχνική FTIR-ATR αναδεικνύεται ως ένα πολύτιμο εργαλείο για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Η τεχνική προσφέρει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή, τη φύση των δεσμών, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις των καταλυτικών επιφανειών κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικών διεργασιών.

Ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται στην τεχνική ATR, η οποία επιτρέπει τη μελέτη στερεών και νανοδομημένων υλικών, διευκολύνοντας την ανάλυση καταλυτών χωρίς περίπλοκες προετοιμασίες δείγματος. Επιπλέον, η σύγχρονη εξέλιξη μεθόδων επεξεργασίας φασματικών δεδομένων, καθώς και η ενσωμάτωση υπολογιστικών μοντέλων, καθιστούν δυνατή τη συσχέτιση της φασματοσκοπικής απόκρισης με τις πραγματικές καταλυτικές ιδιότητες των υλικών.

Οι μελλοντικές κατευθύνσεις της φασματοσκοπίας FTIR επικεντρώνονται στη βελτίωση της ανάλυσης σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων, καθώς και στην ανάπτυξη τεχνικών με υψηλότερη χωρική ακρίβεια για τη μελέτη επιφανειών σε νανοκλίμακα. Παράλληλα, επιδιώκεται η ενσωμάτωσή της με άλλες αναλυτικές μεθόδους για πολύπλευρη προσέγγιση, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μείωση κόστους και στη δημιουργία φορητών συστημάτων, διευρύνοντας έτσι τις εφαρμογές της στη βιομηχανία και την έρευνα υλικών.

Στο επόμενο κεφάλαιο, η τεχνική FTIR-ATR αξιοποιείται για τη διερεύνηση καταλυτών αφρού νικελίου (Nickel Foam), με στόχο την αποτύπωση των χημικών χαρακτηριστικών τους και τη συσχέτισή τους με την ηλεκτροκαταλυτική τους συμπεριφορά στην αντίδραση HER.

# Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος

## Διαδικασία σύνθεσης καταλυτών:

Στην παρούσα μελέτη εξετάζονται πέντε (5) διαφορετικά δείγματα ηλεκτρο-καταλυτών αποτελούμενα από Ni ως το κύριο ενεργό μέταλλο εναποθετημένο σε αφρού νικελίου (NF). Οι ιδιότητες των εν λόγω δειγμάτων και κατ' επέκταση η απόδοση τους στην αντίδραση HER, επιχειρείται να τροποποιηθεί μέσω κατάλληλων πρωτοκόλλων προ-κατεργασίας ή χημικής τροποποίησης όπως περιγράφεται παρακάτω. Παρόλο που η διαδικασία σύνθεσης δεν πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η αναφορά της είναι σημαντική καθώς οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων επηρεάζουν άμεσα τη διαμόρφωση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Οι διαδοχικές αυτές τροποποιήσεις οδήγησαν στην παρασκευή διαφορετικών καταλυτών, οι οποίοι αντιστοιχούν σε διαφορετικά στάδια της διαδικασίας και μελετώνται παρακάτω με τη φασματοσκοπική τεχνική. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως 3D πορώδες δομές αφρού νικελίου με 2D ενεργές φάσεις Ni και είναι τα ακόλουθα:

- 1) NF: Δείγμα αναφοράς, αφρός νικελίου.
- 2) NiFOR: Αφρός νικελίου μετά από διαδοχική οξείδωση και αναγωγή.
- 3) NiS@NiFO: Αφρός νικελίου μετά από οξείδωση και εναπόθεση θείου.
- 4) NiS@NiFR: Αφρός νικελίου μετά από αναγωγή και εναπόθεση θείου.
- 5) NiS@NiFOR: Αφρός νικελίου μετά από οξείδωση, αναγωγή και εναπόθεση θείου.

Με αυτό τον τρόπο μελετάται η επίδραση κάθε σταδίου τροποποίησης στη δομή και την καταλυτική συμπεριφορά του αφρού νικελίου μέσω της φασματοσκοπικής ανάλυσης.

Αρχικά, τα δείγματα καθαρίστηκαν με υπερηχητική επεξεργασία σε διάλυμα HCl και στη συνέχεια σε αιθανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), ώστε να απομακρυνθούν τα οξείδια, οι ανόργανες και οργανικές προσμίξεις, διασφαλίζοντας καθαρή την επιφάνεια. Έπειτα, εφαρμόστηκε ηλεκτροχημική οξείδωση σε αλκαλικό διάλυμα (NaOH) υπό ανοδικό ρεύμα, οδηγώντας στο σχηματισμό υδροξειδίων και οξειδίων νικελίου ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ). Ακολούθησε ηλεκτροχημική αναγωγή σε διάλυμα  $\text{K}_2\text{SO}_4$  με καθοδικό ρεύμα, προκαλώντας μερική αναγωγή των οξειδίων και διαμόρφωση τραχείας επιφάνειας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση θειούχου νικελίου (NiS) από διάλυμα νιτρικού νικελίου ( $\text{NiNO}_3$ ) και θειουρίας ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ), μέσω εφαρμογής καθοδικού ρεύματος. Στο τελικό στάδιο έγινε θερμική κατεργασία (calcination) στους  $250^\circ\text{C}$ , ενισχύοντας την κρυσταλλικότητα και σταθερότητα του NiS ή πιθανών σχετικών φάσεων. Τα παραπάνω δείγματα συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στο εργαστήριο Επιστήμης Υλικών και Διεργασιών (MatPro lab) της Σχολής ΜΠΔ.

## 2.3. Φασματοσκοπική διαδικασία - FTIR

Η φασματοσκοπική μελέτη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματομέτρου υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), εξοπλισμένου με εξάρτημα Single Reflection ATR, με πρίσμα διαμαντιού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τις παρακάτω παραμέτρους μέτρησης (Πίνακας 18), οι οποίες είναι σταθερές για όλα τα δείγματα διασφαλίζοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα. Επιπλέον, οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνθήκες δωματίου ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm).

Πίνακας 18: Παράμετροι λήψης φασμάτων για όλες τις μετρήσεις.

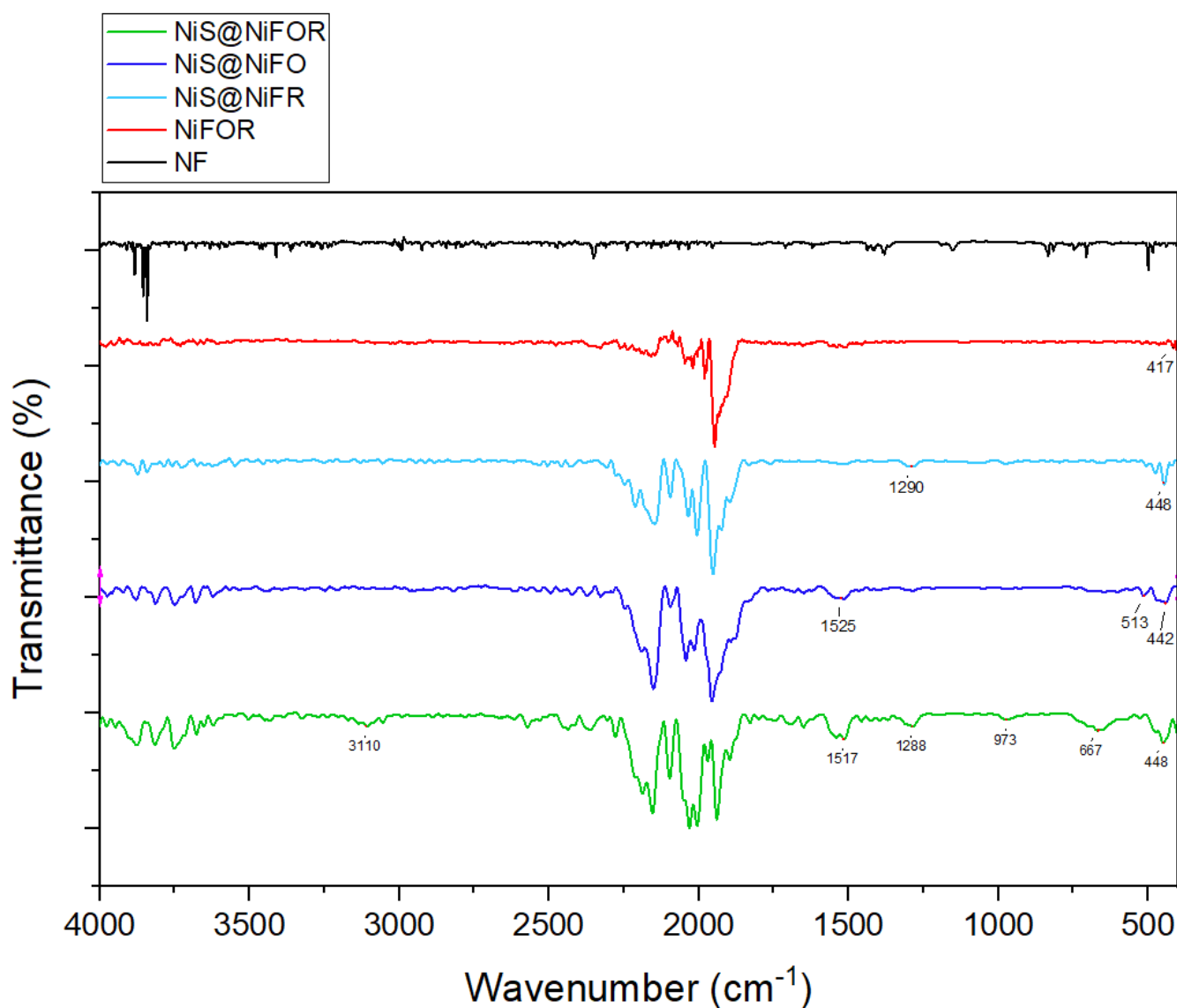
Παράμετρος	Τιμή
Απεικόνιση	Transmittance (%)
Apodization (αποκοπή)	Happ-Genzel
Resolution (διακριτότητα)	$4 \text{ cm}^{-1}$
No. of Scans (αριθμός σαρώσεων)	45
Range (φασματικό εύρος)	$400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Πριν την έναρξη των μετρήσεων, το εσωτερικό του φασματομέτρου εκτέθηκε σε ροή αζώτου για περίπου 20 λεπτά, με σκοπό τη μείωση της υγρασίας, ενώ οι επιφάνειες του πρίσματος και του χώρου μέτρησης καθαρίστηκαν με αιθανόλη. Αφού λήφθηκε το φάσμα υποβάθρου (background scan), πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα από διαφορετικά σημεία του υλικού, προκειμένου να διασφαλιστεί η αντιπροσωπευτικότητα των φασμάτων.

Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε αρχικά μέσω του λογισμικού του φασματομέτρου, ενώ για την περαιτέρω επεξεργασία και παρουσίαση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό «origin». Συγκεκριμένα εφαρμόστηκαν:

- Κανονικοποίηση (normalize): επιλογή «max intensity».
- Διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction): επιλογή «multiple points».
- Εξομάλυνση (smoothing): αυθαίρετη επιλογή ανάλογα το φάσμα.

Για την εξαγωγή των συγκριτικών διαγραμμάτων, εφαρμόστηκε κανονικοποίηση όλων των δειγμάτων από κοινού, ώστε να διασφαλιστεί η ορθότητα των αναλογιών των δεδομένων. Τα φάσματα που εξήχθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 38.



Σχήμα 38: FTIR φάσματα των δειγμάτων.

# Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα και Συζήτηση

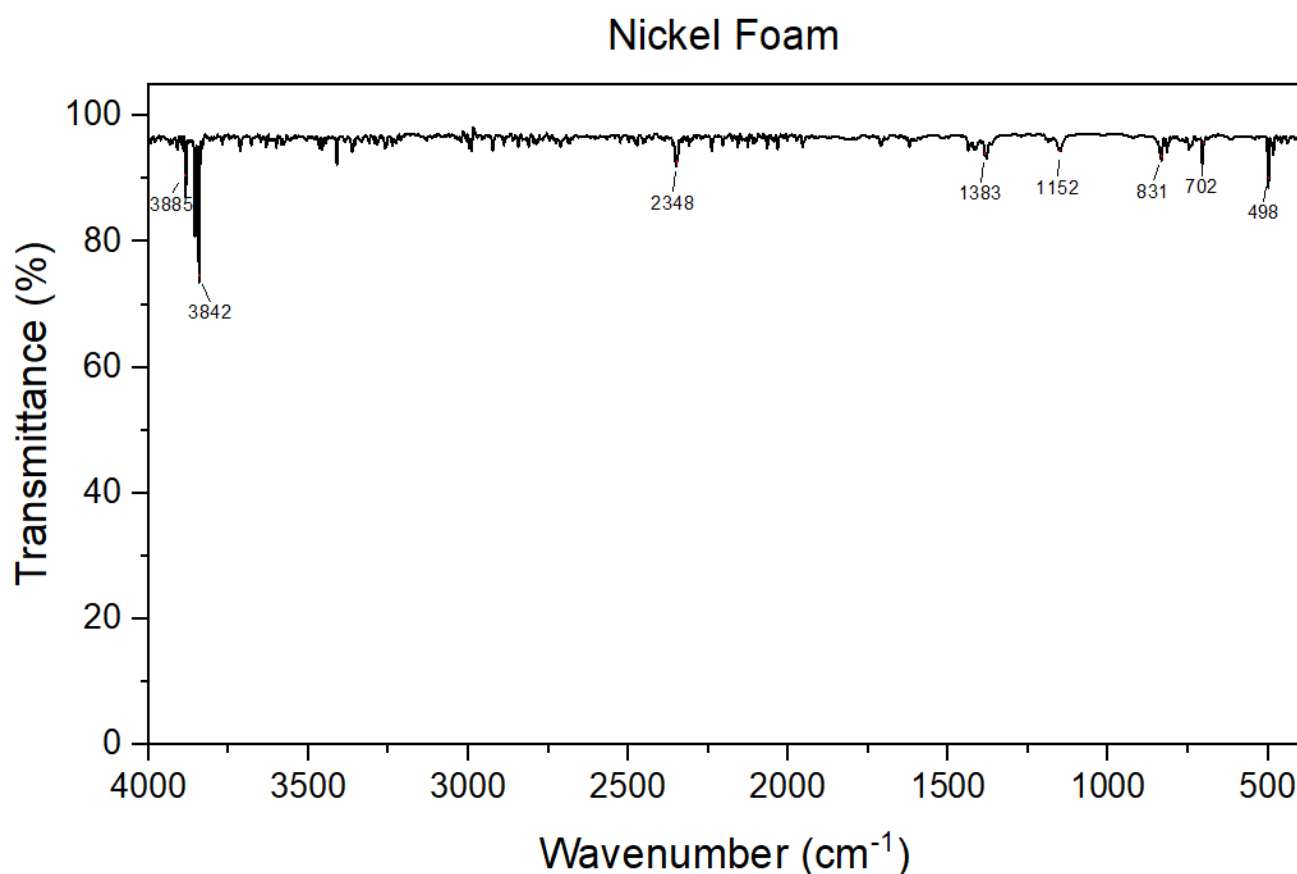
Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά αναλύονται τα επιμέρους φάσματα των δειγμάτων. Η ταυτοποίηση των ενώσεων σε κάθε φάσμα πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη και τη διαδικασία σύνθεσης των υλικών. Επιπλέον, η ερμηνεία των φασμάτων βασίστηκε στη συνεκτίμηση πολλαπλών μετρήσεων για κάθε δείγμα, μελετώντας την επαναληψιμότητα των μετρήσεων για αξιόπιστη αξιολόγηση. Ωστόσο, για λόγους σαφήνειας και απλοποίησης, παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική μέτρηση για κάθε φάσμα, ενώ οι συγκριτικές εικόνες περιλαμβάνουν τις μετρήσεις που παρουσιάζονται.

Στη συνέχεια ακολουθεί συγκριτική απεικόνιση των φασμάτων, εστιάζοντας στις θέσεις και τις εντάσεις των κορυφών ενδιαφέροντος. Τέλος, εκτιμάται η ηλεκτρο-καταλυτική απόδοση των δειγμάτων, με σκοπό την πιθανή αλληλοσυσχέτιση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων όπως προέκυψαν από την φασματοσκοπική μελέτη.

## 6.1. Ανάλυση και ερμηνεία επιμέρους φασμάτων FTIR

### 1) Nickel Foam NF (reference)

Το πρώτο δείγμα, αποτελεί τον αρχικό αφρό νικελίου, με ομοιόμορφη επιφάνεια και λειτουργεί ως δείγμα αναφοράς.



Σχήμα 39: FTIR φάσμα δείγματος αφρού νικελίου NF.

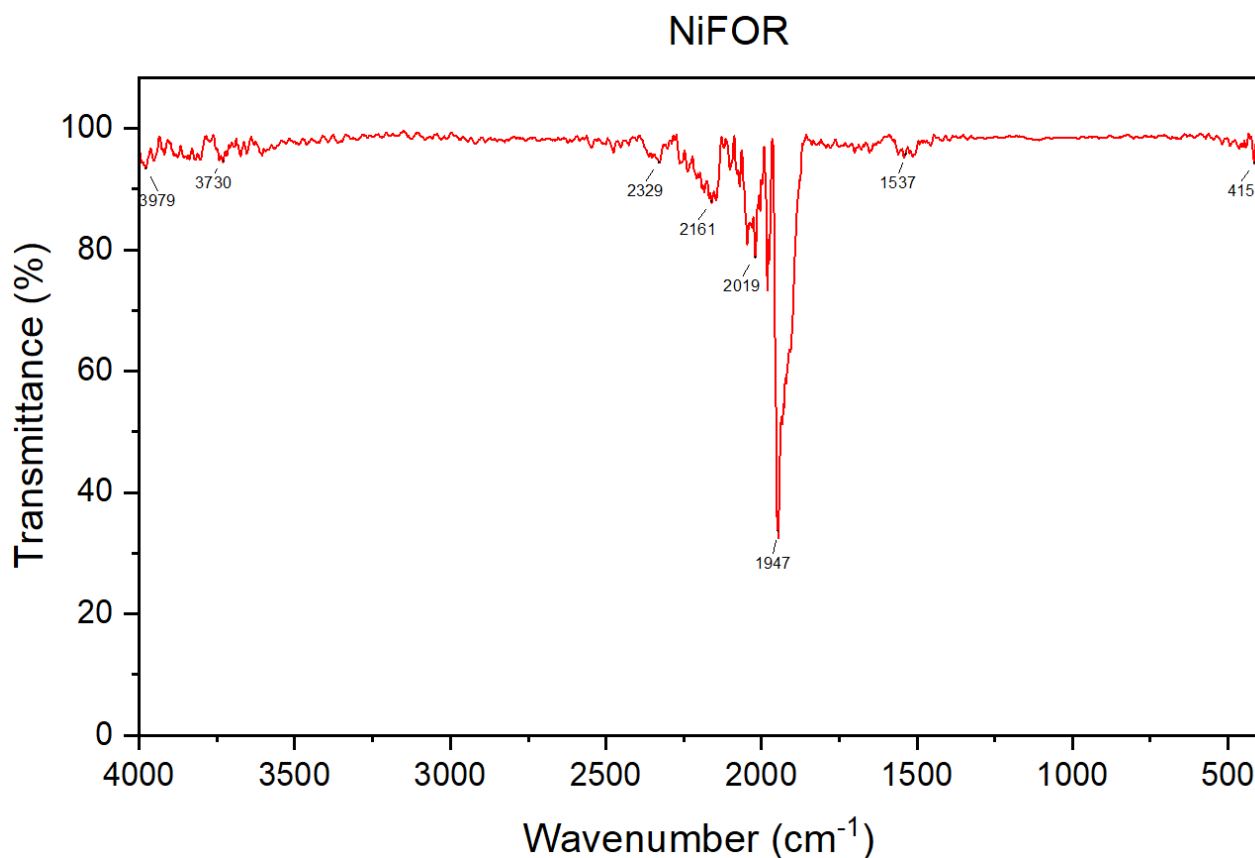
Σε αυτό το δείγμα οι κορυφές είναι μικρής έντασης και αποδίδονται στην επιρροή της ατμόσφαιρας ή του θορύβου. Οι έντονες κορυφές στα  $3882\text{ cm}^{-1}$  και  $3841\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται τόσο σε ελεύθερη τάνυση δεσμών O-H, από την απορρόφηση υγρασίας της ατμόσφαιρας [134], όσο και σε δεσμευμένες ομάδες -OH στην επιφάνεια του νικελίου όπως επιβεβαιώνεται και από την κορυφή στα  $500\text{ cm}^{-1}$  του δεσμού Ni-OH [135]. Η απορρόφηση  $2350\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη χαρακτηριστική ασύμμετρη τάνυση του  $\text{CO}_2$  από την ατμόσφαιρα [136]. Οι κορυφές στα  $1378$  και  $1151\text{ cm}^{-1}$  πιθανόν αποδίδονται σε συμμετρική και ασύμμετρη τάνυση των ομάδων  $\text{CO}_3^{2-}$  δεσμευμένα με το νικέλιο λόγω της επιρροής του ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$  [137, 138]. Οι αντίστοιχες απορροφήσεις κάμψης είναι στα  $831$  και  $705\text{ cm}^{-1}$ . Οι υπόλοιπες απορροφήσεις χαμηλότερης έντασης πιθανόν οφείλονται στην επιρροή θορύβου και σε φαινόμενα συντονισμού.

Πίνακας 19: Απόδοση κορυφών του φάσματος αφρού νικελίου NF.

Συχνότητα ( $\text{cm}^{-1}$ )	Διαπερατότητα	Δεσμός/Δόνηση	Προέλευση	Αναφορές
3882 & 3841	Ισχυρή	O-H Stretching	Ομάδες OH. Απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα.	[134]
2350	Μέτρια	C=O Asymmetric stretching	Ατμοσφαιρικό $\text{CO}_2$ . Συνήθης μόλυνση από το περιβάλλον.	[134, 136]
1378 & 1151	Μέτριες	C-O Stretching	Ομάδες $\text{CO}_3^{2-}$ από την επιρροή του $\text{CO}_2$ .	[138]
831 & 705	Μέτριες	C-O Bending	Ομάδες $\text{CO}_3^{2-}$ από την επιρροή του $\text{CO}_2$ .	[137]
500	Μέτριες	Ni-O Stretching	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ και NiO. Τυπικές κορυφές για οξειδωμένο Ni.	[135]

## 2) NiFOR

Το δεύτερο δείγμα αποτελεί αφρό νικελίου που έχει υποστεί οξείδωση και αναγωγή. Η οξείδωση σχηματίζει φάσεις οξειδίων και υδροξειδίων του νικελίου, στις οποίες υπάρχει ενσωματωμένο οξυγόνο. Κατά την αναγωγή, η απομάκρυνση αυτού του οξυγόνου δημιουργεί κενά και οδηγεί σε ανακατανομή των στοιχείων. Αυτή η διαδικασία προκαλεί επιφανειακή αναδόμηση, η οποία οδηγεί σε αύξηση της τραχύτητας.



Σχήμα 40: FTIR φάσμα δείγματος NiFOR.

Σε αυτό το φάσμα, η παρουσία υγρασίας είναι περιορισμένη, όπως φαίνεται από τις ασθενείς κορυφές στα 3979, 3730  $\text{cm}^{-1}$  για την τάνυση των O-H καθώς και στα 1537  $\text{cm}^{-1}$  για την αντίστοιχη κάμψη. Οι δονήσεις τάνυσης Ni-O στα 415  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε οξείδια νικελίου NiO ως προϊόντα ενδογενούς οξείδωσης [135]. Επιπλέον, η ασύμμετρη τάνυση C=O του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> φαίνεται στα 2329  $\text{cm}^{-1}$ .

Η περιοχή απορροφήσεων στα 2220–1947  $\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στο παρόν αλλά και σε όλα τα επόμενα φάσματα, είναι τυπική για δονήσεις όπως C≡N, –NCO ή μεταλλικών συμπλόκων M–CO. Ωστόσο, τα δείγματα που εξετάζονται δεν περιέχουν τέτοιου είδους λειτουργικές ομάδες και δεν έχουν υποστεί τροποποιήσεις που θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την παρουσία τους. Η απουσία των εν λόγω κορυφών από το φάσμα υποβάθρου αποκλείει την πιθανότητα εξωτερικής επιμόλυνσης από το περιβάλλον. Η σταθερή παρουσία τους ανεξαρτήτως της έκθεσης σε ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) ενισχύει την υπόθεση ότι πρόκειται είτε για προσροφημένα σταθερά είδη, είτε για φαινόμενο φασματικής παραμόρφωσης (ghost peaks), παρόλο που οι κορυφές μεταβάλλονται σε σχήμα και ένταση μεταξύ των φασμάτων.

Η οριστική ταυτοποίηση αυτών των κορυφών προϋποθέτει τη χρήση συμπληρωματικών αναλυτικών τεχνικών (π.χ. XPS). Σημειώνεται ότι οι συγκεκριμένες απορροφήσεις δεν σχετίζονται με τις επιφανειακές τροποποιήσεις που εξετάζονται στη μελέτη καθώς εμφανίζονται σε κάθε φάσμα. Επιπλέον, δεν επηρεάζουν την ερμηνεία της καταλυτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων ως προς την αντίδραση HER, καθώς εντοπίζονται εκτός της φασματικής περιοχής όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικές δονήσεις μεταλλικών δεσμών τύπου M–S, M–O και M–OH.

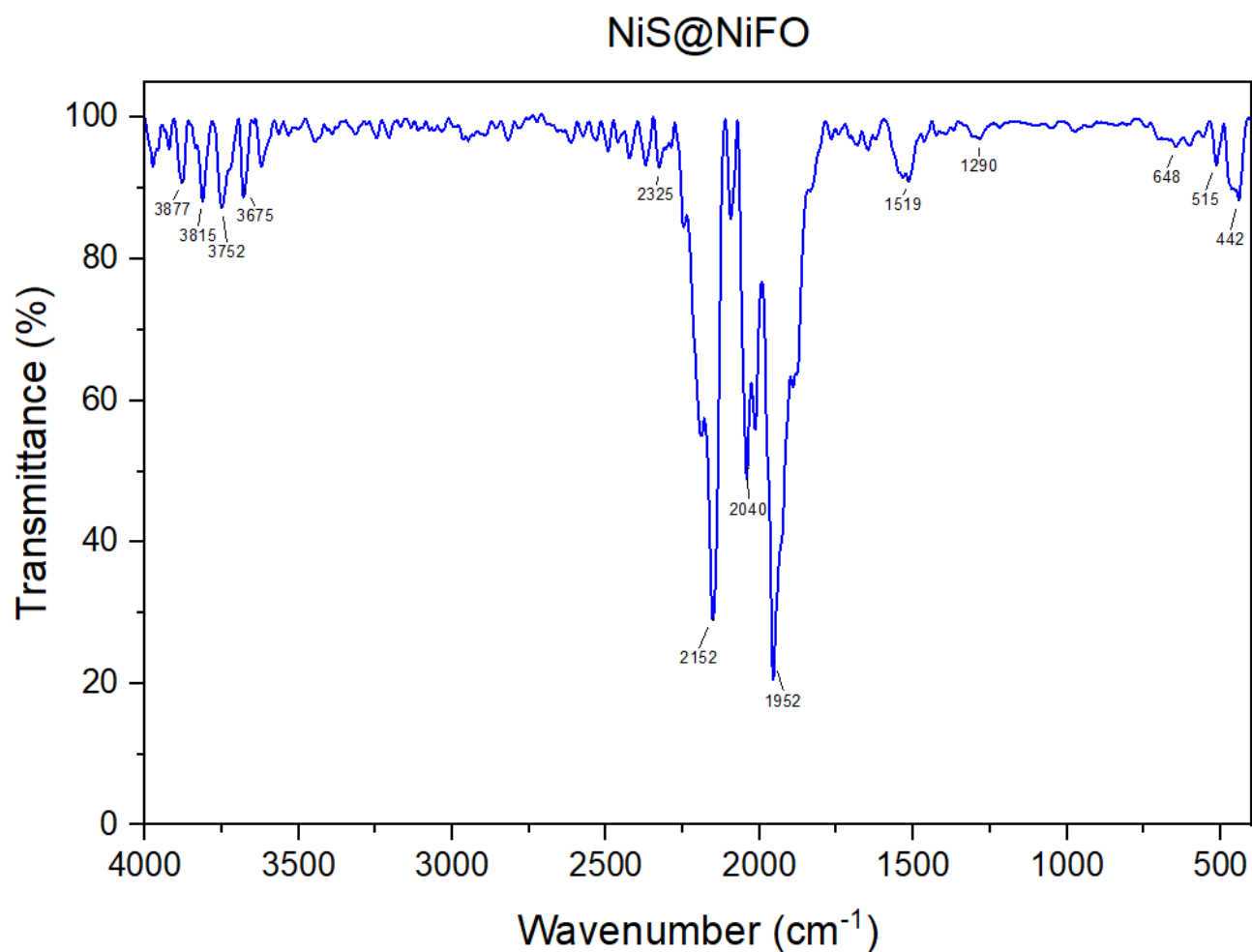
Πίνακας 20: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiFOR.

Συχνότητα $\text{cm}^{-1}$	Διαπερατότητα	Δεσμός/Δόνηση		Προέλευση	Αναφορές
3979 & 3730	Ασθενής	O-H	Stretching	Τάνυση O-H από την υγρασία.	[134, 136]
2329	Ασθενής	C=O	Asymmetric stretching	Ατμοσφαιρικό CO <sub>2</sub> . Συνήθης μόλυνση από το περιβάλλον	[134]
1537	Ασθενής	H-O	Bending	Κάμψη O-H από την υγρασία.	[134, 136]
417	Μέτρια	Ni-O	Stretching	NiO προϊόν οξείδωσης. Τυπική κορυφή για οξειδωμένο Ni.	[135]

Σε αυτό το δείγμα, εκτός από την επιρροή του περιβάλλοντος, παρατηρούνται οξείδια νικελίου σε μικρή ποσότητα. Αυτές οι ομάδες ενδέχεται να συμβάλλουν θετικά στη διαδικασία της HER, καθώς οι διεπιφάνειες Ni/NiO διευκολύνουν τη διάσπαση του μορίου του νερού (Volmer step), ενεργοποιώντας τη συνολική αντίδραση.

## 2) NiS@NiFO

Το επόμενο δείγμα είναι αφρός νικελίου μετά από οξείδωση και εναπόθεση θείου. Με αυτή την τεχνική, το θείο αντικαθιστά εν μέρει το οξυγόνο ή δεσμεύεται σε ήδη υπάρχουσες οξειδωμένες φάσεις, δημιουργώντας περιοχές με συνύπαρξη οξειδίου και θειούχων ειδών.



Σχήμα 41: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFO.

Σε αυτό το φάσμα, παρατηρείται επιρροή της υγρασίας στα 3877 - 3752  $\text{cm}^{-1}$  ενώ η κορυφή στα 3675  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται τόσο σε O-H προσροφημένα στο νικέλιο  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [134] όσο και σε N-H τάνυση αμινοομάδων ( $\text{NH}_2$ ) από υπολείμματα θειουρίας [139]. Οι αντίστοιχες κάμψεις φαίνονται στα 1519  $\text{cm}^{-1}$ . Η περιοχή στα 2152 - 1952  $\text{cm}^{-1}$ , όπως προηγουμένως απαιτεί περαιτέρω ταυτοποίηση.

Στη βιβλιογραφία οι περιοχές στα 1590 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  και 1303 - 1277  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στην τάνυση N-O των  $\text{NO}_3^-$  ομάδων [140, 141, 142]. Αυτές οι περιοχές είναι χαρακτηριστικές για νιτρικές ομάδες μονής πρόσδεσης σε ένα μέταλλο (monodentate) [143]. Η παρουσία των κορυφών 1519  $\text{cm}^{-1}$  και 1290  $\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα του δείγματος, ενισχύει την πιθανότητα ύπαρξης τέτοιων ομάδων από κατάλοιπα νιτρικού νικελίου ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ).

Η ευρεία κορυφή στα 648  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με τάνυση Ni-OH και Ni-S [144, 145]. Στα 515 και 442  $\text{cm}^{-1}$ , ο δεσμός Ni-O υποδεικνύει διάφορες φάσεις των οξειδίων νικελίου [135] με πιθανή επιρροή του θείου (NiS) όπου έχει επίσης χαρακτηριστικές απορροφήσεις σε αυτή την περιοχή.

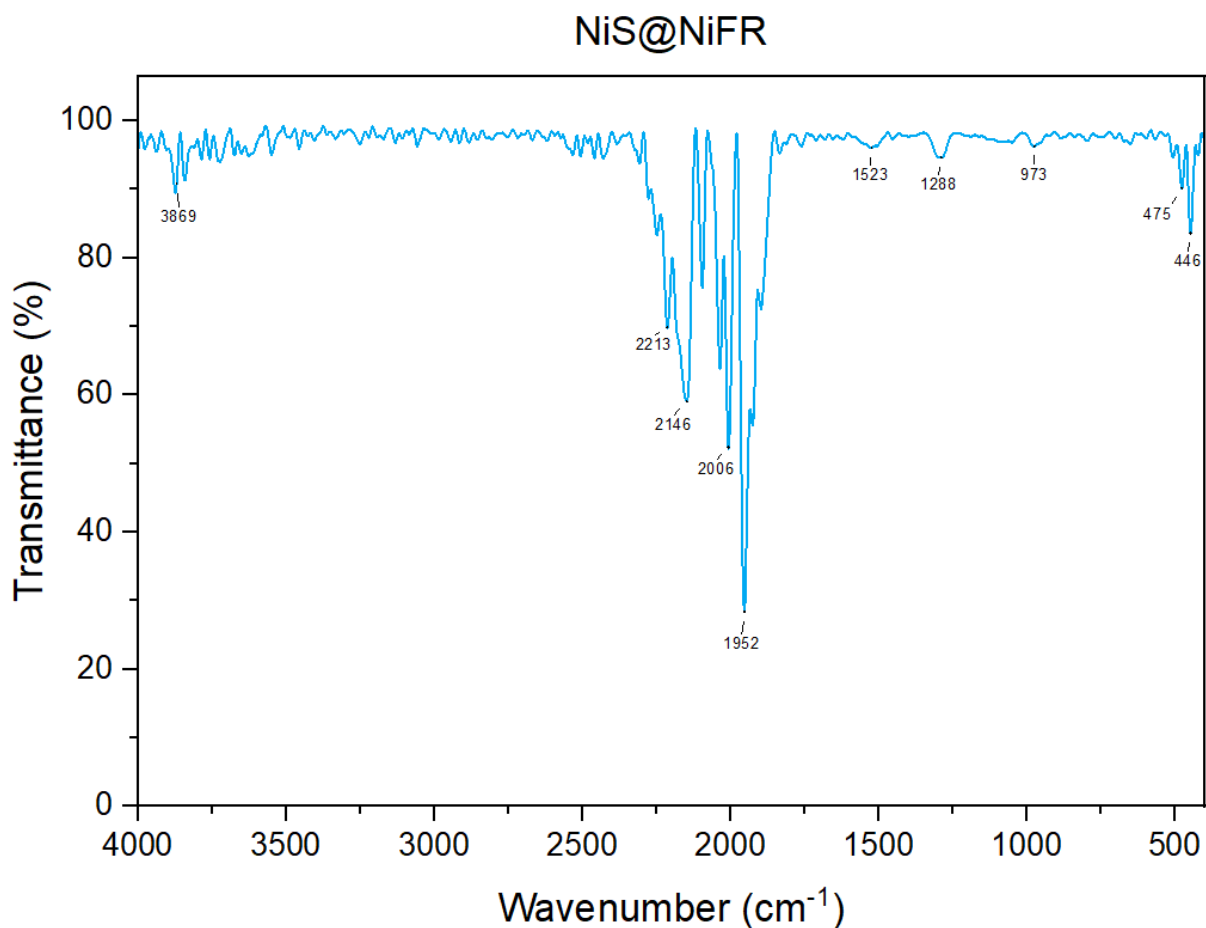
Πίνακας 21: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFO.

Συχνότητα $\text{cm}^{-1}$	Διαπερατότητα	Δεσμός/Δόνηση	Προέλευση	Αναφορές
3877 - 3752	Μέτριες	O-H Stretching	Ελεύθερες OH ομάδες, υγρασία. Απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα.	[134, 136]
3675	Μέτρια	N-H και O-H Stretching	Αμινοομάδες $\text{NH}_2$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Υπόλειμμα θειουρίας και υδροξυλία από $\text{Ni}(\text{OH})$ .	[135][139]
2325	Ασθενής	C=O Asymmetric stretching	Ατμοσφαιρικό $\text{CO}_2$ . Συνήθης μόλυνση από το περιβάλλον.	[134, 136]
1519	Μέτρια	N-O, O-H, N-H Asymmetric stretching Bending	Νιτρικά, κάμψη αμινοομάδων και υδροξυλομάδων. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης και το περιβάλλον.	[140, 141, 142] [143]
1290	Ασθενής	N-O Symmetric stretching	Νιτρικά. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης.	
648	Ασθενής	Ni-O Stretching	Συνδυασμός $\text{Ni}(\text{OH})_2$ και $\text{NiO}$ . Διαφορετικά είδη οξειδίων νικελίου. Πιθανή επιρροή θείου.	[135] [144, 145]
515 & 444	Ασθενής	Ni-O Stretching	$\text{NiO}$ . Τυπική κορυφή για οξειδωμένο Ni. Πιθανή επιρροή θείου.	

Σε αυτό το φάσμα, τα οξείδια νικελίου παρουσιάζουν πιο πολύπλοκη δομή ενώ η παρουσία θείου υποστηρίζεται περισσότερο ως έμμεση παρατήρηση μέσω αλλαγών στη δομή των  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiOH}$ . Αυτές οι υβριδικές ομάδες πιθανόν συμβάλλουν στην ενεργοποίηση του βήματος Volmer, με την παρουσία θείου να ενισχύει τη σταθερότητα του καταλύτη και να βελτιώνει την ισορροπία μεταξύ πρόσδεσης και απελευθέρωσης του υδρογόνου στα επόμενα βήματα (Heyrovsky και Tafel).

### 3) NiS@NiFR

Σε αυτό το δείγμα έγινε αναγωγή στον αφρό νικελίου και εναπόθεση θείου. Η διαδικασία της αναγωγής επιδρά στην επιφάνεια του υλικού ενισχύοντας την τραχύτητά της, ενώ η εναπόθεση θείου συμβάλλει στο σχηματισμό θειούχων φάσεων με διαφορετική μορφολογία.



Σχήμα 42: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFR.

Η απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα φαίνεται από την κορυφή 3869  $\text{cm}^{-1}$ . Η περιοχή στα 2213 - 1952  $\text{cm}^{-1}$ , απαιτεί περαιτέρω ταυτοποίηση όπως έχει αναφερθεί. Τα υπολείμματα νιτρικών ομάδων είναι εμφανή στα 1523  $\text{cm}^{-1}$  και 1288  $\text{cm}^{-1}$  για την ασύμμετρη και συμμετρική τάνυση των δεσμών N-O.

Η ασθενής κορυφή στα 973  $\text{cm}^{-1}$ , σχετίζεται με την κάμψη του δεσμού S-Ni-S, όπως έχει παρατηρηθεί σε παρόμοια συστήματα γύρω στα 912  $\text{cm}^{-1}$  [146, 147]. Οι απορροφήσεις στα 475 και 446  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται κυρίως σε τάνυση Ni-S ενώ η τάνυση του Ni-O από τη φυσική οξείδωση του δείγματος (NiO) δεν μπορεί να αποκλειστεί [144, 145].

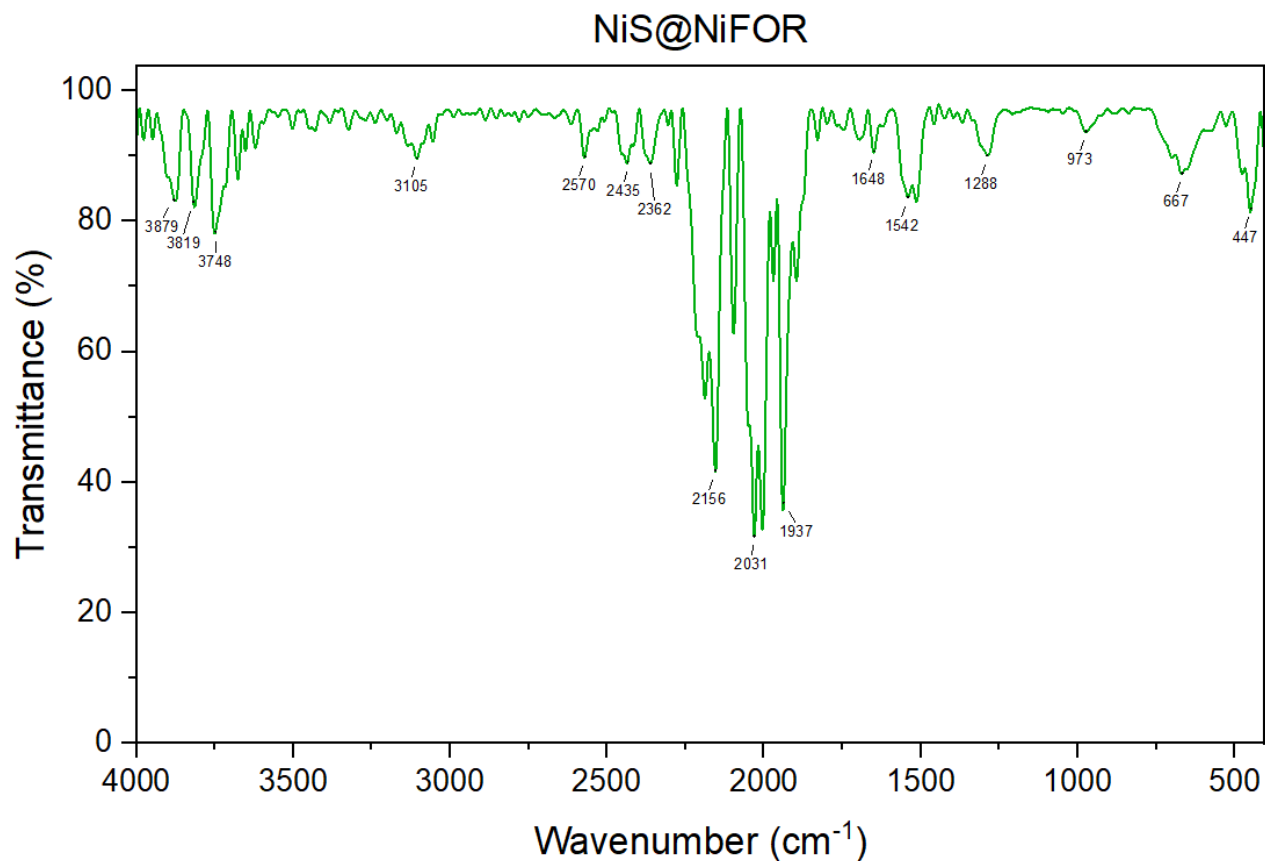
Πίνακας 22: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFR.

Συχνότητα ( $\text{cm}^{-1}$ )	Διαπερατότητα	Δεσμός/Δόνηση	Προέλευση	Αναφορές
3869	Μέτρια	O-H Stretching	Ελεύθερες OH ομάδες, υγρασία. Απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα.	[134]
1523	Ασθενής	N-O, O-H, N-H Asymmetric stretching Bending	Νιτρικά, κάμψη αμινοσμάδων και υδροξυλομάδων. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης και το περιβάλλον.	[140, 141, 142] [143]
1288	Μέτρια	N-O Symmetric stretching	Νιτρικά. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης.	
973	Ασθενής	S-Ni-S Bending	Κάμψη του S-Ni-S.	[146, 147]
475	Μέτρια	Ni-S, Ni-O Stretching	Πιθανότατα NiS όμως δεν αποκλείεται το NiO.	[144, 145]
446	Μέτρια	Ni-S, Ni-O Stretching	Πιθανότατα NiS όμως δεν αποκλείεται το NiO.	

Σε αυτό το φάσμα παρατηρείται η επιρροή του θείου στις χαμηλότερες συχνότητες. Οι ομάδες αυτές πιθανώς τροποποιούν την επιφάνεια και την ηλεκτρονική δομή του νικελίου. Συγκεκριμένα, τα θειούχα είδη διευκολύνουν την αποδέσμευση του υδρογόνου και παρέχουν σταθερότητα.

#### 4) NiS@NiFOR

Το τελευταίο δείγμα αποτελεί αφρό νικελίου μετά από οξείδωση, αναγωγή και εναπόθεση θείου. Η τραχιά επιφάνεια που προκύπτει από την οξείδωση επηρεάζεται από την αναγωγή, με αναδιάταξη της επιφάνειας και μεταβολή της τραχύτητας. Η εναπόθεση θείου σχηματίζει NiS, το οποίο αλληλεπιδρά με τις υπόλοιπες υβριδικές φάσεις, δημιουργώντας μια επιφάνεια με ανεπτυγμένη νανοδομή.



Σχήμα 43: FTIR φάσμα δείγματος NiS@NiFOR.

Στις υψηλές συχνότητες 3879 – 3600 cm<sup>-1</sup> παρατηρείται η τάνυση ομάδων O-H από την υγρασία και τις ομάδες Ni(OH)<sub>2</sub>. Σε αυτό το δείγμα, είναι εντονότερη η παρουσία της θειουρίας καθώς στα 3105 cm<sup>-1</sup> παρατηρείται η τάνυση των δεσμών N-H των αμινοομάδων ενώ στην περιοχή 1648 - 1542 cm<sup>-1</sup> εντοπίζεται η αντίστοιχη κάμψη. Στα 2570 cm<sup>-1</sup> όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, αποδίδεται ο δεσμός S-H από την επίδραση της θειουρίας [144]. Επιπλέον, το ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> φαίνεται στα 2435 - 2362 cm<sup>-1</sup>. Όπως στα προηγούμενα δείγματα, η περιοχή στα 2156 - 1937 cm<sup>-1</sup>, απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση. Στις κορυφές 1542 cm<sup>-1</sup> και 1288 cm<sup>-1</sup> εντοπίζονται οι δεσμοί N-O από τις νιτρικές ομάδες του νιτρικού νικελίου όπως προηγουμένως.

Σημειώνεται ότι οι κορυφές στα 1287 και 973 cm<sup>-1</sup> παρουσιάζουν αυξημένη ένταση συγκριτικά με τα προηγούμενα δείγματα. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει πιθανή συμβολή από θειικά (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) είδη. Οι χαρακτηριστικές δονητικές περιοχές των τάσεων του O=S=O από το SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> είναι στα 1200 cm<sup>-1</sup> και 1412 cm<sup>-1</sup> σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [148, 149]. Η κορυφή στα 1288 cm<sup>-1</sup>, παρόλο που δεν αντιστοιχεί άμεσα σε αυτές τις τυπικές δονήσεις, ενδέχεται να σχετίζεται με φασματική επικάλυψη των τάσεων. Σε συμπληρωματική μελέτη [139] αναφέρονται κορυφές στα 1297 και 1300 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται σε ασύμμετρη τάση του δεσμού S=O, ενισχύοντας αυτή την υπόθεση για την 1288 cm<sup>-1</sup>. Ωστόσο, η παρουσία αυτών των ειδών (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) δεν είναι σαφής και η ακριβής ταυτοποίηση απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Παράλληλα η κορυφή στα 973 cm<sup>-1</sup>, μπορεί να περιλαμβάνει και συμμετρική τάση S-O από δεσμευμένο SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, καθώς στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί κορυφή στα 976 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται σε S-O τάνυση [150]. Η κορυφή στα 667 cm<sup>-1</sup> είναι σε μεγαλύτερη ένταση και πολυπλοκότητα συγκριτικά με το δείγμα NiS@NiFO και αποδίδεται τόσο σε συνδυασμό Ni(OH)<sub>2</sub> και NiO με επιρροή θείου, αλλά και σε κάμψη του S-O από το SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [151]. Τέλος, η κορυφή στα 467 cm<sup>-1</sup> είναι η εντονότερη από όλα τα δείγματα και αντιστοιχεί σε υβριδικές δομές Ni-O, Ni-S [144, 145].

Πίνακας 23: Απόδοση κορυφών του φάσματος NiS@NiFOR.

Συχνότητα cm <sup>-1</sup>	Διαπερα- τότητα	Δεσμός/Δόνηση	Προέλευση	Αναφορές
Περιοχή 3879 – 3600	Μέτριες	O-H Stretching	Ελεύθερες και δεσμευμένες OH ομάδες. Απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα και υδροξειδία νικελίου Ni(OH) <sub>2</sub> .	[134]
3105	Μέτρια	N-H Stretching	Αμινοομάδες NH <sub>2</sub> . Υπόλειμμα θειουρίας.	[139]
2570	Μέτρια	S-H Stretching	Ενδιάμεσα προϊόντα αποικοδόμησης της θειουρίας.	[144]
Περιοχή 2435 - 2362	Μέτριες	C=O Asymmetric stretching	Ατμοσφαιρικό CO <sub>2</sub> . Συνήθης μόλυνση από το περιβάλλον.	[134, 136]
1648	Ασθενής	O-H, N-H Bending	Προσροφημένη υγρασία περιβάλλοντος και αμινοομάδες από τη θειουρία.	[134] [139]
1542	Μέτρια	N-O, O-H, N-H Asymmetric stretching Bending	Νιτρικά, κάμψη αμινοομάδων και υδροξυλομάδων. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης και το περιβάλλον.	[140, 141, 142] [143]
1288	Μέτρια	N-O O=S=O Symmetric stretching	Νιτρικά και κάμψη αμινοομάδων. Υπόλειμμα από τη διαδικασία σύνθεσης και το περιβάλλον. Πιθανή επιρροή θειικών ειδών (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).	[139] [140, 141, 142] [143]
973	Ασθενής	S-Ni-S, S-O Bending, Stretching	Κάμψη του S-Ni-S. Πιθανή επιρροή θειικών ειδών (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).	[146, 147] [150]
667	Μέτρια	Ni-S, Ni-OH, Ni-O, S-O Stretching & Bending (S-O)	Υβριδικές ομάδες NiO, NiS, NiOH.	[144, 145] [151]
447	Μέτρια	Ni-O Ni-S Stretching	Υβριδικές δομές NiO, NiS.	

Το σύνολο του φάσματος υποδεικνύει πολύπλοκη επιφάνεια, με ενεργές μεταλλικές περιοχές. Η υψηλή ένταση και το πλήθος κορυφών στην περιοχή 1300–400 cm<sup>-1</sup> αντανακλούν την αυξημένη δομική πολυπλοκότητα της επιφάνειας. Σε αυτό το δείγμα, η έντονη παρουσία NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> και NiS σε σύγκριση με άλλα δείγματα υποδηλώνει ενισχυμένη και διαφοροποιημένη συνέργεια μεταξύ αυτών των φάσεων, πιθανώς ως αποτέλεσμα της οξειδοαναγωγής και εναπόθεσης θείου.

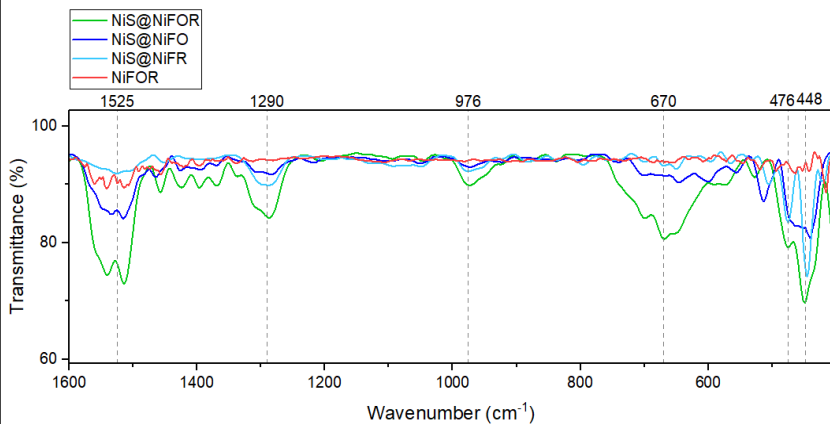
## 6.2. Σύγκριση φασμάτων και στατιστική ανάλυση

Στον Πίνακα 24 συνοψίζονται οι απορροφήσεις των δειγμάτων ανάλογα την προέλευσή τους. Παρακάτω τα δείγματα συγκρίνονται περαιτέρω μεταξύ τους μέσω συγκριτικών σχημάτων για τον εντοπισμό διαφοροποιήσεων. Επιπλέον, η ανάλυση PCA που ακολουθεί, αναδεικνύει αυτές τις διαφορές στο διδιάστατο χώρο, διευκολύνοντας την απεικόνιση και ομαδοποίηση των δειγμάτων.

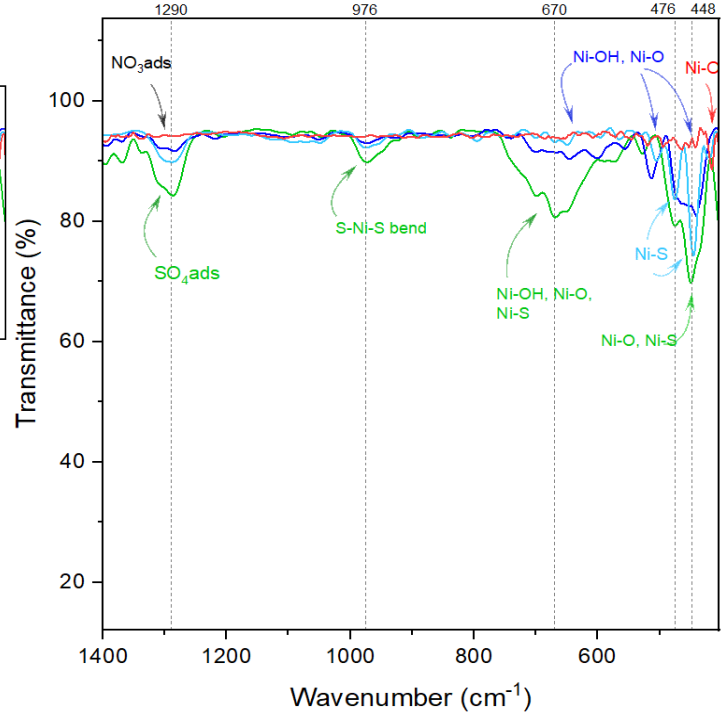
Πίνακας 24: Συγκεντρωτικός πίνακας FTIR κορυφών για όλα τα δείγματα.

Δεσμός	Προέλευση	NF (cm <sup>-1</sup> )	NiFOR (cm <sup>-1</sup> )	NiS@NiFO (cm <sup>-1</sup> )	NiS@NiFR (cm <sup>-1</sup> )	NiS@NiFOR (cm <sup>-1</sup> )	
Περιβ/ντικές επιρροές	O-H	Ελεύθερες ομάδες OH Ομάδες OH από Ni(OH) <sub>2</sub>	3882, 3841	3979, 1537	3877 - 3752	3869	3879 - 3600
	C=O	Ατμοσφαιρικό CO <sub>2</sub>	3882, 3841	3730	3877 - 3752	-	3879 - 3600
	Ni-O	Ανθρακικά είδη από επιρροή CO <sub>2</sub> και φυσική οξείδωση NiO.	2350	2329	2325	-	2435 - 2362
			1378-705, 500	-	-	-	-
Υπόλειμμα από τη σύνθεση	N-H	Ομάδες NH <sub>2</sub> θειουρίας	-	-	3675, 1519	1523	3105, 1542
	S-H	Κατάλοιπα θειουρίας	-	-	-	-	2570
	N-O	Νιτρικά είδη από υπόλειμμα Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	1519, 1290	1523, 1288	1542, 1288
	S-O	Ni(SO <sub>4</sub> ) ως υπόλειμμα από την αναγωγή ή και δραστική ομάδα	-	-	-	-	1288, 973
Ομάδες καταλυτικού ενδιαφέροντος	O-H	Υδροξείδια νικελίου Ni(OH) <sub>2</sub>	-	-	648	-	664
	Ni-OH		-	-	-	-	-
	S-O	Είδη SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ως υπόλειμμα από την αναγωγή ή και δραστική ομάδα	-	-	-	-	1288, 973, 664
	Ni-O	Οξείδια νικελίου NiO	-	417	515, 444	-	664, 447
	Ni-S	Θειούχες ενώσεις νικελίου	-	-	515, 444	475, 446	664, 457
	S-Ni-S	S-Ni-S από υβριδικές φάσεις	-	-	-	973	973

α) Φασματική περιοχή 1600 – 400 cm<sup>-1</sup> για τα δείγματα NiFOR, NiS@NiFO, NiS@NiFOR, NiS@NiFR.



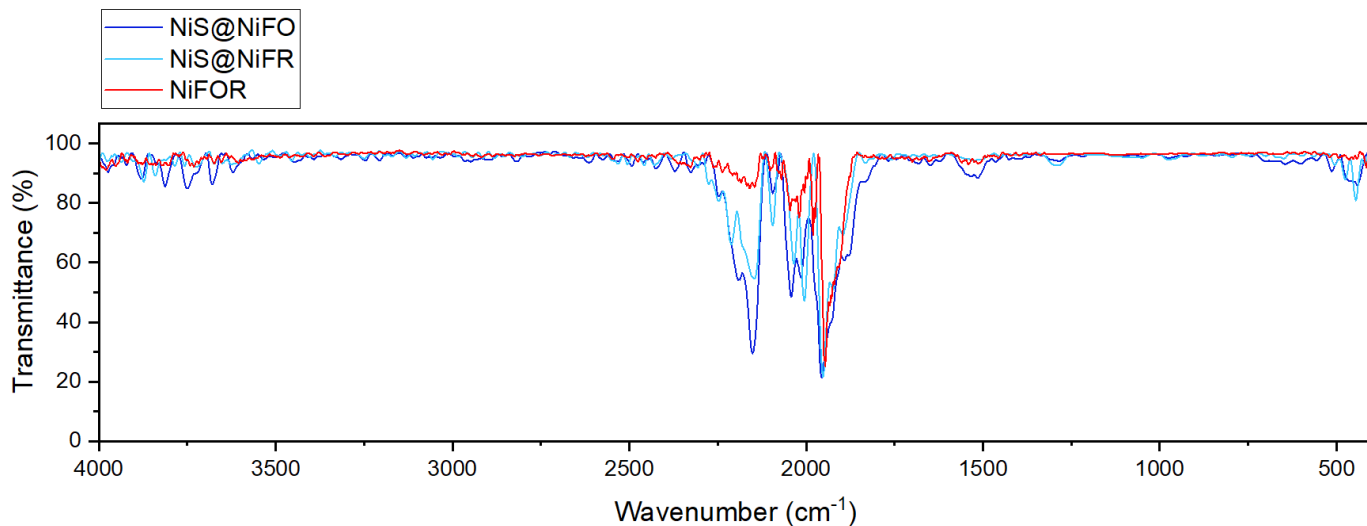
β) Βασικότερες ομάδες στη φασματική περιοχή 1400 – 400 cm<sup>-1</sup> για τα δείγματα NiFOR, NiS@NiFO, NiS@NiFOR, NiS@NiFR.



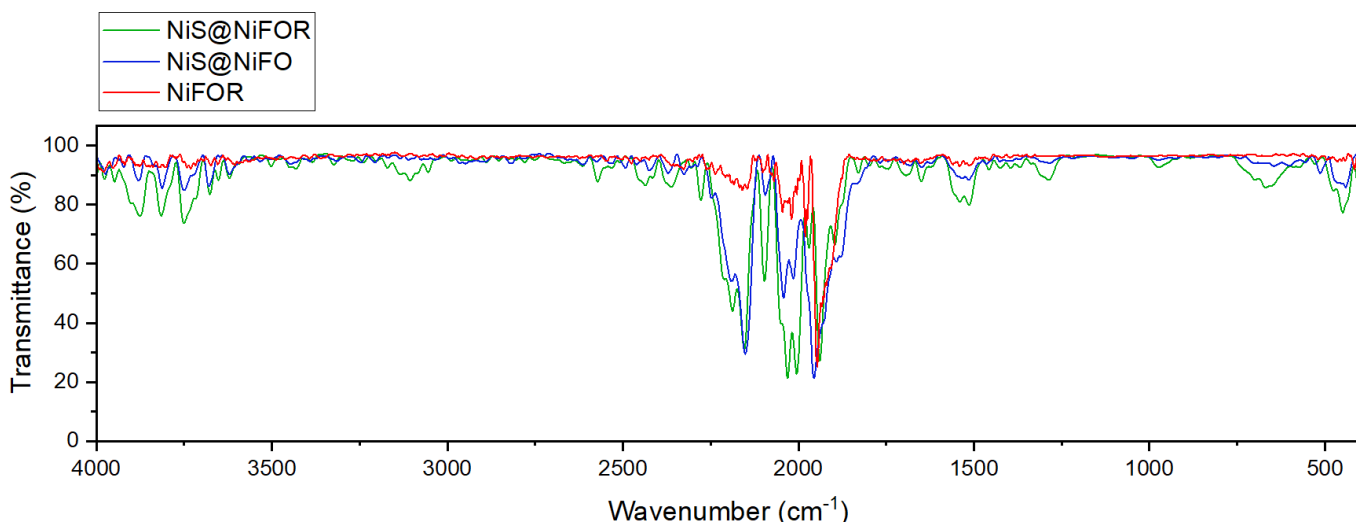
Σχήμα 44: Φασματικές περιοχές FTIR των δειγμάτων.

Από το Σχήμα 44 α) παρατηρείται ότι το NiS@NiFOR διαθέτει τις πιο σύνθετες και έντονες κορυφές στην περιοχή 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  συνολικά. Στο NiS@NiFR είναι έντονη η παρουσία θείου (476 - 448  $\text{cm}^{-1}$ ). Επιπλέον, το δείγμα NiS@NiFO, παρουσιάζει πιο έντονες κορυφές οξειδίων από το NiFOR (521 - 443  $\text{cm}^{-1}$ ). Τα δείγματα φαίνονται να διαφοροποιούνται σημαντικά στην περιοχή αυτή.

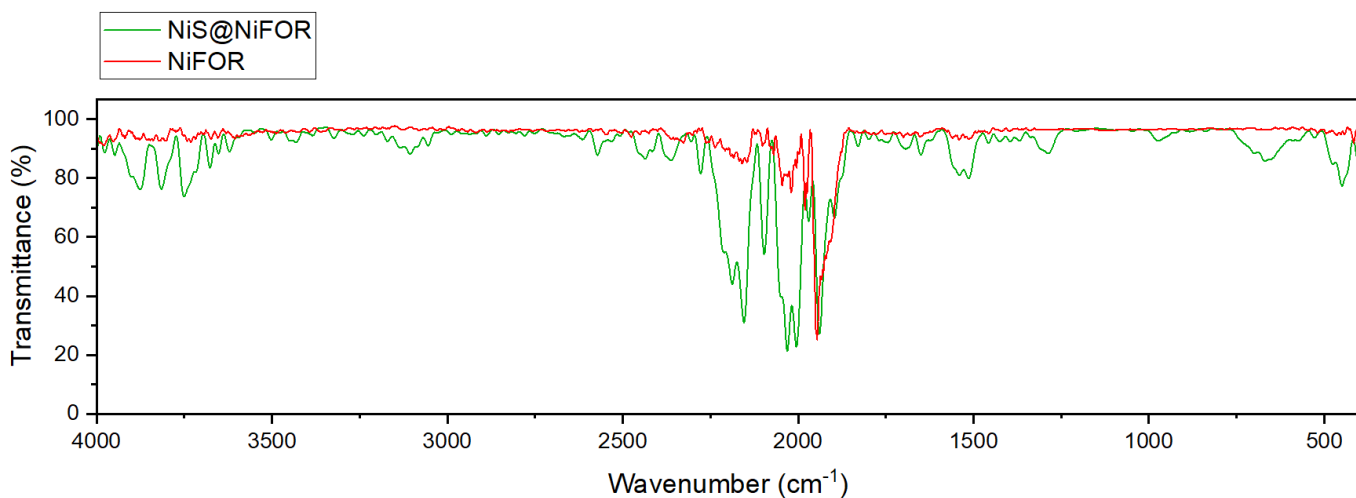
Στο Σχήμα 44 β) φαίνονται οι βασικές ομάδες κάθε κορυφής σύμφωνα με την προηγούμενη ανάλυση. Ακολουθούν συγκριτικά Σχήματα των φασμάτων των δειγμάτων σε όλη τη φασματική περιοχή 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Σχήμα 45: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFR, NiS@NiFO.



Σχήμα 46: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFOR, NiS@NiFO.



Σχήμα 47: FTIR φάσματα NiFOR, NiS@NiFOR.

## Στατιστική ανάλυση PCA:

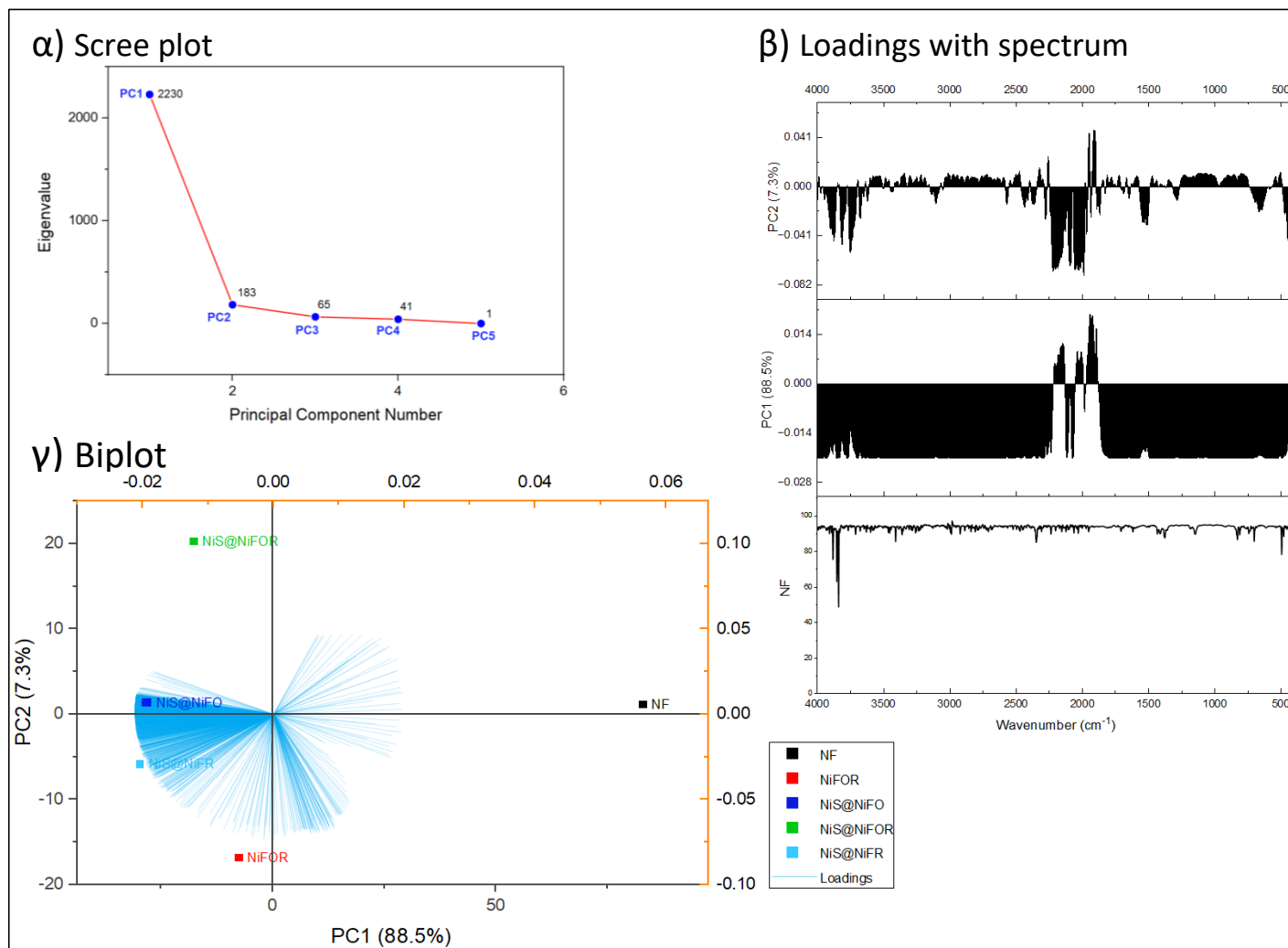
Προς ενίσχυση των παραπάνω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκε στατιστική επεξεργασία των δεδομένων. Όπως έχει αναφερθεί, η PCA ανάλυση χρησιμοποιείται στην FTIR ως εργαλείο στατιστικής για τη σύγκριση και ερμηνεία των φασμάτων. Συγκεκριμένα, από την εφαρμογή της ανάλυσης προκύπτουν κάποιες κύριες συνιστώσες (PCs), οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις μέγιστης διασποράς των δεδομένων και βοηθούν στην εύρεση διαφορών. Η ανάλυση PCA, έγινε με τη χρήση του λογισμικού «Origin».

Πίνακας 25: Στατιστικά δεδομένα από την διαδικασία της PCA.

Principal Component Number	Percentage of Variance (%)	Cumulative (%)
1	88.52973	88.52973
2	7.2524	95.78213
3	2.57522	98.35735
4	1.64265	100
5	4.03941E-29	100

Στον Πίνακα 25 φαίνονται τα ποσοστά των δεδομένων που ερμηνεύει κάθε παράμετρος PC. Η PC1 (1η συνιστώσα) εξηγεί το 88.5% της συνολικής διακύμανσης των φασματικών δεδομένων, ενώ η PC2 εξηγεί 7.25%. Συνολικά, οι δύο πρώτες συνιστώσες αποδίδουν το 95.78% της φασματικής πληροφορίας, υποδεικνύοντας ότι ο διδιάστατος χώρος PC1–PC2 επαρκεί για τη διάκριση των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 48 β) φαίνονται οι φασματικές περιοχές που συνεισφέρουν περισσότερο σε κάθε συνιστώσα PC ενώ στο Σχήμα 48 γ) φαίνονται τα αποτελέσματα. Η PCA αποκαλύπτει ότι το δείγμα NF διαφοροποιείται έντονα λόγω απουσίας ισχυρών απορροφήσεων. Αντίστοιχα, το NiS@NiFOR εμφανίζει απόκλιση από τα υπόλοιπα, κυρίως λόγω της έντονης φασματικής του συνεισφοράς στην περιοχή 1500–400  $\text{cm}^{-1}$ . Τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν μικρότερες διαφοροποιήσεις, λόγω πιο περιορισμένων ή ασθενών κορυφών στις χαμηλές συχνότητες.



Σχήμα 48: Αποτελέσματα ανάλυσης PCA.

Οι κορυφές στην περιοχή «δακτυλικού αποτυπώματος» ( $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), πιθανότατα αντιστοιχούν σε δραστικές ομάδες όπου μπορούν να βελτιώσουν την προσροφητική ικανότητα και τη χημική δραστηριότητα του καταλύτη. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το NiS@NiFOR έχει το πιο πλούσιο φάσμα στην περιοχή αυτή. Ωστόσο, η χαμηλότερη ένταση ορισμένων χαρακτηριστικών κορυφών στα υπόλοιπα δείγματα δεν υποδηλώνει απαραίτητα μειωμένη καταλυτική απόδοση, καθώς η αποδοτικότητα εξαρτάται από τη συμπεριφορά του συστήματος ως σύνολο. Επομένως, στην επόμενη ενότητα αναλύονται τα αποτελέσματα ηλεκτροχημικών δοκιμών των δειγμάτων, τα οποία μπορούν να συμβάλλουν στη διαμόρφωση ενός ολοκληρωμένου συμπεράσματος.

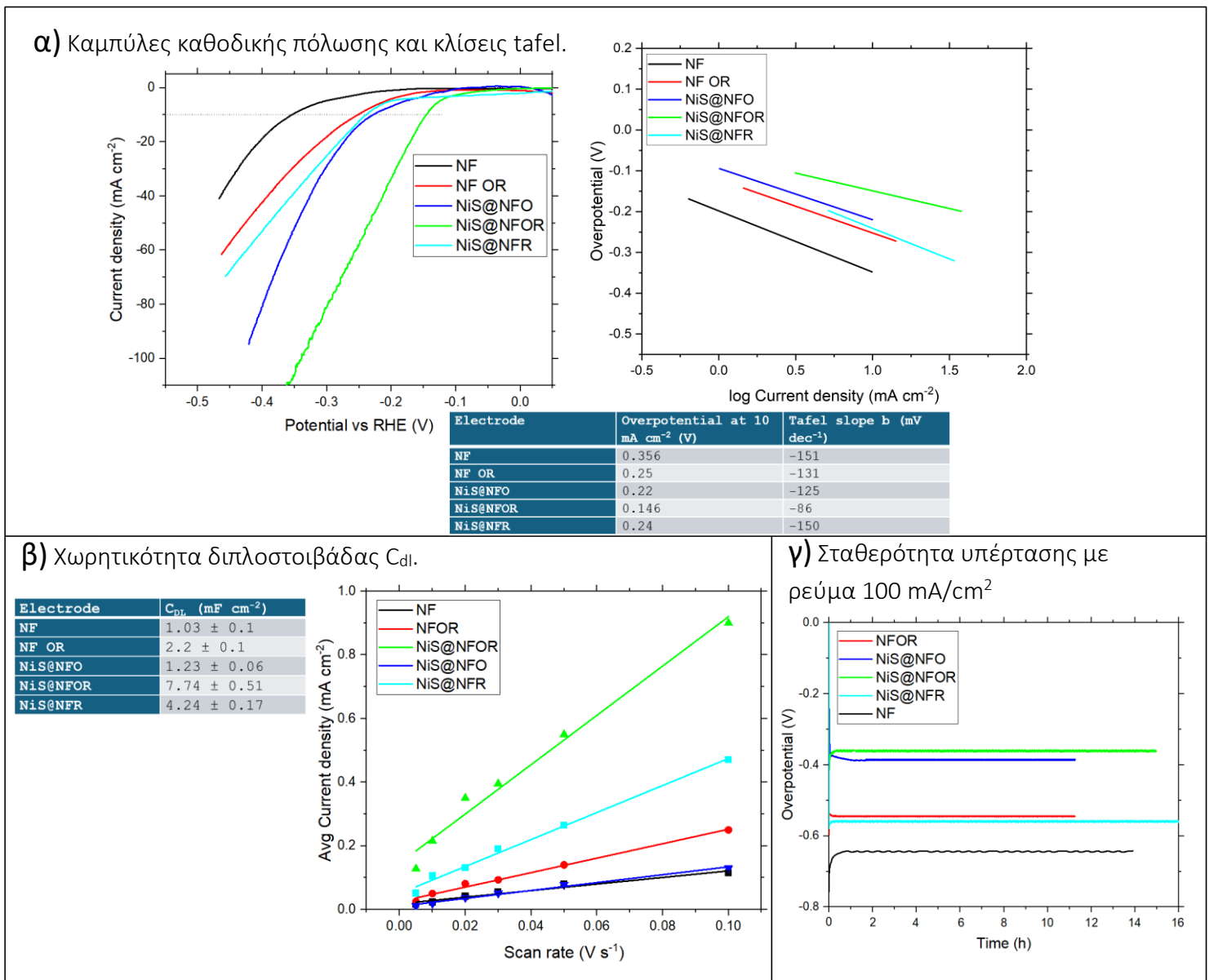
## 6.3. Συμπεράσματα με δεδομένα συμπληρωματικών τεχνικών

### 6.3.1. Ανάλυση ηλεκτροχημικών δεδομένων

Η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των υπό μελέτη δειγμάτων βασίζεται σε ένα σύνολο ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Επιπλέον, η συσχέτιση αυτών των δεδομένων με τα φασματοσκοπικά ευρήματα προσφέρει βαθύτερη κατανόηση της επίδρασης των ομάδων που παρουσιάζονται στη συνολική καταλυτική συμπεριφορά. Με αυτόν τον συνδυαστικό τρόπο, είναι δυνατό να εντοπιστούν ποιοι παράγοντες αποτελούν περιορισμό για τις παρατηρούμενες δομές. Παρακάτω αναλύονται τα σχετικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν από προϋπάρχουσες πηγές.

- Κλίσεις tafel (Σχήμα 49 α): Όπως έχει αναφερθεί, η κλίση Tafel, περιγράφει την εξάρτηση του υπερδυναμικού από την πυκνότητα ρεύματος και σχετίζεται με την ταχύτητα της αντίδρασης. Η μικρότερη τιμή της κλίσης υποδηλώνει ταχύτερη κινητική και μειωμένη απαιτούμενη υπέρταση.
- Χωρητικότητα διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$  (Σχήμα 49 β): Η ικανότητα της επιφάνειας του καταλύτη να αποθηκεύει φορτίο στην περιοχή της διπλοστοιβάδας, προσδιορίζεται μέσω της παραμέτρου  $C_{dl}$ . Οι μεγαλύτερες τιμές υποδηλώνουν περισσότερες φορτιζόμενες περιοχές [152].
- Σταθερότητα (Σχήμα 49 γ): Η σταθερότητα αξιολογείται μέσω της διατήρησης της απόδοσης του καταλύτη. Περιλαμβάνει τη μεταβολή του δυναμικού σε σταθερό ρεύμα, προσομοιώνοντας πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

Στον Πίνακα 26 συνοψίζονται τα βασικά ηλεκτροχημικά δεδομένα για κάθε δείγμα.



Σχήμα 49: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων.

Πίνακας 26: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων.

Δείγμα	Υπέρταση στα 10 mA/cm <sup>2</sup> (V)	Tafel slope (mV/dec)	Cdl (mF/cm <sup>2</sup> )	Σταθερότητα στα 100 mA/cm <sup>2</sup>
NF	0.356	-151	1.03 ± 0.1	Ασταθές - 0.65 V
NiFOR	0.25	-131	2.2 ± 0.1	Σταθερό - 0.53 V
NiS@NiFR	0.24	-150	4.24 ± 0.17	Σταθερό - 0.55 V
NiS@NiFO	0.22	-125	1.23 ± 0.06	Σταθερό - 0.39 V
NiS@NiFOR	0.146	-86	7.74 ± 0.51	Σταθερό - 0.37 V

Στον Πίνακα 27 παρατίθεται από τη βιβλιογραφία ένα σύνολο από σχετικά υλικά, σε αλκαλικό περιβάλλον, με τις κλίσεις Tafel και το δυναμικό ( $\eta$ ) στα 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Πίνακας 27: Ηλεκτροχημικά δεδομένα δειγμάτων από τη βιβλιογραφία.

Υλικό	Ηλεκτρολύτης	Υπέρταση στα 10 mA/cm <sup>2</sup> (mV)	Tafel slope (mV/dec)	Αναφορές
Ni-MoS <sub>2</sub> /GO on NF	1 M NaOH	33	-110	[153]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Nanosheets on NF	1 M KOH	123	-118	[154]
NF	1 M KOH	217	-130	[155]
Ni-Se-Cu on NF	1 M KOH	136	-117	[156]
NiCoV-LDH and NiCo-LDH	1 M KOH	80	-68.3	[157]
Ni on NF	1 M KOH	135	-99	[77]
MoP/Ni <sub>2</sub> P/NF	1 M KOH	75	-100	[158]
Ni/Mo <sub>2</sub> C	1 M KOH	179	-101	[159]

Τα παραπάνω ηλεκτροχημικά δεδομένα, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 49, προέρχονται από αξιόπιστες πηγές και αποτελούν έγκυρο σύνολο για την αξιολόγηση των καταλυτών. Ωστόσο, στο πλαίσιο της ερμηνείας και συσχέτισης αυτών των αποτελεσμάτων με τα δομικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από την FTIR, εξετάζονται επιπλέον θεωρητικοί παράμετροι (onset potential,  $j_{ECSA}$ ). Οι υπολογισμοί αυτοί βασίστηκαν σε καθιερωμένες μεθοδολογίες της βιβλιογραφίας [160], οι οποίες είναι τεκμηριωμένες θεωρητικά και προσφέρουν συμπληρωματικό πλαίσιο ανάλυσης. Αυτές οι παράμετροι αξιοποιούνται ως υποστηρικτικό εργαλείο ερμηνείας και εντάσσονται στην προσπάθεια ενίσχυσης της συσχέτισης μεταξύ FTIR και καταλυτικής απόδοσης χωρίς να αποκαθιστούν τα πρωτογενή δεδομένα.

### 1) Δυναμικό εκκίνησης - Onset potential.

Το onset potential αναφέρεται στο απαιτούμενο δυναμικό για την εκκίνηση της αντίδρασης [161]. Προκύπτει ποιοτικά από τις καμπύλες καθοδικής πόλωσης (Σχήμα 49 α) και αντιστοιχεί στο δυναμικό όπου παρατηρείται απότομη μεταβολή της κλίσης λόγω μετάβασης από «non-Faradaic» σε «Faradaic» συμπεριφορά. Οι χαμηλότερες τιμές αντιστοιχούν σε μικρότερη ενεργειακή απαίτηση για την ενεργοποίηση του καταλύτη, όμως δεν εγγυάται απαραίτητα καλή απόδοση και σε υψηλότερες τιμές ρεύματος [162].

### 2) Ηλεκτροχημικά ενεργός επιφάνεια - ECSA (Electrochemical Surface Area).

Η αξιολόγηση της αποδοτικότητας των ενεργών κέντρων πέρα από τη ποσοτική πληροφορία της  $C_{dl}$ , μπορεί να προσφέρει πιο ολοκληρωμένη εικόνα [163]. Συγκεκριμένα, η  $C_{dl}$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ενεργής επιφάνειας ECSA, μέσω της σχέσης (5.1) προκειμένου να γίνει ο υπολογισμός των  $j_{ECSA}$ .

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s}, \quad \text{με } C_s \approx 0.02 \text{ mF/cm}^2 \quad (5.1)$$

Επισημαίνεται ότι η τιμή του  $C_s$  αποτελεί συμβατική προσέγγιση και είναι κοινώς αποδεκτή για λόγους συγκρισιμότητας [164]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η τιμή του  $C_s$  ποικίλλει σημαντικά (από 0.022 έως 0.13 mF/cm<sup>2</sup>) ανάλογα με τη μορφολογία και τη χημική σύνθεση. Η χρήση λανθασμένου  $C_s$  μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλο σφάλμα στην ECSA [165, 166, 167, 168]. Παρόλα αυτά, η υιοθέτηση σταθερής τιμής  $C_s \approx 0.02 \text{ mF/cm}^2$  είναι αποδεκτή για σχετική σύγκριση μεταξύ δειγμάτων, καθώς αντιστοιχεί στη χωρητικότητα  $C_{dl}$  του λείου ηλεκτροδίου νικελίου, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 28 από συγκεκριμένη μελέτη.

Πίνακας 28: Τιμές  $C_{dl}$ , ECSA για λείο Ni, αφρό νικελίου NF και του αποδοτικότερου υλικού της μελέτης ENF10 για συγκριτική ανάλυση [77].

Υλικό	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	ECSA (cm <sup>2</sup> )	Αναφορά
Λείο Ni	0.02 ± 4	1 ± 0.2	[77]
NF	0.288 ± 5	14.4 ± 2	
ENF10 (βέλτιστο ηλεκτρόδιο μελέτης)	1.845 ± 8	92.3 ± 3	

### 3) Πυκνότητα ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας - $j_{ECSA}$ .

Η πυκνότητα ρεύματος ανά μονάδα ενεργής επιφάνειας ( $j_{ECSA}$ ) αναφέρεται στην εγγενή αποδοτικότητα των ενεργών θέσεων ανεξάρτητα από το συνολικό μέγεθος της επιφάνειας. Υπολογίζεται από το ρεύμα σε συγκεκριμένο δυναμικό (0.25 V vs RHE) για τα επιμέρους δείγματα, όπως προκύπτει από τις καθοδικές καμπύλες, σύμφωνα με τη σχέση (5.2) [169]. Η χρήση αυτής της κανονικοποιημένης παραμέτρου  $j_{ECSA}$  καθιστά δυνατή την άμεση σύγκριση μεταξύ δειγμάτων, ανεξαρτήτως του συνολικού μεγέθους της επιφάνειας. Έτσι, επιτρέπεται η πιο στοχευμένη αξιολόγηση της συμβολής των λειτουργικών ομάδων που ανιχνεύθηκαν μέσω FTIR. Ωστόσο, η υψηλή τιμή της  $j_{ECSA}$  δεν συνεπάγεται απαραίτητα με βελτιωμένη καταλυτική απόδοση.

$$j_{ECSA} = \frac{i}{ECSA} \quad (5.2)$$

Οι τιμές  $j_{\text{ESCA}}$  εμπεριέχουν σφάλμα λόγω του υπολογισμού των ECSA. Ωστόσο, προσφέρουν πιο αξιόπιστη εκτίμηση της εγγενούς καταλυτικής δραστηριότητας συγκριτικά με το  $j_{\text{geo}}$ , όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [165, 166]. Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων φαίνονται στον Πίνακα 29.

Πίνακας 29: Επιπλέον υπολογισμοί από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα.

Δείγμα	Onset Potential (V vs RHE)	Cdl (mF/cm <sup>2</sup> )	ECSA (cm <sup>2</sup> )	i (mA/cm <sup>2</sup> ) για -0.25 V vs RHE (χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό $j_{\text{ESCA}}$ )	$ j_{\text{ESCA}} $ (mA/cm <sup>2</sup> )
NF	0.24	1.03	51.5	-2	0.03883
NiFOR	0.16	2.2	110	-10	0.09091
NiS@NiFR	0.21	4.24	212	-12	0.05660
NiS@NiFO	0.14	1.23	61.5	-13	0.21138
NiS@NiFOR	0.11	7.74	387	-59	0.15245

### 6.3.2. Αποτελέσματα και συμπεράσματα

Ακολουθεί η συνεκτίμηση όλων των ηλεκτροχημικών παραμέτρων και φασματοσκοπικών δεδομένων σε σχετικά συμπεράσματα για τα επιμέρους δείγματα. Ο Πίνακας 30 συνοψίζει τις παραμέτρους που αναλύονται.

Πίνακας 30: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

Δείγμα	Onset Potential (V vs RHE)	$\eta_{10}$ mA/cm <sup>2</sup> (V)	Tafel slope (mV/dec)	Cdl (mF/cm <sup>2</sup> )	$ j_{\text{ESCA}} $ (mA/cm <sup>2</sup> )	Stability στα 100 mA/cm <sup>2</sup>	Σχετικές ομάδες που εντοπίζονται στο FTIR για την περιοχή 1300 – 400 cm <sup>-1</sup> .		
NF	0.24	0.356	-151	1.03	0.03883	0.65 V	-	-	-
NiFOR	0.16	0.25	-131	2.2	0.09091	0.53 V	417 cm <sup>-1</sup>	Ni-O	Ni/NiO είδη
NiS@NiFR	0.21	0.24	-150	4.24	0.05660	0.55 V	973cm <sup>-1</sup> 475 cm <sup>-1</sup> 446 cm <sup>-1</sup>	S-Ni-S Ni-S Ni-S	NiS είδη
NiS@NiFO	0.14	0.22	-125	1.23	0.21138	0.39 V	515 cm <sup>-1</sup> 444 cm <sup>-1</sup> 648 cm <sup>-1</sup>	Ni-O ή NiS Ni-O ή NiS Ni-OH	Κυρίως NiO. Υβριδικά οξείδια με επιρροή S
NiS@NiFOR	0.11	0.146	-86	7.74	0.15245	0.37 V	1288 cm <sup>-1</sup> 973 cm <sup>-1</sup> 667 cm <sup>-1</sup> 447 cm <sup>-1</sup>	S=O S-Ni-S Ni-S, Ni-OH, Ni-O Ni-O	Υβριδικά είδη: Ni/NiO, S-NiO, NiS, NiOH

#### 1) NF reference (αφρός νικελίου)

Το υπόστρωμα NF είναι αναμενόμενο να μην εμφανίζει ιδιαίτερη δραστηριότητα και να έχει τις χαμηλότερες επιδόσεις σε όλες τις παραμέτρους. Αυτό αποτυπώνεται στο FTIR φάσμα, όπου οι κορυφές που εντοπίζονται αντιστοιχούν σε Ni-O χωρίς την παρουσία άλλων δραστηκών ομάδων. Στα υπόλοιπα δείγματα φαίνεται η ενίσχυση που επιτυγχάνεται μέσω τροποποίησης της επιφάνειας με θείο ή οξείδια του νικελίου συγκριτικά με αυτό το δείγμα αναφοράς.

## 2) NiS@NiFR (αφρός νικελίου μετά από αναγωγή και εναπόθεση θείου)

Παρουσιάζει μεγάλο αριθμό φορτιζόμενων περιοχών στην επιφάνεια (υψηλή τιμή  $C_{dl}$ ). Παρόλα αυτά, σημαντικό ποσοστό αυτών των περιοχών δεν είναι καταλυτικά ενεργό, είτε λόγω παθητικοποίησης είτε απουσίας δραστικών ομάδων (χαμηλή τιμή  $j_{ECSA}$ ). Η υψηλή κλίση Tafel ενισχύει αυτό το συμπέρασμα, υποδεικνύοντας δυσκολία στο βήμα Volmer (διαχωρισμός H-OH και προσρόφηση  $H^+$ ). Το υψηλό onset potential σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα υποδηλώνει ότι υπάρχουν περιοχές που δεν ευνοούν την προσρόφηση  $H^+$  για την εκκίνηση της αντίδρασης. Επιπλέον, σταθεροποιείται σε δυναμικό -0.55 V, επομένως απαιτεί περισσότερη ενέργεια.

Οι κορυφές του φάσματος στα 475 και 446  $cm^{-1}$  όπου αντιστοιχούν σε NiS δεν παρουσιάζουν κάποια συνέργεια ή υβριδισμό, καθώς δεν είναι δραστικές όπως φαίνεται από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα [170]. Συμπεραίνεται ότι το NiS@NiFR διαθέτει καλή δομή με αυξημένο αριθμό ατελειών (μεγάλη τιμή  $C_{dl}$ ). Ωστόσο, η δραστικότητα και η απόδοσή του παραμένουν περιορισμένες, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις.

## 3) NiS@NiFO (αφρός νικελίου μετά από οξείδωση και εναπόθεση θείου)

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει χαμηλή χωρητικότητα ( $C_{dl}$ ) συγκρίσιμη με αυτή του δείγματος αναφοράς NF. Ωστόσο, εμφανίζει την υψηλότερη τιμή  $j_{ECSA}$ , γεγονός που αποκαλύπτει υψηλή ειδική ενεργότητα ανά μονάδα επιφάνειας. Παρόλο που διαθέτει λίγες περιοχές, είναι αρκετά δραστικές. Αυτό ίσως εξηγεί τη βελτιωμένη κλίση Tafel και το ικανοποιητικό onset potential όπου υποδηλώνουν ευνοϊκή κινητική. Η σταθερότητά του αντιστοιχεί σε χαμηλό δυναμικό (-0.39 V) δείχνοντας έναν οικονομικό καταλύτη.

Στο FTIR, ενώ υπάρχουν ενδείξεις για πιθανή συμβολή θειικών ομάδων ή τροποποιημένων οξειδίων, η παρουσία του θείου δεν επιβεβαιώνεται ξεκάθαρα. Ωστόσο, η βελτιωμένη απόδοση από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα ενισχύουν την υπόθεση αυτής της χημικής τροποποίησης. Σύμφωνα με σχετική μελέτη [171] η ενσωμάτωση  $S^{2-}$  μειώνει σημαντικά το «overpotential» σε σχέση με το καθαρό υπόστρωμα NF. Συνεπώς η υψηλή δραστικότητα στο παρόν δείγμα είναι πιθανό να αποδίδεται στην επιφανειακή ενσωμάτωση θείου στα οξείδια νικελίου. Αυτός ο συνδυασμός είναι ο πιο δραστικός χωρίς όμως να συμβάλει στη συνολική επιφάνεια (χαμηλή  $C_{dl}$ ). Επομένως, η απόδοση αυτού του δείγματος περιορίζεται από τη μικρή επιφάνεια.

## 4) NiFOR (αφρός νικελίου μετά από οξείδωση και αναγωγή)

Αυτό το δείγμα έχει χαμηλότερη  $C_{dl}$  συγκριτικά με το NiS@NiFR, όμως παρουσιάζει υψηλότερη  $j_{ECSA}$  και βελτιωμένη κλίση Tafel, γεγονός που το καθιστά αποδοτικότερο καταλυτικά. Επιπλέον, παρόλο που δεν είναι τόσο δραστικό όσο το NiS@NiFO, έχει σημαντικά μεγαλύτερη επιφάνεια ( $C_{dl}$ ). Το onset potential σε αυτό το δείγμα είναι ικανοποιητικό ενώ έχει μέτρια ενεργειακή απαίτηση (σταθερό στα -0.53 V). Επομένως, το NiFOR διατηρεί ισορροπημένα χαρακτηριστικά, χωρίς σημαντικά πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα αποτελώντας έναν ικανοποιητικά αποδοτικό καταλύτη.

Στο FTIR φάσμα οι κορυφές οξειδίων (417  $cm^{-1}$ ) που παρουσιάζονται είναι λιγότερο έντονες από αυτές στο NiS@NiFO. Σε αυτό το δείγμα είναι πιο πιθανό να υπάρχουν δομές Ni/NiO δηλαδή περισσότερα μεταλλικά κέντρα, καθώς προκύπτουν από την οξειδοαναγωγή όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [170]. Αυτές οι δομές παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική απόδοση για την αλκαλική HER, λόγω της συνεργιστικής δράσης των μεταλλικών ( $Ni^0$ ) και οξειδωμένων ( $NiO$ ) φάσεων [170]. Η διατήρηση και σταθεροποίηση και των δύο φάσεων είναι σημαντική για την μακροχρόνια απόδοση, και προτείνονται ενισχυτικές παρεμβάσεις όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [172].

## 5) NiS@NiFOR (αφρός νικελίου μετά από οξείδωση, αναγωγή και εναπόθεση θείου)

Αυτό το υλικό παρουσιάζει τη βέλτιστη απόδοση. Διαθέτει το μεγαλύτερο αριθμό φορτιζόμενων περιοχών στην επιφάνεια ( $C_{dl}$ ), την ευνοϊκότερη κλίση Tafel και το χαμηλότερο δυναμικό εκκίνησης (onset potential). Ωστόσο δεν έχει τη μεγαλύτερη τιμή  $j_{ECSA}$  αλλά είναι επίσης ικανοποιητική. Επιπλέον, είναι σταθερός σε μικρό δυναμικό  $-0.37$  V υποδεικνύοντας ότι είναι ο οικονομικότερος.

Στο FTIR φάσμα παρουσιάζει τις περισσότερες σχετικές κορυφές που αποδίδονται σε σύνθετες δομές με μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, επιβεβαιώνοντας την αποδοτικότητά του. Όπως στα προηγούμενα δείγματα, πιθανόν υπάρχουν μικτές φάσεις Ni/NiO που προκύπτουν από την οξειδοαναγωγή καθώς και τροποποιημένα οξείδια νικελίου με το θείο, στη βέλτιστη αναλογία. Σε σχετική μελέτη [173], η ενσωμάτωση Mo σε NiO οδηγεί σε σημαντική τροποποίηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας καθώς αποδυναμώνει τη δέσμευση  $H^*$ , ευνοώντας τη μεταφορά του στον μεταλλικό Ni για παραγωγή  $H_2$ . Αυτή η συμπεριφορά προκύπτει από την ηλεκτρονική επίδραση του Mo πάνω στο πλέγμα NiO και τη δημιουργία ελαττωμάτων και διαταραχών. Οι υβριδικές φάσεις σε αυτό το δείγμα (S-NiO) ενδέχεται να επιτελούν παρόμοιο ρόλο, όπου σε συνδυασμό με τις δομές Ni/NiO αναδεικνύουν τη βέλτιστη απόδοση.

### Συμπεράσματα και προτάσεις

Από την παραπάνω ανάλυση, φαίνεται ότι οι διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας επηρεάζουν την επιφανειακή δομή και τη δραστηριότητα των καταλυτών με διαφορετικό τρόπο.

- Η εναπόθεση θείου (ενσωμάτωση  $S^{2-}$ ) μειώνει σημαντικά το «overpotential» όπως φαίνεται στο δείγμα NiS@NiFR σε σχέση με το αρχικό υπόστρωμα NF ενώ η αναγωγή αυξάνει σημαντικά την επιφάνεια.
- Η οξείδωση και η εισαγωγή θείου προσδίδουν δραστικά τροποποιημένα οξείδια επιταχύνοντας την κινητική όπως φαίνεται στο δείγμα NiS@NiFO.
- Η διαδοχική εφαρμογή οξείδωσης και αναγωγής προσφέρει καλό συμβιβασμό μεταξύ επιφάνειας και δραστηριότητας με Ni/NiO φάσεις όπως φαίνεται στο δείγμα NiFOR.
- Ο συνδυασμός και των τριών σταδίων (οξείδωση, αναγωγή και εναπόθεση θείου) οδηγεί στη δημιουργία ενός υλικού με υψηλή επιφάνεια, άφθονες δραστικές θέσεις και βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Συνεπώς, αυτή η συνέργεια μεταβολών στη δομή και την επιφάνεια αναδεικνύεται ως η αποδοτικότερη όπως φαίνεται στο NiS@NiFOR.

Για την πληρέστερη αξιολόγηση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης των υλικών, μπορούν να γίνουν θεωρητικοί υπολογισμοί όπως οι δείκτες TOF, FE και η DFT ανάλυση. Επιπλέον, οι συμπληρωματικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως TEM και XRD αποκαλύπτουν τη μικροδομή της επιφάνειας και την κρυσταλλική δομή των υλικών, αντίστοιχα.

Στο πλαίσιο της φασματοσκοπίας FTIR, η in situ προσέγγιση θα επέτρεπε την παρακολούθηση της παρουσίας ή εξαφάνισης των λειτουργικών ομάδων εξηγώντας τον τρόπο επιρροής της επιφάνειας ως προς τη χημική φύση της. Τέλος, η operando προσέγγιση, επιτρέπει άμεση σύνδεση των ενεργών ενδιάμεσων με την ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά, ενισχύοντας την κατανόηση του ρόλου κάθε φάσης στην πορεία της αντίδρασης.

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα

Η ερευνητική κοινότητα εξετάζει εκτενώς τη σύνθεση προηγμένων καταλυτών για την αντίδραση HER, καθώς η αποδοτική παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου συνεισφέρει στην ενεργειακή μετάβαση προς ένα βιώσιμο μέλλον. Η χρήση εναλλακτικών υλικών όπως τα μέταλλα μετάπτωσης, με κατάλληλο σχεδιασμό μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή ειδική επιφάνεια και να βελτιώσουν σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα. Παράλληλα, η χρήση τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως η φασματοσκοπία FTIR, είναι απαραίτητη για τη βαθύτερη κατανόηση της δομής και της χημικής σύστασης των καταλυτών, επιτρέποντας τον αποτελεσματικό τους σχεδιασμό.

Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία FTIR αξιοποιήθηκε για την ανίχνευση διαφορών στις κορυφές απορρόφησης μεταξύ καταλυτικών δειγμάτων Ni εναποτεθειμένων σε αφρό Ni (NF), τα οποία έχουν υποστεί διαφορετική προ-επεξεργασία (οξειδωση ή/και αναγωγή) και χημική τροποποίηση (προσθήκη ή μη θείου). Η ανάλυση των φασμάτων FTIR κατέδειξε σημαντικές δομικές μεταβολές των καταλυτών, οι οποίες επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά απορρόφησης. Συγκεκριμένα, το πλέον αποδοτικό καταλυτικό σύστημα της εργασίας βρέθηκε το NiS@NiFO. Το NiFO παρουσίασε επίσης καλή απόδοση, με ισορροπημένα χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια, το NiS@NiFO περιορίζεται από τη μικρή επιφάνεια παρόλο που διαθέτει δραστικά κέντρα, ενώ αντίθετα το NiS@NiFR με τη μεγάλη επιφάνεια, δε διαθέτει επαρκή ενεργά κέντρα. Οι εν λόγω διαφοροποιήσεις στην απόδοση, αποτυπώνονται όπως αναλύθηκε παραπάνω, στις σημαντικές ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές στην παρουσία μικτών φάσεων Ni/NiO καθώς και θειούχων ενώσεων, όπως προέκυψε από την ανάλυση των επιμέρους φασμάτων FTIR.

Η εξέλιξη της FTIR επικεντρώνεται στην ενσωμάτωση καινοτόμων τεχνολογιών που βελτιώνουν τη χωρική και χρονική ανάλυση, επιτρέποντας τη δυναμική παρακολούθηση καταλυτικών αντιδράσεων σε πραγματικό χρόνο με υψηλή ακρίβεια. Η συνδυαστική αξιοποίηση προηγμένων υπολογιστικών μεθόδων, όπως η μηχανική μάθηση και η επεξεργασία μεγάλων δεδομένων, σε συνδυασμό με νέες αναλυτικές προσεγγίσεις, αναμένεται να οδηγήσει στον σχεδιασμό βελτιστοποιημένων καταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου. Οι τεχνολογικές αυτές εξελίξεις συμβάλουν στην ανάπτυξη βιώσιμων λύσεων στον τομέα της ανανεώσιμης ενέργειας, υποστηρίζοντας την παγκόσμια στροφή προς καθαρότερες και πιο αποδοτικές ενεργειακές τεχνολογίες.

# Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Hannah Ritchie, Pablo Rosado. Energy Mix. Our World in Data. January 2024. Accessed November 15, 2024. <https://ourworldindata.org/energy-mix>
- [2] Directorate-General for Energy, “Energy system integration,” Directorate-General for Energy. Accessed: May 12, 2025. [Online]. Available: [https://energy.ec.europa.eu/topics/eus-energy-system/energy-system-integration\\_en#:~:text=The%20EU%20strategy%20on%20energy%20system%20integration%20promotes,digitalisation%2C%20smart%20grids%20and%20meters%20and%20flexibility%20markets](https://energy.ec.europa.eu/topics/eus-energy-system/energy-system-integration_en#:~:text=The%20EU%20strategy%20on%20energy%20system%20integration%20promotes,digitalisation%2C%20smart%20grids%20and%20meters%20and%20flexibility%20markets)
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Global Warming of 1.5°C.*; 2018. Accessed November 15, 2024. [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2022/06/SR15\\_Full\\_Report\\_HR.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2022/06/SR15_Full_Report_HR.pdf)
- [4] Chipangamate NS, Nwaila GT. Assessment of challenges and strategies for driving energy transitions in emerging markets: A socio-technological systems perspective. *Energy Geoscience*. 2024;5(2):100257. doi:10.1016/j.engeos.2023.100257
- [5] Uwaga Monica Adanma, Emmanuel Olurotimi Ogunbiyi. Assessing the economic and environmental impacts of renewable energy adoption across different global regions. *Engineering Science & Technology Journal*. 2024;5(5):1767-1793. doi:10.51594/estj.v5i5.1154
- [6] Odunayo Adewunmi Adelekan, Bamidele Segun Ilugbusi, Olawale Adisa, et al. ENERGY TRANSITION POLICIES: A GLOBAL REVIEW OF SHIFTS TOWARDS RENEWABLE SOURCES. *Engineering Science & Technology Journal*. 2024;5(2):272-287. doi:10.51594/estj.v5i2.752
- [7] David L. P. McNally. *Energy Transition: Key Challenges for Incumbent Players in the Global Energy System.*; 2021. Accessed November 15, 2024. <https://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2021/09/Energy-Transition-Key-challenges-for-incumbent-players-in-the-global-energy-system-ET01.pdf>
- [8] Mark Ruth, “Study Shows Abundant Opportunities for Hydrogen in a Future Integrated Energy System,” NREL. Accessed: May 12, 2025. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/news/detail/program/2020/study-shows-abundant-opportunities-for-hydrogen-in-a-future-integrated-energy-system>
- [9] International Renewable Energy Agency (IRENA). *World Energy Transitions Outlook 2023.*; 2023. Accessed November 24, 2024. [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2023/Jun/IRENA\\_World\\_energy\\_transitions\\_outlook\\_2023.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2023/Jun/IRENA_World_energy_transitions_outlook_2023.pdf)
- [10] Jarad Daniels. *COLLABORATING FOR A NET-ZERO FUTURE.*; 2024.
- [11] McKinsey & Company. *Hydrogen Insights 2024.*; 2024.
- [12] Fatih Birol. *Energy Technology Perspectives 2024.*; 2024.
- [13] Rafael Mariano Grossi. *IAEA World Fusion Outlook 2024*. 2nd ed. International Atomic Energy Agency; 2024. doi:10.61092/iaea.es3t-vz6q
- [14] World Bank. Countries Could Cut Emissions by 70% by 2050 and Boost Resilience with Annual Investments of 1.4% of GDP. World Bank. November 3, 2022. Accessed November 24, 2024. <https://www.worldbank.org/en/news/press-release/2022/11/03/countries-could-cut-emissions-by-70-by-2050-and-boost-resilience-with-annual-investments-of-1-4-of-gdp>
- [15] Dr. Fatih Birol. *The Future of Hydrogen.*; 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.08.004
- [16] Isao Abe. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEN. In: *Energy Carriers and Conversion Systems*. Vol 1. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Accessed November 16, 2024. <https://www.eolss.net/ebooklib/bookinfo/energy-carriers-conversion-systems-with-emphasis-hydrogen.aspx#chapters>
- [17] Types of hydrogen fuel. Energy Education. Figure 1: Depiction of grey, blue and green hydrogen production [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Types\\_of\\_hydrogen\\_fuel](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Types_of_hydrogen_fuel)
- [18] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Hydrogen Production: Photobiological. U.S. Department of Energy (DOE) website. Accessed November 16, 2024. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-photobiological>

- [19] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting. U.S. Department of Energy (DOE) website. Accessed November 16, 2024. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-photoelectrochemical-water-splitting>
- [20] Dave Meyer. Hydrogen production: exploring the various methods and climate impact. 3degreesinc. May 13, 2022. Accessed November 16, 2024. <https://3degreesinc.com/insights/hydrogen-production-exploring-various-methods-climate-impact/>
- [21] Arsad SR, Ker PJ, Hannan MA, et al. Patent landscape review of hydrogen production methods: Assessing technological updates and innovations. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;50:447-472. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.09.085
- [22] Dash SK, Chakraborty S, Elangovan D. A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges. *Energies (Basel)*. 2023;16(3):1141. doi:10.3390/en16031141
- [23] Yue M, Lambert H, Pahon E, Roche R, Jemei S, Hissel D. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;146:111180. doi:10.1016/j.rser.2021.111180
- [24] Rebecca Campbell, James Killick, Kamran Ahmad, and Paddy Mohen, "At the leading hedge: Europe's metal recycling and hydrogen push," whitecase. Accessed: May 12, 2025. [Online]. Available: <https://www.whitecase.com/insight-our-thinking/leading-hedge-europes-metal-recycling-and-hydrogen-push>
- [25] N. S. Hassan *et al.*, "Recent review and evaluation of green hydrogen production via water electrolysis for a sustainable and clean energy society," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 420–441, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.068.
- [26] Risco-Bravo A, Varela C, Bartels J, Zondervan E. From green hydrogen to electricity: A review on recent advances, challenges, and opportunities on power-to-hydrogen-to-power systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024;189:113930. doi:10.1016/j.rser.2023.113930
- [27] Wang Z, Dong B, Wang Y, Li M, Liu H, Han F. Analysis and evaluation of fuel cell technologies for sustainable ship power: Energy efficiency and environmental impact. *Energy Conversion and Management: X*. 2024;21:100482. doi:10.1016/j.ecmx.2023.100482
- [28] Rezaei M, Sameti M, Nasiri F. Design optimization for an integrated tri-generation of heat, electricity, and hydrogen powered by biomass in cold climates. *International Journal of Thermofluids*. 2024;22:100618. doi:10.1016/j.ijft.2024.100618
- [29] Bora N, Kumar Singh A, Pal P, et al. Green ammonia production: Process technologies and challenges. *Fuel*. 2024;369:131808. doi:10.1016/j.fuel.2024.131808
- [30] Chemistry Learner, "Electrolysis of Water," Chemistry Learner. Accessed: Mar. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.chemistrylearner.com/electrolysis-of-water.html#:~:text=The%20process%20of%20decomposing%20water%20%28H%20%20%29,hydrogen%20%28H%20%29%20and%20oxygen%20%28O%20%29%20gases.>
- [31] Wang S, Lu A, Zhong CJ. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Converg*. 2021;8(1):4. doi:10.1186/s40580-021-00254-x
- [32] Yu M, Budiayanto E, Tüysüz H. Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022;61(1). doi:10.1002/anie.202103824
- [33] Feng Z, Dai C, Shi P, et al. Seven mechanisms of oxygen evolution reaction proposed recently: A mini review. *Chemical Engineering Journal*. 2024;485:149992. doi:10.1016/j.cej.2024.149992
- [34] C. Daoudi and T. Bounahmidi, "Overview of alkaline water electrolysis modeling," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 49, pp. 646–667, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.345. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031992304541X#fig3>
- [35] Electrolyser technologies. FinH2. Accessed November 18, 2024. <https://www.finh2.fi/electrolyser-technologies/>
- [36] Şahin ME. An Overview of Different Water Electrolyzer Types for Hydrogen Production. *Energies (Basel)*. 2024;17(19):4944. doi:10.3390/en17194944
- [37] Trattner A, Höglinger M, Macherhammer M, Sartory M. Renewable Hydrogen: Modular Concepts from Production over Storage to the Consumer. *Chemie Ingenieur Technik*. 2021;93(4):706-716. doi:10.1002/cite.202000197

- [38] Khan M, Hussain A, Saleh MT, et al. Cutting-edge advancements in MXene-derived materials: Revolutionary electrocatalysts for hydrogen evolution and high-performance energy storage. *Coord Chem Rev.* 2024;506:215722. doi:10.1016/j.ccr.2024.215722
- [39] Ikuerowo T, Bade SO, Akinmoladun A, Oni BA. The integration of wind and solar power to water electrolyzer for green hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 2024;76:75-96. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.02.139
- [40] Rashid MI, Benhelal E, Abbas MM. A Critical Analysis on Transformation of Renewable Energy to Green Chemicals: Opportunities and Challenges. *ChemBioEng Reviews.* 2024;11(2):363-385. doi:10.1002/cben.202300050
- [41] Shown I, Samireddi S, Ravi R. Basics of Water Electrolysis. In: Science and Engineering Research Board (SERB), ed. *Handbook of Energy Materials.* Springer Nature Singapore; 2023:1-32. doi:10.1007/978-981-16-4480-1\_36-1
- [42] Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(12):4901-4934. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
- [43] Wang S, Lu A, Zhong CJ. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Converg.* 2021;8(1):4. doi:10.1186/s40580-021-00254-x
- [44] Tüysüz H. Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production. *Acc Chem Res.* Published online February 9, 2024. Figure 2. (a) Illustration of alkaline HER consisting of adsorption (Volmer) and desorption (Tafel or Heyrovsky) steps. doi:10.1021/acs.accounts.3c00709
- [45] G. K. Gebremariam, A. Z. Jovanović, and I. A. Pašti, "The Effect of Electrolytes on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction," *Hydrogen*, vol. 4, no. 4, pp. 776–806, Oct. 2023, doi: 10.3390/hydrogen4040049.
- [46] Χρυσουλάκης Γιαννης Δ., Παντέλης Δημήτρης Ι. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ. In: Α. Παπασωτηρίου; 2008:335-350
- [47] H. He, Y. Liu, P. R. Shearing, G. He, and D. J. L. Brett, "Mesoporous Carbon for Supercapacitors," 2022, pp. 147–163. doi: 10.1007/978-3-030-99302-3\_7.
- [48] Saleh TA. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environ Technol Innov.* 2020;20:101067. doi:10.1016/j.eti.2020.101067
- [49] Nishchakova AD, Bulusheva LG, Bulushev DA. Supported Ni Single-Atom Catalysts: Synthesis, Structure, and Applications in Thermocatalytic Reactions. *Catalysts.* 2023;13(5):845. Figure 1: From Ni bulk to supported Ni single atom. doi:10.3390/catal13050845
- [50] Susie Maestre, "What's Fermi Level and why is it important in a semiconductor?," <https://www.circuitbread.com/>. Accessed: Mar. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.circuitbread.com/ee-faq/whats-fermi-level-and-why-is-it-important-in-a-semiconductor>
- [51] Qadeer MA, Zhang X, Farid MA, et al. A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. *J Power Sources.* 2024;613:234856. doi:10.1016/j.jpowsour.2024.234856
- [52] Kumar P, García A, Praserthdam S, Praserthdam P. A comprehensive review and perspective of recent research developments, and accomplishments on structural-based catalysts; 1D, 2D, and 3D nanostructured electrocatalysts for hydrogen energy production. *Int J Hydrogen Energy.* 2024;88:638-657. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.09.265
- [53] B. Tang *et al.*, "Metal–organic framework-derived hierarchical MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> nanotube arrays as pH-universal electrocatalysts for efficient hydrogen evolution," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 21, pp. 13339–13346, 2019, doi: 10.1039/C9TA00545E.
- [54] A. M. Al-Enizi, S. F. Shaikh, M. Ubaidullah, M. A. Ghanem, and R. S. Mane, "Self-grown one-dimensional nickel sulfo-selenide nanostructured electrocatalysts for water splitting reactions," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 32, pp. 15904–15914, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.045.
- [55] Y. Yang *et al.*, "Template-free synthesis of 1D hollow Fe doped CoP nanoneedles as highly activity electrocatalysts for overall water splitting," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 55, pp. 28053–28063, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.047.
- [56] X. Zhang, G. Ma, L. Shui, G. Zhou, and X. Wang, "Urea electrooxidation-boosted hydrogen production on nitrogen-doped porous carbon nanorod-supported nickel phosphide nanoparticles," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 72, pp. 88–96, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.04.045.

- [57] J. Wei *et al.*, "High-efficient electrocatalyst of MoNi<sub>4</sub>@MoO<sub>3</sub>- nanorod for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions," *J Alloys Compd*, vol. 876, p. 160152, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160152.
- [58] B. N. Khiarak, A. A. Zahraei, K. nazarzade, H. R. A. Hasanjani, and H. Mohammadzadeh, "Shape-controlled synthesis of thorn-like 1D phosphorized Co supported by Ni foam electrocatalysts for overall water splitting," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 13, pp. 18363–18370, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06379-3.
- [59] J. Huang *et al.*, "Boosting hydrogen transfer during volmer reaction at oxides/metal nanocomposites for efficient alkaline hydrogen evolution," *ACS Energy Lett*, Dec. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b0235910
- [60] Y. Zhang *et al.*, "Heterostructure of 2D CoP Nanosheets/1D Carbon Nanotubes to Significantly Boost the Alkaline Hydrogen Evolution," *Adv Mater Interfaces*, vol. 7, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.1002/admi.201901302.
- [61] Y. Tian *et al.*, "Two-dimensional hetero-nanostructured electrocatalyst of Ni/NiFe-layered double oxide for highly efficient hydrogen evolution reaction in alkaline medium," *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, p. 131827, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.131827.
- [62] Q. He, S. Huang, M. Liu, P. Li, W. Sun, and L. Hou, "Synthesis of CoS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanocube heterostructures for achieving enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in acidic media," *Inorg Chem Front*, vol. 7, no. 14, pp. 2660–2668, 2020, doi: 10.1039/D0QI00172D.
- [63] H. Jiang, J. Yang, M. Di, R. Xiong, T. Wang, and S. Qiao, "Fabrication of three-dimensional nanocomposite with open cage fullerene polymer and MoS<sub>2</sub> for enhanced electrochemical hydrogen evolution activity," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 42, pp. 18261–18271, May 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.013.
- [64] Y. Liu, M. Ding, Y. Tian, G. Zhao, J. Huang, and X. Xu, "In-situ growth of 3D hierarchical  $\gamma$ -FeOOH/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterostructure as high performance electrocatalyst for overall water splitting," *J Colloid Interface Sci*, vol. 639, pp. 24–32, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.02.025.
- [65] L. Zhi, J. Tu, J. Li, M. Li, and J. Liu, "3D holey hierarchical nanoflowers assembled by cobalt phosphide embedded N-doped carbon nanosheets as bifunctional electrocatalyst for highly efficient overall water splitting," *J Colloid Interface Sci*, vol. 616, pp. 379–388, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.02.066.
- [66] D. Chen *et al.*, "Ru-doped 3D flower-like bimetallic phosphide with a climbing effect on overall water splitting," *Appl Catal B*, vol. 279, p. 119396, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119396.
- [67] Q. Sun, Y. Dong, Z. Wang, S. Yin, and C. Zhao, "Synergistic Nanotubular Copper-Doped Nickel Catalysts for Hydrogen Evolution Reactions," *Small*, vol. 14, no. 14, Apr. 2018, doi: 10.1002/sml.201704137.
- [68] Anantharaj S, Karthik PE, Noda S. The Significance of Properly Reporting Turnover Frequency in Electrocatalysis Research. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;60(43):23051-23067. doi:10.1002/anie.202110352
- [69] Lao M, Li P, Jiang Y, Pan H, Dou SX, Sun W. From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 2022;98:107231. Fig. 5. c) Exchange current densities,  $\log(i_0)$ , on monometallic surfaces plotted as a function of the calculated HBE. doi:10.1016/j.nanoen.2022.107231
- [70] Principal Metallic Crystal Structures BCC, FCC, and HCP. extrudesign.com. February 14, 2022. Accessed December 26, 2024. [https://extrudesign.com/principal-metallic-crystal-structures-bcc-fcc-and-hcp/?utm\\_content=cmp-true](https://extrudesign.com/principal-metallic-crystal-structures-bcc-fcc-and-hcp/?utm_content=cmp-true)
- [71] Mishra RK, Verma K, Singh D sethi. Defect engineering in nanomaterials: Impact, challenges, and applications. *Smart Materials in Manufacturing*. 2024;2:100052. doi:10.1016/j.smmf.2024.100052
- [72] Lattice Defects. Easy Learning Electrical. January 4, 2018. Accessed December 26, 2024. <https://easylearningelectrical.blogspot.com/2018/01/lattice-defects.html>
- [73] Yu Li. Thermo-Mechanical Behavior of Tungsten under Fusion-Relevant Hydrogen Plasma Loads. Published online July 2021. Accessed December 26, 2024. Fig. 1.6 Lattice defects. [https://www.researchgate.net/publication/352536839\\_Thermo-Mechanical\\_Behavior\\_of\\_Tungsten\\_under\\_Fusion-Relevant\\_Hydrogen\\_Plasma\\_Loads/figures](https://www.researchgate.net/publication/352536839_Thermo-Mechanical_Behavior_of_Tungsten_under_Fusion-Relevant_Hydrogen_Plasma_Loads/figures)
- [74] Materials-Crystal-Defect. mechanicstips.blogspot.com. Accessed December 26, 2024. [https://blogger.googleusercontent.com/img/b/R29vZ2xl/AVvXsEiQpbCN6Gi37qRhQprJPJzANS0MaQM-2Z7UoiXZJaZROhLK1PEoyAkm0B3aGsapSpdxe\\_uqIWidboQ3fU2JlvsELzN0IZUH03khxpTOMmeqyN\\_1aX-epQBldmVpKkNFn6All3k7mzRboCo/s1600/Materials-Types-of-point-and-extended-defects.jpg](https://blogger.googleusercontent.com/img/b/R29vZ2xl/AVvXsEiQpbCN6Gi37qRhQprJPJzANS0MaQM-2Z7UoiXZJaZROhLK1PEoyAkm0B3aGsapSpdxe_uqIWidboQ3fU2JlvsELzN0IZUH03khxpTOMmeqyN_1aX-epQBldmVpKkNFn6All3k7mzRboCo/s1600/Materials-Types-of-point-and-extended-defects.jpg)

- [75] "Twin Boundary," smartway2study.blogspot.com. Accessed: Dec. 26, 2024. [Online]. Available: <https://smartway2study.blogspot.com/2016/03/twin-boundary.html>
- [76] The Editors of Encyclopaedia Britannica, "nickel chemical element," Britannica. Accessed: Mar. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>
- [77] Poimenidis IA, Papakosta N, Klini A, et al. Electrodeposited Ni foam electrodes for increased hydrogen production in alkaline electrolysis. *Fuel*. 2023;342:127798. Figure 2. doi:10.1016/j.fuel.2023.127798
- [78] Khan Y, Sadia H, Ali Shah SZ, et al. Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review. *Catalysts*. 2022;12(11):1386. Figure 1. doi:10.3390/catal12111386
- [79] Shen W, Yin J, Jin J, et al. Progress in In Situ Research on Dynamic Surface Reconstruction of Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022;3(8). doi:10.1002/aesr.202200036 Figure 2. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aesr.202200036>
- [80] LibreTexts, "X-ray diffraction (XRD) basics and application," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 08, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Diffraction\\_Techniques/X-ray\\_diffraction\\_\(XRD\)\\_basics\\_and\\_application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application)
- [81] David Harvey, "21.3: Scanning Electron Microscopy," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis\\_\(LibreTexts\)/21%3A\\_Surface\\_Characterization\\_by\\_Spectroscopy\\_and\\_Microscopy/21.03%3A\\_Scanning\\_Electron\\_Microscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_(LibreTexts)/21%3A_Surface_Characterization_by_Spectroscopy_and_Microscopy/21.03%3A_Scanning_Electron_Microscopy)
- [82] Pavan M. V. Raja and Andrew R. Barron, "TEM: An Overview," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Williams\\_School/Chemistry\\_II/16%3A\\_Basic\\_Science\\_of\\_Nanomaterials/16.06%3A\\_Transmission\\_Electron\\_Microscopy](https://chem.libretexts.org/Courses/Williams_School/Chemistry_II/16%3A_Basic_Science_of_Nanomaterials/16.06%3A_Transmission_Electron_Microscopy)
- [83] Kristin Peck, "Photoelectron Spectroscopy," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Photoelectron\\_Spectroscopy/Photoelectron\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Photoelectron_Spectroscopy/Photoelectron_Spectroscopy)
- [84] Pavan M. V. Raja and Andrew R. Barron, "2.3: BET Surface Area Analysis of Nanoparticles," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles)
- [85] Roger Nix, "5.6: Temperature-Programmed Techniques," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Surface\\_Science\\_\(Nix\)/05%3A\\_Surface\\_Analytical\\_Techniques/5.06%3A\\_Temperature-Programmed\\_Techniques](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Surface_Science_(Nix)/05%3A_Surface_Analytical_Techniques/5.06%3A_Temperature-Programmed_Techniques)
- [86] Luis F. Garcia-Herrera and Henry Price, "How TGA works," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Thermal\\_Analysis/Thermogravimetric\\_analysis\\_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA))
- [87] John D. Roberts and Marjorie C. Caserio, "9.9: Raman Spectroscopy," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Basic\\_Principles\\_of\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Roberts\\_and\\_Caserio\)/09%3A\\_Separation\\_Purification\\_and\\_Identification\\_of\\_Organic\\_Compounds/9.09%3A\\_Raman\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_(Roberts_and_Caserio)/09%3A_Separation_Purification_and_Identification_of_Organic_Compounds/9.09%3A_Raman_Spectroscopy)
- [88] Tim Soderberg, "4.5: Ultraviolet and visible spectroscopy," LibreTexts Chemistry. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Book%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_with\\_a\\_Biological\\_Emphasis\\_v2.0\\_\(Soderberg\)/04%3A\\_Structure\\_Determination\\_I-UV-Vis\\_and\\_Infrared\\_Spectroscopy\\_Mass\\_Spectrometry/4.05%3A\\_Ultraviolet\\_and\\_visible\\_spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_v2.0_(Soderberg)/04%3A_Structure_Determination_I-UV-Vis_and_Infrared_Spectroscopy_Mass_Spectrometry/4.05%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy)

- [89] Martin Armstrong, "The Schema Frequency," Armstrong Economics. Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Figure: Electromagnetic spectrum. Available: <https://www.armstrongeconomics.com/armstrongeconomics101/understanding-cycles/the-schema-frequency/>
- [90] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James A. Vyvyan, "Introduction to Spectroscopy," in *Introduction to Spectroscopy*, 5th ed., 2015, ch. 2, pp. 31–130.
- [91] Tim Soderberg, "1.5: Non-covalent interactions," Libre Texts. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Westminster\\_College/CHE\\_261\\_-\\_Organic\\_Chemistry\\_I/01%3A\\_Organic\\_Structures\\_and\\_Bonding/1.5%3A\\_Non-covalent\\_interactions](https://chem.libretexts.org/Courses/Westminster_College/CHE_261_-_Organic_Chemistry_I/01%3A_Organic_Structures_and_Bonding/1.5%3A_Non-covalent_interactions)
- [92] E. Mendes and N. Duarte, "Mid-Infrared Spectroscopy as a Valuable Tool to Tackle Food Analysis: A Literature Review on Coffee, Dairies, Honey, Olive Oil and Wine," *Foods*, vol. 10, no. 2, p. 477, Feb. 2021, doi: 10.3390/foods10020477.
- [93] N. Zöller and S. Kippenberger, "Influence of wIRA Irradiation on Wound Healing: Focus on the Dermis," in *Water-filtered Infrared A (wIRA) Irradiation*, Cham: Springer International Publishing, 2022, ch. Fig. 2.6, pp. 195–202. doi: 10.1007/978-3-030-92880-3\_16. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK593477/>
- [94] Ö. YAĞCI, "Electrochemical, Optical and Morphological Characterizations of Cu Doped ZnO Nanostructure Thin Films Prepared by Spin Coating Method," *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, vol. 21, no. 6, pp. 1306–1314, Dec. 2021, doi: 10.35414/akufemubid.888530. Fig.5.
- [95] Ben Geller and Joe Redish, "Diatomic vibrations estimation," NEXUS/PhysicsPhysics for life-science studentsNEXUS/Physics. Accessed: May 13, 2025. [Online]. Available: [https://www.compadre.org/nexusph/course/Diatomic\\_vibrations\\_estimation](https://www.compadre.org/nexusph/course/Diatomic_vibrations_estimation)
- [96] James Ashenhurst, "Bond Vibrations, Infrared Spectroscopy, and the 'Ball and Spring' Model," Master Organic Chemistry. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/11/bond-vibrations-ir-spectroscopy/>
- [97] Chemical Instrumentation, "Infra-Red Spectrometry," Chemical Instrumentation. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://chemicalinstrumentation.weebly.com/ir-spectrometry.html>
- [98] Jim Clark, "5.6: The Fingerprint Region," Libre Texts. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Alberta\\_Augustana\\_Campus/AUCHE\\_110\\_-\\_General\\_Chemistry\\_I\\_\(Elizabeth\\_McGinitie\)/05%3A\\_Functional\\_Groups\\_and\\_IR\\_Spectroscopy/5.06%3A\\_The\\_Fingerprint\\_Region#title](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Alberta_Augustana_Campus/AUCHE_110_-_General_Chemistry_I_(Elizabeth_McGinitie)/05%3A_Functional_Groups_and_IR_Spectroscopy/5.06%3A_The_Fingerprint_Region#title)
- [99] Biochemistry Den, "Spectrophotometer Instrumentation: Principle and Applications," Biochemistry Den. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://biochemden.com/spectrophotometer-instrumentation-principle/>
- [100] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης : φασματομετρικές μέθοδοι*. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2006.
- [101] Byjus, "IR Spectroscopy," Byjus. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://byjus.com/chemistry/infrared-spectroscopy/>
- [102] LibreTexts, "1.14: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)," LibreTexts. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Howard\\_University/Howard%3A\\_Physical\\_Chemistry\\_Laboratory/01%3A\\_New\\_Page/1.14%3A\\_Fourier\\_Transform\\_Infrared\\_Spectroscopy\\_\(FTIR\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University/Howard%3A_Physical_Chemistry_Laboratory/01%3A_New_Page/1.14%3A_Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_(FTIR)) Fig. 1
- [103] "What is FTIR Spectroscopy?," Edinburgh Instruments. Accessed: Jun. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.edinst.com/resource/what-is-ftir-spectroscopy/> fig.2
- [104] Simon Thain, "IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis," Technology Networks. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938> fig.7
- [105] "FTIR Spectroscopy," Sites Science Oregonstate. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH362/irinstrs.htm>
- [106] G. Matrajt, G. M. Muñoz Caro, E. Dartois, L. d'Hendecourt, D. Deboffle, and J. Borg, "FTIR analysis of the organics in IDPs: Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium," *Astron Astrophys*, vol. 433, no. 3, pp. 979–995, Apr. 2005, doi: 10.1051/0004-6361:20041605.
- [107] "Common Sampling Techniques of FTIR Spectroscopy," Edinburgh Instruments. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.edinst.com/resource/common-sampling-techniques-of-ftir-spectroscopy/> Table 1: Sampling Techniques Summary.
- [108] F. Shi, P. N. Ross, G. A. Somorjai, and K. Komvopoulos, "The Chemistry of Electrolyte Reduction on Silicon Electrodes Revealed by *in Situ* ATR-FTIR Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 27, pp. 14476–14483, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04132.

- [109] Z. Yao, S. Liu, H. Liu, *et al.*, “Pre-Adsorbed H-Assisted N<sub>2</sub> Activation on Single-Atom Cadmium-O<sub>5</sub> Decorated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Efficient NH<sub>3</sub> Electrosynthesis,” *Adv Funct Mater*, vol. 33, no. 5, Nov. 2022, doi: 10.1002/adfm.202209843. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.202209843> Fig.8.a
- [110] LibreTexts, “ATR-FTIR,” LibreTexts. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumentation\\_and\\_Analysis/Spectrometer/ATR-FTIR](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumentation_and_Analysis/Spectrometer/ATR-FTIR)
- [111] “ATR-FTIR Spectroscopy Fundamentals of Attenuated Total Reflectance (ATR),” Mettler Toledo. Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: [https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html](https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html)
- [112] A. Kachko, L. V. van der Ham, A. Bardow, T. J. H. Vlucht, and E. L. V. Goetheer, “Comparison of Raman, NIR, and ATR FTIR spectroscopy as analytical tools for in-line monitoring of CO<sub>2</sub> concentration in an amine gas treating process,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 47, pp. 17–24, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ijggc.2016.01.020.
- [113] A. Bieberle-Hütter, A. C. Bronneberg, K. George, and M. C. M. van de Sanden, “Operando attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy for water splitting,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 54, no. 13, p. 133001, Apr. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abd435.
- [114] A. Mokari, S. Guo, and T. Bocklitz, “Exploring the Steps of Infrared (IR) Spectral Analysis: Pre-Processing, (Classical) Data Modelling, and Deep Learning,” *Molecules*, vol. 28, no. 19, p. 6886, Sep. 2023, doi: 10.3390/molecules28196886.
- [115] L. C. Lee, C.-Y. Liong, and A. A. Jemain, “A contemporary review on Data Preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 163, pp. 64–75, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.chemolab.2017.02.008.
- [116] K. Shuai and X. Yang, “Quantitative analysis of H-species in anisotropic minerals by polarized infrared spectroscopy along three orthogonal directions,” *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 172, no. 2–3, p. 14, Mar. 2017, doi: 10.1007/s00410-017-1336-2. Fig.9. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-017-1336-2>
- [117] Vinodkumar, J. Keshavayya, I. Pushpavathi, C. T. Keerthikumar, M. R. Maliyappa, and B. N. Ravi, “Synthesis, characterization, computational and biological studies of nitrothiazole incorporated heterocyclic azo dyes,” *Struct Chem*, vol. 31, no. 4, pp. 1317–1329, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11224-020-01493-0. Fig.2.
- [118] S. Rong *et al.*, “A Trace C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Detection Based on Near-Infrared Dual-Comb Spectroscopy,” *Microw Opt Technol Lett*, vol. 67, no. 1, Jan. 2025, doi: 10.1002/mop.70073.
- [119] Q. Li, S. Yu, Z. Li, W. Liu, H. Cheng, and S. Chen, “Metasurface-enhanced biomedical spectroscopy,” *Nanophotonics*, Jan. 2025, doi: 10.1515/nanoph-2024-0589.
- [120] X. Xu *et al.*, “Toward Hyphenated *In Situ* Infrared and Raman Spectroscopies in Interfacial Electrochemistry,” *Anal Chem*, vol. 97, no. 2, pp. 1047–1053, Jan. 2025, doi: 10.1021/acs.analchem.4c04419.
- [121] Z. Zhao *et al.*, “Applications of ultrafast nano-spectroscopy and nano-imaging with tip-based microscopy,” *eLight*, vol. 5, no. 1, p. 1, Jan. 2025, doi: 10.1186/s43593-024-00079-1.
- [122] I. Siddique, “Exploring Functional Groups and Molecular Structures: A Comprehensive Analysis using FTIR Spectroscopy,” *SSRN Electronic Journal*, Jul. 2024, doi: 10.2139/ssrn.4886526.
- [123] D. Shin *et al.*, “Discovering the Origin of Catalyst Performance and Degradation of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction through Interpretable Machine Learning,” *ACS Catal*, vol. 15, no. 3, pp. 2158–2170, Feb. 2025, doi: 10.1021/acscatal.4c05530.
- [124] N. Argiris, A. Achilleos, N. Alizadeh, C. Argiris, and G. Sourkouni, “IR Sensors, Related Materials, and Applications,” *Sensors*, vol. 25, no. 3, p. 673, Jan. 2025, doi: 10.3390/s25030673.
- [125] C. Hofer *et al.*, “Linear field-resolved spectroscopy approaching ultimate detection sensitivity,” *Opt Express*, vol. 33, no. 1, p. 1, Jan. 2025, doi: 10.1364/OE.536543.
- [126] M. Liu, “Quantitative Analysis Polymorphic Impurity in Entecavir Apis Utilizing Atr-Ftir Spectroscopy and Plsr Method Combined with Aco Algorithm,” Jan. 16, 2025. doi: 10.2139/ssrn.5083021.
- [127] K. G. Orson *et al.*, “Operando study of Ni-22Cr oxidation dynamics with nanoscale resolution in an X-ray photoemission electron microscope,” *J Alloys Compd*, vol. 1010, p. 178054, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.178054.
- [128] Q. Meng *et al.*, “Electrically driven mid-infrared thermal emission from a graphene metamaterial with near unity emissivity,” *Opt Laser Technol*, vol. 184, p. 112562, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.optlastec.2025.112562.
- [129] R. Hillenbrand, Y. Abate, M. Liu, X. Chen, and D. N. Basov, “Visible-to-THz near-field nanoscopy,” *Nat Rev Mater*, Feb. 2025, doi: 10.1038/s41578-024-00761-3.
- [130] M. Bauer, R. Post, L. I. Domenianni, and P. Vöhringer, “Photoinduced formation of a platina- $\alpha$ -lactone – a carbon dioxide complex of platinum. Insights from femtosecond mid-infrared spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2025, doi: 10.1039/D4CP03840A.

- [131] K. Li, Y. Liang, Y. Liu, and Y.-S. Lin, "Tunable MEMS-based meta-absorbers for nondispersive infrared gas sensing applications," *Microsyst Nanoeng*, vol. 11, no. 1, p. 2, Jan. 2025, doi: 10.1038/s41378-024-00851-w.
- [132] "Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Market Growth CAGR Overview," infinitivedataresearch.com. Accessed: Mar. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.infinitivedataresearch.com/industry-report/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir-market#description>
- [133] "FTIR Spectrometer Market Size, Share, Growth, And Industry Analysis By Type (Portable FTIR Spectrometer, Desktop FTIR Spectrometer) By Application (Petrochemical, Food Industry, Pharmaceutical, Others), Regional Insights, and Forecast To 2033," Business Research Insights. Accessed: Mar. 26, 2025. [Online]. Available: <https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/ftir-spectrometer-market-104984>
- [134] Libre texts, "Infrared Spectroscopy Absorption Table," Libre Texts. Accessed: May 14, 2025. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Spectroscopic\\_Reference\\_Tables/Infrared\\_Spectroscopy\\_Absorption\\_Table](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table)
- [135] X. Yi, H. Sun, N. Robertson, and C. Kirk, "Nanoflower Ni(OH)<sub>2</sub> grown *in situ* on Ni foam for high-performance supercapacitor electrode materials," *Sustain Energy Fuels*, vol. 5, no. 20, pp. 5236–5246, 2021, doi: 10.1039/D1SE01036K.
- [136] M. V. Singh, "Deformation of virgin HD-PE, PP and waste PP Plastics into green fuel via a Pyrolysis-catalytic using a NiCO<sub>3</sub> catalyst," *Indian Chemical Engineer*, vol. 61, no. 3, pp. 254–268, Jul. 2019, doi: 10.1080/00194506.2018.1548949.
- [137] S. Veerasingam and R. Venkatachalapathy, "Estimation of carbonate concentration and characterization of marine sediments by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Infrared Phys Technol*, vol. 66, pp. 136–140, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.infrared.2014.06.005.
- [138] S. A. Halawy, A. I. Osman, A. Abdelkader, and H. Yang, "Boosting NiO Catalytic Activity by x wt% F-ions and K<sub>2</sub>O for the Production of Methyl Ethyl Ketone (MEK) via Catalytic Dehydrogenation of 2-Butanol," *ChemCatChem*, vol. 13, no. 9, pp. 2200–2214, May 2021, doi: 10.1002/cctc.202001954.
- [139] Y. Yang, D. Li, and M. Luo, "Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity Research of Sulfur-Containing Metal Complexes," *Inorganics (Basel)*, vol. 13, no. 1, p. 26, Jan. 2025, doi: 10.3390/inorganics13010026.
- [140] R. Selvakumar, B. Nirosha, S. Vairam, T. Premkumar, and S. Govindarajan, "Synthesis and crystal structure of [Ni(Amg<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> – Novel solid-state precursors for NiO nanoparticles," *Inorganica Chim Acta*, vol. 482, pp. 774–778, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ica.2018.07.021.
- [141] W. Yang, H. Liu, Y. Li, and D. He, "Interaction mechanism of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and P123 in preparing highly-dispersed Ni/SBA-15 catalytic materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 228, pp. 174–181, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.03.044.
- [142] X. Wu, W. Liu, J.-G. Li, Q. Zhu, X. Li, and X. Sun, "Sulfate Exchange of the Nitrate-Type Layered Hydroxide Nanosheets of Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O for Better Dispersed and Multi-color Luminescent Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanophosphors (Ln=Y<sub>0.98</sub>RE<sub>0.02</sub>, RE=Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm)," *Nanoscale Res Lett*, vol. 11, no. 1, p. 328, Dec. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1544-0.
- [143] M. Y. Mihaylov *et al.*, "Infrared spectra of surface nitrates: Revision of the current opinions based on the case study of ceria," *J Catal*, vol. 394, pp. 245–258, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2020.06.015.
- [144] R. Bhardwaj, R. Jha, M. Bhushan, and R. Sharma, "Comparative study of the electrochemical properties of mesoporous 1-D and 3-D nano-structured rhombohedral nickel sulfide in alkaline electrolytes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 144, p. 109503, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109503.
- [145] M. Parishani, M. Nadafan, and R. Malekfar, "Enhancement of third order nonlinear optical responses via alteration of the density of states of electrons: VS<sub>2</sub>–NiS<sub>2</sub> hybrid nanostructure," *RSC Adv*, vol. 12, no. 9, pp. 5281–5289, 2022, doi: 10.1039/D1RA08034B.
- [146] M. Ikram *et al.*, "Experimental and computational study of annealed nickel sulfide quantum dots for catalytic and antibacterial activity," *Nano Materials Science*, vol. 6, no. 3, pp. 355–364, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.nanoms.2023.11.007.
- [147] Hafdi *et al.*, "Nickel sulfide impregnated on natural phosphate: characterization and applications in photocatalytic degradation of indigocarmine dye," *Opt Quantum Electron*, vol. 53, no. 4, p. 183, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11082-021-02811-4
- [148] L. Leng *et al.*, "An overview of sulfur-functional groups in biochar from pyrolysis of biomass," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 2, p. 107185, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107185.
- [149] Huang, Q. Liang, J. Geng, H. Luo, and Q. Wei, "Sulfurized biochar prepared by simplified technic with superior adsorption property towards aqueous Hg(II) and adsorption mechanisms," *Mater Chem Phys*, vol. 238, p. 121919, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121919.
- [150] X. Lin, G. Wei, X. Liang, J. Liu, L. Ma, and J. Zhu, "The Competitive Adsorption of Chromate and Sulfate on Ni-Substituted Magnetite Surfaces: An ATR-FTIR Study," *Minerals*, vol. 11, no. 1, p. 88, Jan. 2021, doi: 10.3390/min11010088.

- [151] S. Ghosh, M. Oliveira, T. S. Pacheco, G. J. Perpétuo, and C. J. Franco, "Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications," *J Cryst Growth*, vol. 487, pp. 104–115, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.027.
- [152] Katherine Acord, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," Libre Texts. Accessed: May 14, 2025. [Online]. Available: [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Insulators/Electrochemical\\_Impedance\\_Spectroscopy](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy)
- [153] X. Yin *et al.*, "A novel structure of Ni-(MoS<sub>2</sub>/GO) composite coatings deposited on Ni foam under supergravity field as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline solution," *Electrochim Acta*, vol. 249, pp. 52–63, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.08.010.
- [154] C. Tang, Z. Pu, Q. Liu, A. M. Asiri, Y. Luo, and X. Sun, "Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheets array supported on Ni foam: A novel efficient three-dimensional hydrogen-evolving electrocatalyst in both neutral and basic solutions," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 14, pp. 4727–4732, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.038.
- [155] X. Hu, X. Tian, Y.-W. Lin, and Z. Wang, "Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media," *RSC Adv*, vol. 9, no. 54, pp. 31563–31571, 2019, doi: 10.1039/C9RA07258F.
- [156] Y. Gao, Y. Wu, H. He, and W. Tan, "Potentiostatic electrodeposition of Ni–Se–Cu on nickel foam as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *J Colloid Interface Sci*, vol. 578, pp. 555–564, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.06.041.
- [157] L. Xu, B. Yuan, L. Min, W. Xu, and W. Zhang, "Preparation of NiCo-LDH@NiCoV-LDH interconnected nanosheets as high-performance electrocatalysts for overall water splitting," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 35, pp. 15583–15592, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.062.
- [158] C. Du, M. Shang, J. Mao, and W. Song, "Hierarchical MoP/Ni<sub>2</sub>P heterostructures on nickel foam for efficient water splitting," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 30, pp. 15940–15949, 2017, doi: 10.1039/C7TA03669H.
- [159] Z.-Y. Yu, Y. Duan, M.-R. Gao, C.-C. Lang, Y.-R. Zheng, and S.-H. Yu, "A one-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo<sub>2</sub>C dual catalyst for efficient water splitting," *Chem Sci*, vol. 8, no. 2, pp. 968–973, 2017, doi: 10.1039/C6SC03356C.
- [160] D. Voiry *et al.*, "Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 9635–9638, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b07700.
- [161] C. Batchelor-McAuley, "Defining the onset potential," *Curr Opin Electrochem*, vol. 37, p. 101176, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101176. *onset potential*
- [162] G. de Falco, M. Florent, A. De Rosa, and T. J. Bandosz, "Proposing an unbiased oxygen reduction reaction onset potential determination by using a Savitzky-Golay differentiation procedure," *J Colloid Interface Sci*, vol. 586, pp. 597–600, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.10.127.
- [163] E. Cossar, M. S. E. Houache, Z. Zhang, and E. A. Baranova, "Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 870, p. 114246, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114246.
- [164] W. Zheng, M. Liu, and L. Y. S. Lee, "Best Practices in Using Foam-Type Electrodes for Electrocatalytic Performance Benchmark," *ACS Energy Lett*, vol. 5, no. 10, pp. 3260–3264, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c01958.
- [165] E. Cossar, M. S. E. Houache, Z. Zhang, and E. A. Baranova, "Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 870, p. 114246, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114246.
- [166] L. Wu and J. P. Hofmann, "Comparing the Intrinsic HER Activity of Transition Metal Dichalcogenides: Pitfalls and Suggestions," *ACS Energy Lett*, vol. 6, no. 7, pp. 2619–2625, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.1c00912.
- [167] Y. Zuo *et al.*, "High-performance alkaline water electrolyzers based on Ru-perturbed Cu nanoplatelets cathode," *Nat Commun*, vol. 14, no. 1, p. 4680, Aug. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-40319-5.
- [168] R. Martínez-Hincapié *et al.*, "The determination of the electrochemically active surface area and its effects on the electrocatalytic properties of structured nickel electrodes produced by additive manufacturing," *Electrochim Acta*, vol. 476, p. 143663, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143663
- [169] A. Karmakar and S. Kundu, "A concise perspective on the effect of interpreting the double layer capacitance data over the intrinsic evaluation parameters in oxygen evolution reaction," *Mater Today Energy*, vol. 33, p. 101259, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.mtener.2023.101259.
- [170] Y. Tian *et al.*, "Two-dimensional hetero-nanostructured electrocatalyst of Ni/NiFe-layered double oxide for highly efficient hydrogen evolution reaction in alkaline medium," *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, p. 131827, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.131827.

- [171] A. M. Al-Enizi, S. F. Shaikh, M. Ubaidullah, M. A. Ghanem, and R. S. Mane, "Self-grown one-dimensional nickel sulfo-selenide nanostructured electrocatalysts for water splitting reactions," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 32, pp. 15904–15914, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.045.
- [172] A. Y. Faid, A. O. Barnett, F. Seland, and S. Sunde, "Ni/NiO nanosheets for alkaline hydrogen evolution reaction: In situ electrochemical-Raman study," *Electrochim Acta*, vol. 361, p. 137040, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137040.
- [173] J. Huang *et al.*, "Boosting Hydrogen Transfer during Volmer Reaction at Oxides/Metal Nanocomposites for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution," *ACS Energy Lett*, vol. 4, no. 12, pp. 3002–3010, Dec. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b02359.