

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



Διπλωματική Εργασία της

Μυρτώ Χαριτάκη

AM 2017010153

*«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-ηλεκτροδίων μαγγανίου-νικελίου
(Mn@Ni) για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) σε διατάξεις
αλκαλικής ηλεκτρόλυσης»*

Επιβλέπων καθηγητής

Μιχαήλ Κονσολάκης

Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης

Χανιά, Ιούνιος 2025

Ευχαριστίες

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, υπήρξαν άτομα των οποίων η συμβολή ήταν καθοριστική για την επιτυχή ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον καθηγητή κ. Κονσολάκη Μιχαήλ για την πολύτιμη καθοδήγηση, την υπομονή και τις συμβουλές του. Επίσης επιθυμώ να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Ποιμενίδη Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας καθώς και για τον χρόνο που αφιέρωσε διευκρινίζοντας με υπομονή οποιαδήποτε απορία προέκυψε στην πορεία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου στην οποία είμαι ευγνώμων για την αμέτρητη στήριξη, την ενθάρρυνση αλλά και την κατανόησή τους καθ' όλη τη διάρκεια αυτής μου της προσπάθειας, όχι μόνο για την διπλωματική μου εργασία αλλά από την έναρξη των σπουδών μου έως σήμερα.

Περίληψη

Στη προσπάθεια που πραγματοποιείται με σκοπό την ενεργειακή μετάβαση από ρυπογόνες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας σε πιο καθαρές εναλλακτικές το υδρογόνο αναδεικνύεται ως ένας φορέας ενέργειας με ιδιαίτερες προοπτικές. Μεταξύ των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί μια ελκυστική επιλογή καθώς μέσω αυτής μπορεί να παραχθεί πράσινο υδρογόνο ακόμη και με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ωστόσο προκειμένου να αποτελέσει αυτή η μέθοδος μια ουσιαστικά ανταγωνιστική επιλογή είναι απαραίτητη η έρευνα για την ανάπτυξη πιο οικονομικών και αποδοτικών ηλεκτροκαταλυτών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην σύνθεση νέων νανοδομημένων ηλεκτροδίων μαγγανίου σε αφρό νικελίου (Mn@NF) και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους στην αλκαλική ηλεκτρόλυση και ιδιαίτερα στην ημι-αντίδραση έκλυσης υδρογόνου HER. Στο πρώτο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια ανασκόπηση των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου με ιδιαίτερη έμφαση στην ηλεκτρόλυση του νερού και τις ημι-αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου (HER) και έκλυσης οξυγόνου (OER). Στη συνέχεια αναλύονται οι βασικές θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι της αντίδρασης και αναφέρονται τα υλικά και οι μέθοδοι σύνθεσης των ηλεκτροκαταλυτών. Έπειτα παρουσιάζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που παρέχουν πληροφορίες για τη μικροδομή, τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες και τη σταθερότητα των υλικών. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης των ηλεκτροδίων και μέσω ηλεκτροχημικών τεχνικών καταγράφονται και συγκρίνονται οι ηλεκτροκαταλυτικές τους επιδόσεις. Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης που αναδεικνύουν τη σημασία της αναλογίας Ni/Mn στην ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων με το δείγμα με αναλογία Ni/Mn 1:3 να παρουσιάζει τη καλύτερη συνολικά απόδοση. Συγκεκριμένα εμφάνισε χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίου, τη μεγαλύτερη χωρητικότητα διπλής στιβάδας (CdI) και παρουσίασε τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα στις ημι-αντιδράσεις HER και OER, υποδεικνύοντας αυξημένη ενεργή επιφάνεια και βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά.

Abstract

In the ongoing effort to achieve the energy transition from high-emission energy production technologies to cleaner alternatives, hydrogen emerges as an energy carrier with significant potential. Among the various hydrogen production methods water electrolysis constitutes a particularly attractive option as it enables the generation of green hydrogen even through the use of renewable energy sources. However, in order for this method to become a truly competitive and viable solution, research on the development of more cost-effective and efficient electrocatalysts is imperative.

This thesis focuses on the synthesis of novel nano-structured manganese-nickel foam (Mn@NF) electrodes and the investigation of their performance in alkaline electrolysis with particular emphasis on Hydrogen Evolution Reaction (HER). In the first chapter a review of hydrogen production technologies is presented with a focus on water electrolysis as well as the key individual half-reactions Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER). Subsequently, the fundamental thermodynamic and kinetic parameters of the reaction are analyzed and the materials and synthesis methods of electrocatalysts are discussed. The second chapter presents the electrode synthesis process, followed by the evaluation and comparison of their electrocatalytic performance. In the third and final chapter the study results are reported, highlighting the significance of the Ni/Mn ratio on the electrocatalytic behavior of the electrodes. Among the samples, the one with the Ni/Mn 1:3 ratio exhibited the overall best performance. Specifically, it demonstrated low charge transfer resistance, the highest double layer capacitance (Cdl) and the most favorable overall result in both HER and OER, indicating an increased electrochemically active surface area and enhanced electrocatalytic activity.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	10
Κεφάλαιο 1 ^ο : Θεωρητικό μέρος	11
1.1. Υδρογόνο.....	11
1.2. Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου.....	12
1.2.1. Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο	12
1.2.2. Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα	13
1.2.3. Παραγωγή υδρογόνου με ηλιακή ενέργεια	13
1.2.4. Παραγωγή υδρογόνου από διάσπαση νερού	14
1.2.4.1. Αλκαλική ηλεκτρόλυση (Alkaline Water Electrolysis)	16
1.2.4.2. Ανταλλαγή πρωτονίων μέσω μεμβράνης (Proton Exchange Membrane)	17
1.2.4.3. Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis).....	18
1.3. Θερμοδυναμική προσέγγιση της αντίδρασης	20
1.4. Ηλεκτροχημικές παράμετροι.....	21
1.4.1 Υπερδυναμικό.....	21
1.4.2 Ανάλυση Tafel.....	22
1.5. Ημι-αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου (OER) και υδρογόνου (HER).....	24
1.5.1 HER.....	24
1.5.2 OER.....	26
1.6. Υλικά και τεχνικές σύνθεσης ηλεκτροκαταλυτών.....	27
1.6.1 Υλικά ηλεκτροκαταλυτών	27
1.6.1.1. Κράματα	27
1.6.1.2. Οξείδια μετάλλων	27
1.6.1.3. Υδροξείδια μετάλλων	28
1.6.1.4. Άλλα παράγωγα μετάλλων	28
1.6.1.5. Μεταλλο-οργανικά σύμπλοκα (MOFs).....	28
1.6.1.6. Υβριδικοί ηλεκτρολύτες	28
1.6.1.7. Καταλύτες χωρίς μέταλλα	29
1.6.2 Τεχνικές σύνθεσης.....	29
1.6.2.1 Top-Down Approach.....	30

1.6.2.2	Bottom-Up Approach.....	34
1.8.	Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	38
1.8.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	38
1.8.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	39
1.8.3	Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	40
1.8.4	Κυκλική Βολταμετρία (CV)	41
1.8.5	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS)	42
1.8.6	Χρονοαμπερομετρία ή Χρονοποτενσιομετρία.....	44
1.8.7	Φασματοσκοπία Raman	44
1.9.	Σύστημα τριών ηλεκτροδίων	46
Κεφάλαιο 2 ^ο : Πειραματικό μέρος.....		47
2.1.	Σύνθεση ηλεκτροδίων.....	47
2.2.	Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων	50
Κεφάλαιο 3 ^ο : Συμπεράσματα		59
Βιβλιογραφία.....		60
Παράρτημα Α		67

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1. Κατηγορίες υδρογόνου.

Εικόνα 1.2.1. Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί.

Εικόνα 1.2.2. Διάταξη AWE.

Εικόνα 1.2.3. Διάταξη PEM.

Εικόνα 1.2.4. Διάταξη SOE.

Εικόνα 1.4.1. Τυπικές καμπύλες πόλωσης HER και OER. Το $|j_{10}|$ αντιπροσωπεύει το υπερδυναμικό που απαιτείται για την επίτευξη πυκνότητας ρεύματος 10mA cm^{-2} .

Εικόνα 1.4.2. Καθοδική και ανοδική κλίση Tafel.

Εικόνα 1.5.1. Μηχανισμός ημι-αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (HER).

Εικόνα 1.5.2. Μηχανισμός ημι-αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου (OER).

Εικόνα 1.6.1. Τεχνικές σύνθεσης με προς τα πάνω και προς τα κάτω προσέγγιση.

Εικόνα 1.6.2. Μηχανική άλεση.

Εικόνα 1.6.3. Electrospinning.

Εικόνα 1.6.4. Λιθογραφία.

Εικόνα 1.6.5. Sputtering.

Εικόνα 1.6.6. Εκκένωση τόξου.

Εικόνα 1.6.7. Εκτομή με Laser.

Εικόνα 1.6.8. CVD.

Εικόνα 1.6.9. Υδροθερμική μέθοδος.

Εικόνα 1.6.10. Διαλυτοθερμική μέθοδος.

Εικόνα 1.6.11. Μέθοδος Sol-Gel.

Εικόνα 1.6.12. Μέθοδος μαλακών και σκληρών εκμαγείων.

Εικόνα 1.8.1. Τεχνική SEM.

Εικόνα 1.8.2. Τεχνική TEM.

Εικόνα 1.8.3. Τεχνική XRD.

Εικόνα 1.8.4. i) Γράφημα σήματος δυναμικού- χρόνου στη κυκλική βολταμετρία. ii) Ένας κύκλος σάρωσης.

Εικόνα 1.8.5. Ισοδύναμο κύκλωμα Randles για διάταξη τριών ηλεκτροδίων.

Εικόνα 1.8.6. Διάγραμμα Nyquist του κυκλώματος Randles.

Εικόνα 1.9.1. Ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων.

Εικόνα 2.1.1. SEM εικόνα nickel foam.

Εικόνα 2.1.2. Αντιδραστήρας υδροθερμικής σύνθεσης με επένδυση από Teflon.

Εικόνα 2.1.3. Φιαλίδια που περιέχουν τα ηλεκτρόδια εργασίας.

Εικόνα 2.1.4. Ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων.

Εικόνα 2.2.1. Συγκριτικό διάγραμμα EIS για δυναμικό ηρεμίας και ισοδύναμο κύκλωμα Randles των ηλεκτροδίων.

Εικόνα 2.2.2. Συγκριτική γραφική αναπαράσταση της πυκνότητας έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με τη ταχύτητα σάρωσης (10,20,30,50 και 100 mVs⁻¹) για το προσδιορισμό του παράγοντα Cdl.

Εικόνα 2.2.3. Συγκριτικές α) καμπύλες πόλωσης HER και β) Tafel slopes.

Εικόνα 2.2.4. Συγκριτικές α) καμπύλες πόλωσης OER και β) Tafel slopes.

Εικόνα 2.2.5. Συγκριτικό γράφημα για τις τιμές δυναμικού σε συνάρτηση με το χρόνο για πυκνότητα έντασης ρεύματος 100mA cm⁻² και μεγέθυνση αυτού.

Εικόνα 2.2.6. Σύστημα φασματοσκοπίας Ocean Optics.

Εικόνα 2.2.7. Φάσματα Raman των επτά Ni/Mn ηλεκτροδίων.

Εικόνα A.1. Κυκλικά βολταγραφήματα των ηλεκτροδίων για ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 40 και 50 mVs⁻¹.

Εικόνα A.2. Κυκλικά βολταγραφήματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της Cdl των ηλεκτροδίων για ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 30, 50 και 100 mVs⁻¹.

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 1.1. Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης AWE, PEM και SOEC.

Πίνακας 2.1. R_s και R_{ct} ισοδύναμου κυκλώματος.

Πίνακας 2.2. Τιμές C_{dl} .

Πίνακας 2.3. Τιμές υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10mA cm^{-2} και των κλίσεων Tafel.

Πίνακας 2.4. Τιμές υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10mA cm^{-2} και των κλίσεων Tafel.

Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με τη κλιματική αλλαγή, καθιστούν την εύρεση νέων βιώσιμων και καθαρών πηγών ενέργειας μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του 21^{ου} αιώνα. Αυτή η ανάγκη για ενεργειακή μετάβαση και η διεθνής προσπάθεια επίτευξης καθαρών εκπομπών έως το 2050 (Net Zero Emissions) έχει αναδείξει το πράσινο υδρογόνο ως ένα πολλά υποσχόμενο ενεργειακό φορέα της νέας γενιάς. Μια από τις πιο ελκυστικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η αλκαλική ηλεκτρόλυση η οποία διακρίνεται για την υψηλή ενεργειακή απόδοση και για το μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα της. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αυτής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται και πιο συγκεκριμένα από την επιφάνεια και την νανοδομή τους. Για το λόγο αυτό από την επιστημονική κοινότητα δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη τροποποίηση και βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων ώστε να αυξηθεί η ενεργή επιφάνειά τους και να βελτιωθεί η απόδοση τους στις αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου.

Σήμερα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τα ηλεκτρόδια αυτά περιλαμβάνουν κυρίως ευγενή μέταλλα όπως η πλατίνα (Pt) λόγω της σταθερότητας και των εξαιρετικών καταλυτικών τους ιδιοτήτων. Ωστόσο η περιορισμένη διαθεσιμότητα τους και το υψηλό τους κόστος έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση πιο οικονομικών και βιώσιμων εναλλακτικών υλικών που θα προσφέρουν παρόμοια απόδοση.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία θα παρουσιαστεί αρχικά το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου HER και την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου OER. Παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ηλεκτροκαταλυτών, οι τεχνικές σύνθεσης αυτών καθώς και οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού. Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης των ηλεκτροδίων με διαφορετικές περιεκτικότητες $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ πάνω σε αφρό νικελίου μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Έπειτα αξιολογείται η καταλυτική τους συμπεριφορά σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων και αλκαλικό περιβάλλον, με στόχο την διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας Ni/Mn στην ηλεκτροκαταλυτική απόδοση.

Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό μέρος

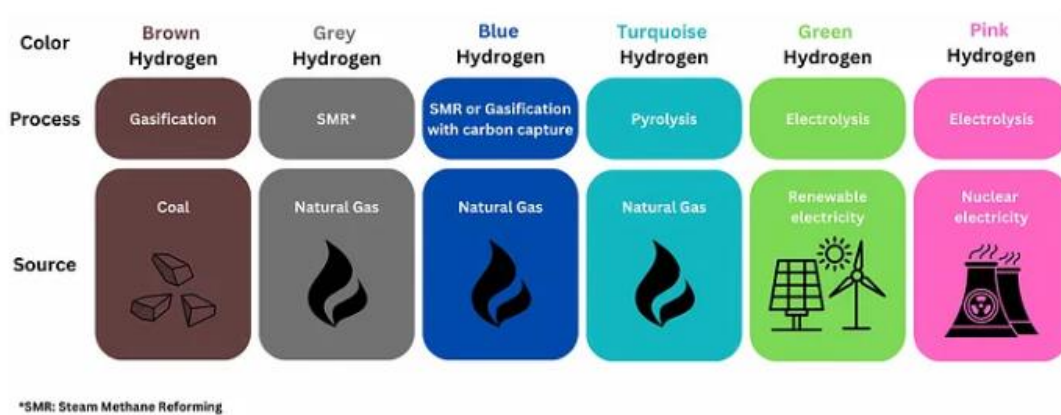
1.1. Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 1 και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο γεγονός που το κάνει το πιο ελαφρύ στοιχείο του με μοριακό βάρος 2.016. Αποτελεί τη πιο άφθονη χημική ουσία στο σύμπαν, όμως στο μεγαλύτερο ποσοστό του δεν βρίσκεται ελεύθερο λόγω της ελαφρότητας του αλλά σε χημικές ενώσεις με άλλα άτομα. Υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος δεν έχει χρώμα, οσμή και γεύση ενώ είναι ακίνδυνο για τον οργανισμό καθώς δεν είναι τοξικό. Ωστόσο είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο για αυτό και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη διαχείριση του[1].

Από τον 19^ο αιώνα μελετάται η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμη ύλη. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο καθώς κατά τη διάρκεια της καύσης του παράγεται μόνο νερό. Επιπλέον είναι ένα καύσιμο με εύρος χρήσεων αφού μπορεί να παραχθεί με τη χρήση ανανεώσιμων και μη πηγών ενέργειας. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω τεχνητών διεργασιών ταξινομείται σε κατηγορίες οι οποίες διακρίνονται με διαφορετικά χρώματα ανάλογα τη ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της παραγωγής του. Οι κατηγορίες καθορίζονται με βάση τόσο τη πηγή πρώτης ύλης όσο και με τη μέθοδο παραγωγής όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.1. Συγκεκριμένα[2]:

- **Μπλε υδρογόνο:** Το μπλε υδρογόνο παράγεται κυρίως από φυσικό αέριο μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται αναμόρφωση με ατμό. Παράγεται υδρογόνο, όμως παράγεται και διοξείδιο του άνθρακα μέρος του οποίου αποθηκεύεται για να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή συνθετικών καυσίμων μέσω του συστήματος δέσμευσης άνθρακα.
- **Γκρι υδρογόνο:** Το γκρι υδρογόνο παράγεται από φυσικό αέριο ή μεθάνιο με την ίδια διαδικασία όπως το μπλε υδρογόνο χωρίς όμως να αποθηκεύεται σε αυτή τη περίπτωση μέρος του διοξειδίου του άνθρακα.
- **Μαύρο και καφέ υδρογόνο:** Όσο αφορά το φάσμα της παραγωγής υδρογόνου αυτή η περίπτωση αποτελεί τη πιο επιβλαβή προς το περιβάλλον. Για τη παραγωγή τους χρησιμοποιείται άνθρακας ή λιγνίτης.
- **Ροζ υδρογόνο:** Το ροζ υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης που τροφοδοτείται από πυρηνική ενέργεια. Σε αυτή τη περίπτωση θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν οι υψηλές θερμοκρασίες από τους πυρηνικούς αντιδραστήρες για άλλες διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου παράγοντας ατμό για πιο αποδοτική ηλεκτρόλυση ή μέσω αναμόρφωσης φυσικού αερίου ή μεθανίου.

- **Τυρκουάζ υδρογόνο:** Παράγεται με πυρόλυση, δηλαδή με διάσπαση του μεθανίου σε στερεό άνθρακα και υδρογόνο. Ο άνθρακας που παράγεται είτε θάβεται είτε χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διαδικασίες όπως η παραγωγή χάλυβα ή η κατασκευή μπαταριών οπότε επιτυγχάνονται χαμηλές εκπομπές ρύπων.
- **Κίτρινο υδρογόνο:** Το κίτρινο υδρογόνο είναι μια σχετικά καινούργια κατηγορία η οποία αναφέρεται στο υδρογόνο που παράγεται από ηλεκτρόλυση με χρήση ηλιακής ενέργειας.
- **Πράσινο υδρογόνο:** Παράγεται με τη χρήση καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ηλιακή ή αιολική ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού.



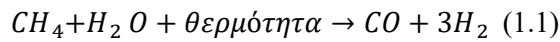
Εικόνα 1.1. Κατηγορίες υδρογόνου[2].

1.2. Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

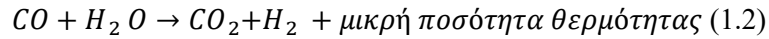
Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου σήμερα είναι τέσσερις. Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, από βιομάζα, με ηλιακή ενέργεια και από διάσπαση νερού. Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος η τεχνική της διάσπασης νερού η οποία θα αναλυθεί περισσότερο στη συνέχεια. Θα παρουσιαστούν επιγραμματικά κάποια παραδείγματα των υπόλοιπων τεχνικών.

1.2.1. Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο αποτελεί μια ιδανική πρώτη ύλη από οικονομική άποψη για τη παραγωγή υδρογόνου. Η πιο συνηθισμένη και λιγότερο δαπανηρή διεργασία είναι η αναμόρφωση του μεθανίου (SMR- Steam Reforming, το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) με ατμό. Η SMR περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα). Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 700°C-1000°C και σε πίεση από 3 bar έως 15 bar παρουσία κάποιου καταλύτη[3], [4], [5].



Στη δεύτερη φάση της διεργασίας το μονοξείδιο άνθρακα και ο ατμός παρουσία καταλύτη παράγουν διοξείδιο του άνθρακα και επιπλέον υδρογόνο.



Για τη διεργασία αυτή υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν και άλλα καύσιμα όπως αιθανόλη, προπάνιο ακόμη και βενζίνη. Σήμερα το 95% του παραγόμενου υδρογόνου παράγεται με τη συγκεκριμένη διεργασία σύμφωνα με τις εξισώσεις (1.1) και (1.2)[3].

1.2.2. Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί υδρογόνο χωρίς να απαιτούνται σημαντικές τεχνολογικές προκλήσεις και μεταβολές. Οι διεργασίες για τη παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα παρουσιάζονται παρακάτω[4], [5], [6], [7]:

- Άμεσοι μέθοδοι παραγωγής (πχ. Αεριοποίηση, πυρόλυση όμοια με αυτή στη περίπτωση του άνθρακα)
- Έμμεσοι τρόποι παραγωγής μέσω της αναμόρφωσης των παραγόμενων βιο-καυσίμων (πχ. Βιο-αέριο, βιο-έλαιο)
- Διεργασίες μεταβολισμού για τη διάσπαση του νερού μέσω της φωτοσύνθεσης ή για τη διεξαγωγή της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου με χρήση φωτο-βιολογικών οργανισμών.

1.2.3. Παραγωγή υδρογόνου με ηλιακή ενέργεια

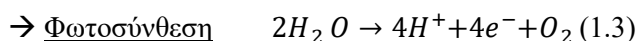
Το φως στις συγκεκριμένες διεργασίες χρησιμοποιείται σαν ενισχυτής ή πηγή ενέργειας που καθιστά εφικτή την εκτέλεση χημικών διεργασιών όπως η διάσπαση του νερού[5], [7].

1. Φωτο-ηλεκτρόλυση

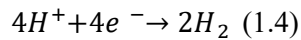
Σε αυτή τη διαδικασία η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας γίνεται μέσω ημιαγωγών που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση του νερού.

2. Φωτο-βιολογική

Η διεργασία αυτή βασίζεται σε δυο βήματα:



→ Παραγωγή υδρογόνου που καταλύεται από υδρογονάσες (πχ. Από πράσινη άλγη & κυανοβακτήρια). Σε αναερόβιες συνθήκες η πράσινη άλγη παράγει ένα ένζυμο την υδρογενάση. Η υδρογενάση μέσω της βιο-φωτόλυσης παράγει υδρογόνο από το νερό.



1.2.4. Παραγωγή υδρογόνου από διάσπαση νερού

Η ανακάλυψη της ηλεκτρόλυσης του νερού πραγματοποιήθηκε πάνω από 200 χρόνια πριν. Η εξέλιξή της κατατάσσεται σε τρία βασικά στάδια, την ανακάλυψη του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης του νερού, την ραγδαία ανάπτυξη της ηλεκτρόλυσης του νερού στη βιομηχανία και την πρόσφατη αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην ηλεκτρόλυση νερού με σκοπό τη παραγωγή καθαρού υδρογόνου[8].

Στο πρώτο στάδιο μετά την ανακάλυψη του ηλεκτρισμού παρατηρήθηκε το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αναγνωρίστηκαν τα αέρια που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση ως οξυγόνο και υδρογόνο από τους Nicholson & Carlisle το 1800 και στη συνέχεια αναγνωρίστηκαν και οι πιθανές εφαρμογές τους. Με την ανάπτυξη του νόμου Faraday το 1830 καθιερώθηκε η ποσοτική σχέση μεταξύ της καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και της παραγόμενης ποσότητας αερίων, η οποία καθόρισε επιστημονικά την έννοια της ηλεκτρόλυσης του νερού[8].

Στο δεύτερο στάδιο βρίσκεται η «χρυσή» εποχή για τη τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης νερού στη βιομηχανία με την εμπορική εφαρμογή διαφόρων μεμβρανών, καταλυτών και συσκευών. Η πρώτη εμπορική μεμβράνη είναι ο αμίαντος όπου χρησιμοποιήθηκε από το 1890 έως ότου αντικαταστάθηκε από άλλα υλικά αφού κρίθηκε επιβλαβής για την υγεία. Η πρώτη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού τέθηκε σε λειτουργία το 1939 η οποία είχε τη δυνατότητα να παράγει υδρογόνο με χωρητικότητα 10.000 Nm³ H₂/h. Έπειτα το 1948 κατασκευάστηκε ο πρώτος βιομηχανικός ηλεκτρολύτης υψηλής πίεσης (electrolyzer) από τους Zdansky & Lonza. Το 1966 από την General Electric αναπτύχθηκε για πρώτη φορά η ηλεκτρόλυση νερού με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) που βασίζεται σε πολυμερή ηλεκτρολύτη (Nafion Membrane) γνωστή και ως ηλεκτρόλυση νερού με στερεό πολυμερές με σκοπό να καλυφθεί η ζήτηση ενέργειας σε διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές, ενώ η υψηλής πίεσης αλκαλική ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε στρατιωτικά υποβρύχια (3,5 bar). Η ανάπτυξη της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης έγινε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα λόγω της αυξημένης ανάγκης για παραγωγή λιπασμάτων αμμωνίας για την οποία κατασκευάστηκαν εγκαταστάσεις μεγάλων MW παγκοσμίως[8].

Στο τρίτο στάδιο με τη ταχεία ανάπτυξη της τεχνολογίας υπάρχει πλέον η δυνατότητα δημιουργίας υβριδικών συστημάτων που συνδυάζουν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και συστήματα ηλεκτρόλυσης για τη παραγωγή και αποθήκευση υδρογόνου. Η υλοποίηση των

συστημάτων αυτών συμβάλει στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος και στη προώθηση της βιωσιμότητας[8].

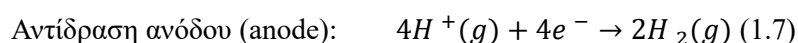
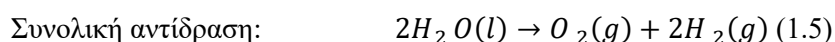
Το 2024 σύμφωνα με τα δεδομένα που παρατίθενται στην αναφορά της Διεθνούς Υπηρεσίας Ενέργειας (IEA) η παραγωγή υδρογόνου χαμηλών εκπομπών ήταν λιγότερη από 1 Mt ενώ η συνολική παγκόσμια ζήτηση υδρογόνου έφτασε τα 97 Mt. Συμπεραίνεται δηλαδή ότι το ποσοστό του υδρογόνου που παράγεται από ηλεκτρόλυση είναι πολύ μικρό, λιγότερο από το 1% της συνολικής παραγωγής υδρογόνου με την πλειονότητα του να παράγεται από ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο παρατηρείται αυξημένο ενδιαφέρον και επενδυτική δραστηριότητα για την ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών όπως η ηλεκτρόλυση και η παγκόσμια δυναμικότητα των ηλεκτρολυτών αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια[3].

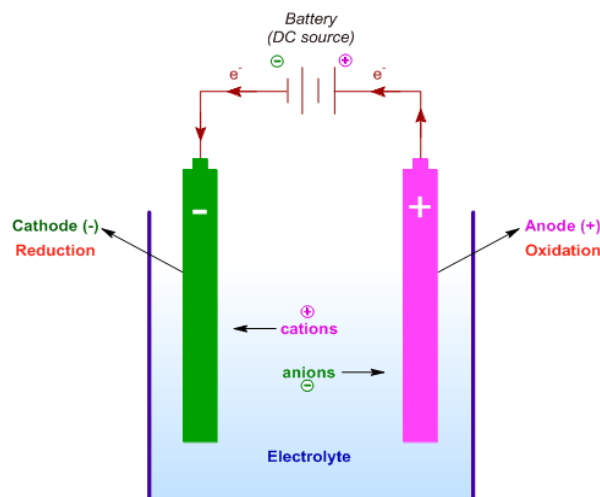
Η ηλεκτρόλυση του νερού χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τη θερμοκρασία λειτουργίας, παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα, το κόστος και τη καταλληλότητα κάθε τεχνολογίας σε διάφορες εφαρμογές. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

1. Αλκαλική ηλεκτρόλυση (AWE, Alkaline Water Electrolysis)
2. Ανταλλαγή πρωτονίων μέσω μεμβράνης (PEM, Proton Exchange Membrane)
3. Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOE, Solid Oxide Electrolysis)

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης χρειάζονται πάντα τέσσερα βασικά στοιχεία. Ένα ηλεκτρόδιο ανόδου, ένα ηλεκτρόδιο καθόδου, ένας ηλεκτρολύτης για τη μεταφορά των ιόντων και μια εξωτερική ηλεκτρική πηγή σταθερής ηλεκτρικής τάσης (Εικόνα 1.2.1.). Στην ηλεκτρόλυση νερού γίνεται κυκλοφορία ρεύματος μέσα από το νερό μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων για διαχωρισμό του μορίου του σε μοριακό υδρογόνο και μοριακό οξυγόνο. Στη κάθοδο του ηλεκτρικού κελιού παράγεται με την οξείδωση του νερού μοριακό οξυγόνο και θετικά ιόντα υδρογόνου (H^+). Στη συνέχεια τα πρωτόνια υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και κατευθύνονται προς τη κάθοδο στην οποία ανάγονται και δημιουργούν το μοριακό υδρογόνο (H_2).

Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί[4]:





Εικόνα 1.2.1. Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί[9].

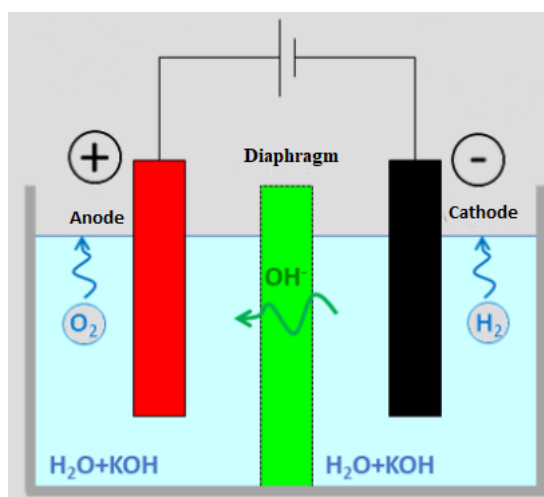
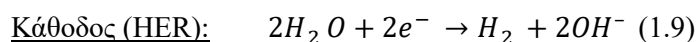
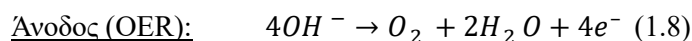
1.2.4.1. Αλκαλική ηλεκτρόλυση (Alkaline Water Electrolysis)

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση αποτελεί τη πιο διαδεδομένη μέθοδο ηλεκτρόλυσης μεταξύ των τριών αφού βρίσκεται στη πιο ώριμη φάση. Βρίσκεται για αρκετά χρόνια σε λειτουργία και κατέχει κυρίαρχο ρόλο στη παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου. Στη διάταξη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα καυστικό υδατικό διάλυμα 20%-30% KOH για τη μεταφορά ιόντων υδροξυλίου. Πραγματοποιείται ανάλογα το σύστημα σε θερμοκρασίες από 60°C-80°C, λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ($i < 0.4 \text{ A cm}^{-2}$) και είναι η καταλληλότερη μέθοδος για σταθερές εφαρμογές που υλοποιούνται σε πίεση έως 25 bar. Η καθαρότητα των αερίων χωρίς την ύπαρξη βοηθητικού εξοπλισμού καθαρισμού συνήθως αντιστοιχεί στο 99.2% για το οξυγόνο και 99.8% για το υδρογόνο[4], [10], [11].

Κάποιες από τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις αλκαλικής ηλεκτρόλυσης παγκοσμίως βρίσκονται στη Κίνα με ισχύ που ξεπερνά τα 100MW. Τέτοιες εγκαταστάσεις κατασκευάζονται από εταιρίες μεγάλης κλίμακας όπως για παράδειγμα η Baofeng Energy με την εγκατάσταση στη Ningxia η οποία έχει ισχύ 150 MW και υποστηρίζεται από ηλιακή ενέργεια 200MW[12].

Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια που λειτουργούν σε ένα υγρό διάλυμα αλκαλικού ηλεκτρολύτη υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή του νατρίου (NaOH). Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.2.2. τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται τεχνικά από ένα διάφραγμα, ο ρόλος του οποίου είναι η αποφυγή ανάμειξης των παραγόμενων αερίων και η μεταφορά των ιόντων υδροξειδίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Το διάφραγμα πρέπει να είναι διαπερατό σε ιόντα υδροξειδίου και στα μόρια του νερού ενώ απαιτείται να διαθέτει υψηλή χημική και φυσική σταθερότητα καθώς και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα[10].

Στη κάθοδο πραγματοποιείται η ημι-αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER, Hydrogen Evolution Reaction) και στην άνοδο η ημι-αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER, Oxygen Evolution Reaction). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στη κάθοδο δίνονται από τις:



Εικόνα 1.2.2. Διάταξη AWE[13].

1.2.4.2. Ανταλλαγή πρωτονίων μέσω μεμβράνης (Proton Exchange Membrane)

Η ηλεκτρόλυση με ανταλλαγή πρωτονίων μέσω μεμβράνης θεωρείται μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.3, μια διάταξη PEM αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι μια σταθερή πολυμερής μεμβράνη με όξινη φύση (πχ. μεμβράνη NAFION) σε αντίθεση με το αλκαλικό διάλυμα που συναντάμε στην AWE. Το σύστημα της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου αποτελούν μια ενιαία μονάδα γνωστή ως συγκρότημα ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA, Membrane Electrode Assembly)[10], [14].

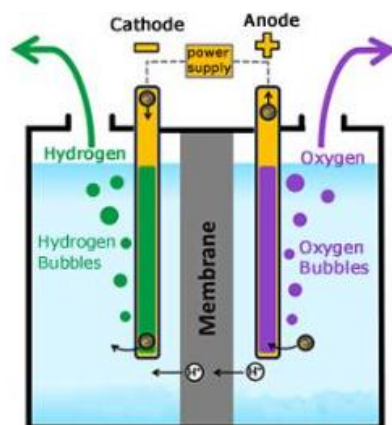
Με την εφαρμογή σταθερής τάσης στα ηλεκτρόδια δημιουργείται εσωτερικό δυναμικό το οποίο οδηγεί τα πρωτόνια υδρογόνου να ρέουν μέσω της μεμβράνης από τη διεπιφάνεια ανόδου στη διεπιφάνεια καθόδου. Για την ημι-αντίδραση καθόδου HER, από τη πηγή συνεχούς ρεύματος στη κάθοδο αναπτύσσεται μια αντίθετη ροή ηλεκτρονίων, αυτά τα ηλεκτρόνια τελικά ενώνονται με τα πρωτόνια υδρογόνου και παράγεται υδρογόνο. Για την ημι-αντίδραση ανόδου OER, από την άνοδο το νερό τροφοδοσίας οξειδώνεται σε ιόντα υδρογόνου, σε οξυγόνο και σε ηλεκτρόνια τα οποία ρέουν μέσω της ανόδου προς τη πηγή συνεχούς ρεύματος και μέσω της μεμβράνης τα ιόντα υδρογόνου μεταφέρονται στη κάθοδο. Οι δυο ημι-αντιδράσεις HER και OER που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:

Κάθοδος (cathode): $2H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (1.10)

Άνοδος (anode): $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (1.11)

Με την εισαγωγή της στερεάς μεμβράνης, λόγω του μειωμένου πάχους του ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση και εξαιλείφεται η χρήση των διαβρωτικών υγρών ηλεκτρολυτών. Επιπλέον σε αυτή τη περίπτωση η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητη από τις συνθήκες λειτουργίας, γεγονός που περιορίζει την ανάγκη για συχνή συντήρηση των διατάξεων αυτών ειδικά σε σύγκριση με τις διατάξεις αλκαλικής ηλεκτρόλυσης [10], [14].

Όμως πέρα από τα παραπάνω πλεονεκτήματα της διάταξης, εξακολουθεί να αποτελεί μια ιδιαίτερα ακριβή τεχνολογία αφού λόγω της όξινης φύσης των ηλεκτρολυτών και των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας της (50°C-84°C) απαιτείται η χρήση ευγενών μετάλλων όπως πλατίνα (Pt).



Εικόνα 1.2.3. Διάταξη PEM[15].

1.2.4.3. Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis)

Η διάταξη της ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 1.2.4. αποτελεί τη πιο πρόσφατη τεχνολογία που αναπτύχθηκε και συνεχίζει να εξελίσσεται. Πρόκειται για τη διάταξη που θεωρητικά έχει τη υψηλότερη απόδοση. Το χαρακτηριστικό που τη διαφοροποιεί από τις άλλες είναι κυρίως η δυνατότητα εφαρμογής της σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονται από 500°C-1000°C.

Κατά τη λειτουργία της διάταξης ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου οι υδρατμοί που τροφοδοτούνται στη κάθοδο με κατανάλωση ηλεκτρονίων ανάγονται σε υδρογόνο και ιόντα οξυγόνου. Τα ιόντα οξυγόνου που παράγονται στη πλευρά της καθόδου μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη μεταφέρονται στη πλευρά της ανόδου όπου οξειδώνονται και παράγεται καθαρό οξυγόνο. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται φαίνονται παρακάτω:

Κάθοδος (cathode): $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$ (1.12)

Άνοδος (anode): $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ (1.13)

Στη διάταξη αυτή ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένος από πυκνό κεραμικό στρώμα υλικών όπως το ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύττρια (YSZ). Τα ηλεκτρόδια διαθέτουν πορώδη δομή, το ηλεκτρόδιο της ανόδου συνήθως κατασκευάζεται από λανθάνιο (LSM) με πρόσμιξη στροντίου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου από κεραμικό ζirkονίας σταθεροποιημένο με νικέλιο/ύττρια (Ni/YSZ).



Εικόνα 1.2.4. Διάταξη SOE[22].

Οι ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και όλα τα επιμέρους στοιχεία της διάταξης βρίσκονται σε στερεά μορφή. Το γεγονός αυτό προσδίδει σημαντική ευελιξία στο σχεδιασμό επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία διατάξεων με ποικιλία γεωμετριών όπως σωληνοειδές σχήμα ή επίπεδη δομή[10], [17].

Συγκριτικά λοιπόν για βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας προτιμάται η διάταξη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης σε μεγάλες συστοιχίες κελιών, ενώ οι PEM βρίσκονται συνήθως σε μεμονωμένες μονάδες συνδεδεμένες παράλληλα ή σε σειρά. Η διάταξη SOEC λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στην οποία λειτουργεί είναι η πιο αποδοτική και απαιτεί τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας για τη παραγωγή της ίδιας ποσότητας υδρογόνου και από τις τρεις. Η διάταξη AWE αποτελεί από άποψη κόστους την πιο οικονομική επιλογή αφού πρόκειται για μια ώριμη τεχνολογία με πιο φθηνά υλικά και λιγότερο περίπλοκο εξοπλισμό. Τα ειδικά υλικά που χρειάζονται για τις πολυμερείς μεμβράνες και τους καταλύτες της PEM αυξάνουν το κόστος κατασκευής και συντήρησής της. Η διάταξη SOEC αποτελεί την ακριβότερη από τις τρεις λόγω του κόστους των ανθεκτικών υλικών και της συντήρησης. Η AWE διαθέτει τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, ακολουθεί η τεχνολογία PEM κυρίως λόγω της σταδιακής φθοράς των πολυμερικών μεμβρανών και καταλυτών, για τη SOEC δεν υπάρχουν

επαρκή στοιχεία για τη διάρκεια ζωής ωστόσο είναι πιθανό η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας να προκαλεί φθορά των υλικών με αποτέλεσμα την ανάγκη συχνής συντήρησης. Παρακάτω φαίνεται η σύγκριση των τριών αυτών τεχνολογιών στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης AWE, PEM και SOEC[4], [5], [10], [17].

Μεγέθη σύγκρισης	AWE	PEM	SOEC
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	60-80	50-84	650-1000
Πίεση λειτουργίας (MPa)	<3	<3	<3
Πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος ($A\ cm^{-2}$)	0.2-0.5	0.6-2.2	0.3-2.0
Ελάχιστη τάση κελιού (V)	1.8-2.4	1.8-2.2	0.7-1.5
Απόδοση τάσης (%)	62-82	67-82	81-86
Κατανάλωση ενέργειας ($KWh\ Nm^{-3}$)	4.3-4.8	4.4-5	2.5-3.5
Χρόνος ζωής συστήματος (years)	20-30	10-20	-
Κόστος ($\text{€}\ kW^{-1}$)	620-1170	1090-1650	>1560

1.3. Θερμοδυναμική προσέγγιση της αντίδρασης

Η αντίδραση της διάσπασης του μορίου του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο δεν ευνοείται θερμοδυναμικά καθώς υπό φυσιολογικές συνθήκες δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα. Για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται να εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, αυτό το ζητούμενο δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ισορροπίας ή equilibrium potential, συμβολίζεται με E_{cell}^e και δίνεται από το τύπο[4], [18]:

$$E_{cell}^e = E_{anode}^0 - E_{cathode}^0 \quad (1.14)$$

Η αντίδραση της διάσπασης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C και υπό ατμοσφαιρική πίεση, η μεταβολή ενθαλπίας κελιού που απαιτείται για ένα μόριο υδρογόνου είναι $\Delta H_{cell}=286\ kJ\ mol^{-1}$. Επιπλέον η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι $\Delta G=238\ kJ\ mol^{-1}$ (Δίνεται από τη σχέση $\Delta G=nFE_{cell}^e$, όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την αντίδραση και F η σταθερά Faraday) για ένα μόριο υδρογόνου. Λόγω της μετατροπής του νερού από υγρή σε αέρια φάση κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζεται η παραπάνω ενεργειακή διαφορά, η οποία προκαλεί και την αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C και ατμοσφαιρική πίεση το δυναμικό ισορροπίας παίρνει τη τιμή $E_{cell}^e = -1.23V (-\Delta G_{cell}/nF)$, σε αυτή τη διαφορά δυναμικού η αντίδραση διάσπασης του νερού θεωρείται ενδόθερμη αντίδραση. Σε ένα θερμοδυναμικά μονωμένο σύστημα η αύξηση αυτή της εντροπίας δεν μπορεί να επιτευχθεί απορροφώντας θερμότητα από το περιβάλλον, η ενέργεια οφείλει να

παραχθεί από μια ηλεκτρική πηγή άρα απαιτείται και μεγαλύτερο δυναμικό από 1.23V. Η ελάχιστη τάση που απαιτείται για την αντίδραση χωρίς παραγωγή ή απορρόφηση θερμότητας σε μια καθορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται θερμική ουδέτερη τάση (thermoneutral voltage) και συμβολίζεται με E_{th} , υπολογίζεται από τη σχέση[4], [18]:

$$E_{th} = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (1.15)$$

Σε θερμοκρασία 25°C και ατμοσφαιρική πίεση έχει τιμή $E_{th}=1.48V$. Η χαμηλότερη διαφορά δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό κελί ώστε αυτό να λειτουργεί υπό αδιαβατικές συνθήκες (δεν υπάρχει μεταφορά θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του) είναι η E_{th} , παρόλο που το θεωρητικό δυναμικό λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης είναι το E_{cell}^e . Η ηλεκτρόλυση για τιμές μεγαλύτερες της E_{th} μετατρέπεται σε εξώθερμη αντίδραση και παράγεται θερμότητα[4], [18].

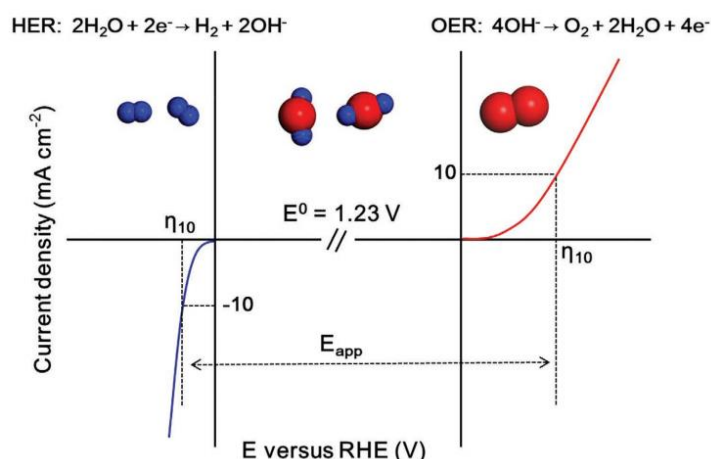
1.4. Ηλεκτροχημικές παράμετροι

1.4.1 Υπερδυναμικό

Υπερδυναμικό ονομάζεται η διαφορά της απαιτούμενης ηλεκτρικής τάσης ενός ηλεκτρολυτικού κελιού μείον της θεωρητικής E_{cell}^e , συμβολίζεται με η και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\eta = E_{cell} - E_{cell}^e \quad (1.16)$$

Το υπερδυναμικό επηρεάζει τη κατανάλωση ενέργειας κατά την αντίδραση. Μεγαλύτερη τιμή υπερδυναμικού συνεπάγεται αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας γεγονός που οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητας μετατροπής[4]. Ένας πολύ σημαντικός δείκτης για την αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηριότητας που θα αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι το υπερδυναμικό για πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm² και συμβολίζεται με η_{10} .



Εικόνα 1.4.1. Τυπικές καμπύλες πόλωσης HER και OER. Το η_{10} αντιπροσωπεύει το υπερδυναμικό που απαιτείται για την επίτευξη πυκνότητας ρεύματος 10 mA cm^{-2} [5].

Το συνολικό υπερδυναμικό προκύπτει από το άθροισμα τριών κατηγοριών υπερδυναμικών [4], [18]:

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad (1.17)$$

Όπου:

- **Υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων (η_o)**: Το υπερδυναμικό που εξαρτάται από τις ωμικές αντιστάσεις των υλικών που αποτελούν το ηλεκτρολυτικό κελί. Πρόκειται δηλαδή για τις αντιστάσεις των ηλεκτροδίων, του εκάστοτε ηλεκτρολύτη, της διαχωριστικής μεμβράνης, των καλωδίων σύνδεσης και την αντίσταση που προκαλείται από τις φυσαλίδες που παράγονται κατά την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου και επικαλύπτουν μέρος του ηλεκτροδίου (φαινόμενο γνωστό και ως bubble effect).
- **Υπερδυναμικό ενεργοποίησης (η_a)**: Η επιπλέον ηλεκτρική τάση, πέραν του δυναμικού ισορροπίας που χρειάζεται ώστε να υπερκεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του κελιού και να παραχθεί συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος.
- **Υπερδυναμικό συγκεντρώσεων (η_c)**: Αποτελεί αποτέλεσμα της αργής κίνησης του αποπολωτή προς το ηλεκτρόδιο και παρατηρείται όταν η μαζική μεταφορά δεν μπορεί να ακολουθήσει το ρυθμό της αντίδρασης.

1.4.2 Ανάλυση Tafel

Για να πραγματοποιηθεί σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηρότητας και να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της αντίδρασης των ηλεκτροκαταλυτών συνήθως χρησιμοποιείται η ανάλυση Tafel. Με τη μέθοδο αυτή αναλύεται η ευαισθησία της απόκρισης του ηλεκτρικού

ρεύματος στο εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η ανάλυση Tafel οδηγεί σε δυο σημαντικές παραμέτρους για τη σύγκριση ηλεκτρολυτών στην ηλεκτροχημεία, την κλίση Tafel (1.19) και την πυκνότητα έντασης ρεύματος ανταλλαγής.

Ακολουθεί η εξίσωση Tafel (1.18) με την οποία εκφράζεται η σχέση του ρυθμού της αντίδρασης με τη πυκνότητα έντασης ρεύματος και το υπερδυναμικό [4], [8], [18], [19].

$$|\eta| = a + b \log |j| \quad (1.18)$$

Όπου:

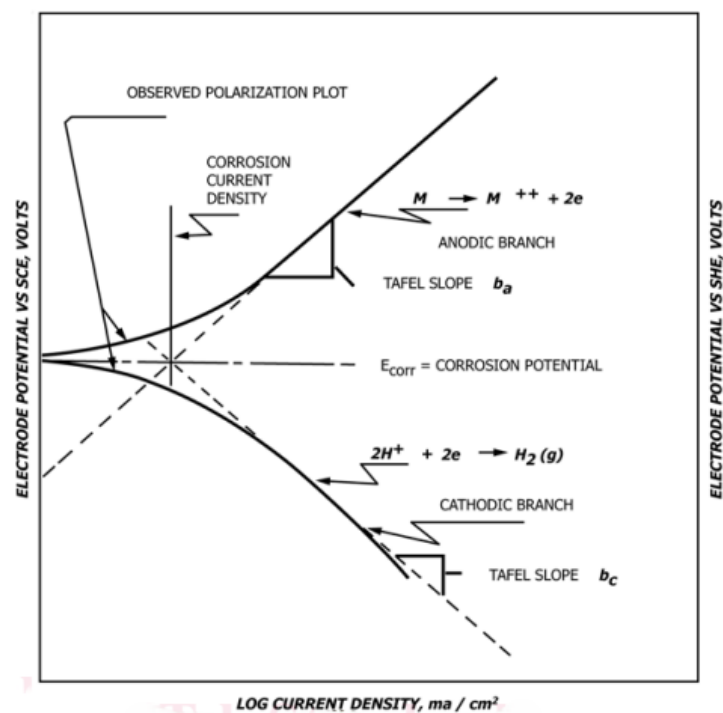
- η : υπερδυναμικό
- j : πυκνότητα ρεύματος
- b : η **κλίση Tafel**, δίνεται από τη σχέση $b = \frac{-2.3RT}{aF}$ (1.19). Όπου F η σταθερά Faraday, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και a ο συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων.
- a : το σημείο τομής με τον άξονα, δίνεται από τη σχέση $a = -b \log (j_o)$ (1.20). Όπου b η κλίση Tafel και j_o η πυκνότητα έντασης ρεύματος ανταλλαγής όταν το ηλεκτρολυτικό κελί βρίσκεται σε ισορροπία και δεν υπάρχουν περιορισμοί λόγω μεταφορών μάζας.

Μέσω της εξίσωσης Tafel υπολογίζεται το υπερδυναμικό για τις δυο ημι-αντιδράσεις στην κάθοδο (HER) και την άνοδο (OER) αντίστοιχα ως εξής:

$$\eta_{cathode} = 2.3 \frac{RT}{aF} \log \frac{i}{i_o} \quad (1.21)$$

$$\eta_{anode} = 2.3 \frac{RT}{(1-a)F} \log \frac{i}{i_o} \quad (1.22)$$

Ένας ιδιαίτερα δραστήσιος ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει μικρή κλίση Tafel και υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Στην Εικόνα 1.4.2. απεικονίζονται χαρακτηριστικά οι ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των κλίσεων Tafel.

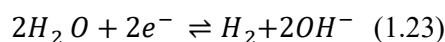


Εικόνα 1.4.2. Καθοδική και ανοδική κλίση Tafel[20].

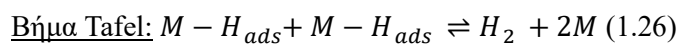
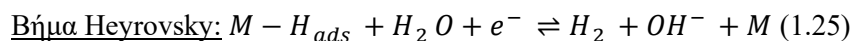
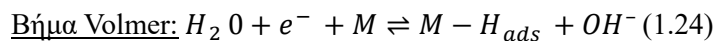
1.5. Ημι-αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου (OER) και υδρογόνου (HER)

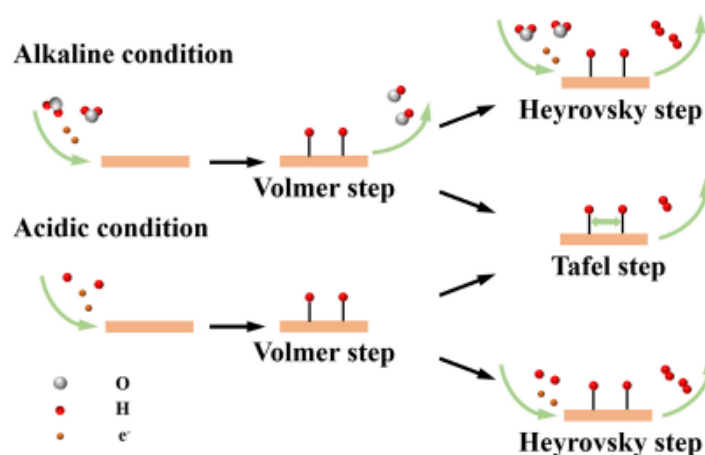
1.5.1 HER

Η ημι-αντίδραση έκλυσης υδρογόνου στην αλκαλική ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται στη κάθοδο και περιλαμβάνει τη μετατροπή του μορίου του νερού (H_2O) σε αέριο υδρογόνο (H_2). Η συνολική αντίδραση της HER είναι:



Ο μηχανισμός της αντίδρασης που φαίνεται και στην Εικόνα 1.5.1. αποτελείται από τρία βήματα. Το βήμα Volmer (1.24) που ακολουθείται από το βήμα Heyrovsky (1.25) ή το βήμα Tafel (1.26).





Εικόνα 1.5.1. Μηχανισμός ημι-αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (HER)[21].

Στο πρώτο βήμα, το βήμα Volmer το μόριο του νερού προσροφάται στη καταλυτική επιφάνεια της καθόδου, διασπάται και σχηματίζονται προσροφημένα άτομα υδρογόνου (H_{ads}). Στη συνέχεια ακολουθεί είτε το βήμα Heyrovsky όπου μέσω ηλεκτροχημικής εκρόφησης ένα δεύτερο μόριο νερού αντιδρά με το προσροφημένο άτομο υδρογόνου (H_{ads}) και ένα ηλεκτρόνιο απελευθερώνοντας ένα μόριο υδρογόνου (H_2) και ένα ιόν (OH^-), είτε ακολουθεί το βήμα Tafel όπου με χημική εκρόφηση δυο προσροφημένα άτομα υδρογόνου (H_{ads}) στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζουν ένα μόριο υδρογόνου (H_2)[4], [21], [22], [23].

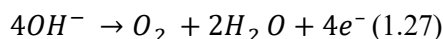
Συνήθως στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι για χαμηλές τιμές υπερδυναμικού ο μηχανισμός της HER αποτελείται από το βήμα Volmer το οποίο ακολουθείται παράλληλα από το βήμα Heyrovsky και το βήμα Tafel, ενώ για υψηλές τιμές δυναμικού το βήμα Tafel είναι αμελητέο άρα ο μηχανισμός αποτελείται μόνο από τα βήματα Volmer-Heyrovsky. Γενικότερα μέταλλα όπως η πλατίνα (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρουθίνιο (Ru) ακολουθούν τον μηχανισμό Volmer-Tafel όπου η κλίση Tafel υπολογίζεται σε 30 mV/dec.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη HER είναι οι εξής:

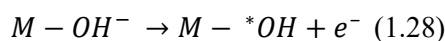
- Υλικό ηλεκτροδίων
- Καταλύτης
- Ηλεκτρολύτης και pH
- Υπερδυναμικό
- Μορφολογία επιφάνειας και δομή ηλεκτροδίων
- Θερμοκρασία

1.5.2 OER

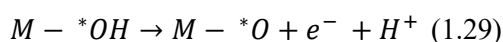
Η ημι-αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) στην αλκαλική ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται στην άνοδο και περιλαμβάνει τη μετατροπή των ιόντων υδροξειδίου (OH^-) σε οξυγόνο (O_2) με ταυτόχρονη απελευθέρωση ηλεκτρονίων και σχηματισμό νερού. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι πιο περίπλοκος σε σύγκριση με εκείνο της HER. Η συνολική αντίδραση της OER είναι [8], [24], [25]:



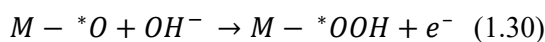
Παρακάτω περιγράφονται σύντομα τα τέσσερα στάδια του μηχανισμού που φαίνεται και στην Εικόνα 1.5.2 και αναγράφονται οι αντιδράσεις κάθε σταδίου αντίστοιχα. Στο πρώτο βήμα ένα ανιόν υδροξειδίου προσροφάται από τον ηλεκτρολύτη στην ενεργή περιοχή του καταλύτη (M) και δημιουργείται το ενδιάμεσο $\text{M}-*\text{OH}$ (με τον * φαίνεται η προσρόφηση) με αποβολή ενός ηλεκτρονίου.



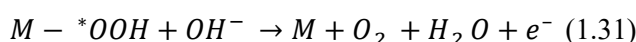
Στη συνέχεια το προσροφημένο $*\text{OH}$ οξειδώνεται, αποβάλλοντας ακόμη ένα ηλεκτρόνιο και σχηματίζεται ένα προσροφημένο $\text{M}-*\text{O}$.



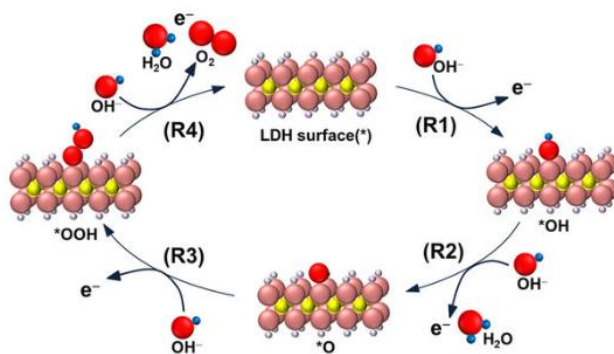
Έπειτα ένα δεύτερο μόριο OH^- προσροφάται και αντιδρά με το προσροφημένο $\text{M}-*\text{O}$ και σχηματίζεται το ενδιάμεσο $\text{M}-*\text{OOH}$.



Τέλος το ενδιάμεσο $\text{M}-*\text{OOH}$ αντιδρά με ένα ακόμα μόριο υδροξειδίου (OH^-) και ως αποτέλεσμα απελευθερώνεται οξυγόνο (O_2) και σχηματίζεται νερό (H_2O) αποβάλλοντας ακόμα ένα ηλεκτρόνιο.



Όμοια με τη HER χαμηλότερη τιμή της κλίσης Tafel υποδηλώνει καλύτερη απόδοση της OER.



Εικόνα 1.5.2. Μηχανισμός ημι-αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου (OER)[26].

Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από τον μηχανισμό προσρόφησης (Adsorbate Evolution Mechanism-AEM) που περιγράφεται παραπάνω, στη βιβλιογραφία περιγράφονται και εναλλακτικοί μηχανισμοί όπως για παράδειγμα ο μηχανισμός πλεγματοτικού οξυγόνου (Lattice Oxygen Mechanism-LOM) ο οποίος εξαρτάται από τη φύση του καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας [27].

1.6. Υλικά και τεχνικές σύνθεσης ηλεκτροκαταλυτών

Ο όρος νανοϋλικά αναφέρεται στα υλικά τα οποία το μέγεθός τους ή μια από τις διαστάσεις τους κυμαίνεται από 1 έως 100nm. Τα νανοϋλικά τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των μοναδικών δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους ως υλικά ηλεκτροδίων. Διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια, μπορούν να μειώσουν το ενεργειακό φράγμα και την αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Τα πρότυπα ηλεκτροδίων για τη HER θεωρούνται τα υλικά της ομάδας της πλατίνας (Platinum Group Metals- PMGs, Πλατίνα (Pt), Παλλάδιο (Pd), Ρουθίνιο (Ru), Ρόδιο (Rh), Όσμιο (Os), Ιρίδιο (Ir)) ενώ για την OER τα IrO_2 και RuO_2 . Τα ευγενή μέταλλα έχουν υψηλό κόστος και είναι σπάνια στη φύση γεγονός που περιορίζει την χρήση τους σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας[28].

1.6.1 Υλικά ηλεκτροκαταλυτών

Ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια με υψηλή πυκνότητα ενεργών καταλυτικών θέσεων, αποτελεσματική μεταφορά φορτίου, καλή καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε διάφορες τιμές pH, χαμηλό κόστος και δυνατότητα χρήσης τόσο στη HER όσο OER. Ακολουθούν επτά κατηγορίες ηλεκτροκαταλυτών που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου[28].

1.6.1.1. Κράματα

Τα ευγενή μέταλλα (Pt, Ru, Ir κλπ.) αποτελούν τη κορυφαία επιλογή όμως η ευρεία χρήση τους περιορίζεται λόγω της σπανιότητας τους και του κόστους τους. Τα μη ευγενή μέταλλα (Fe, Co, Ni κλπ.) δεν είναι αρκετά αποδοτικά ώστε να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Δημιουργώντας κράματα ευγενών μετάλλων με μη ευγενή μέταλλα ενισχύεται η απόδοση των ηλεκτροκαταλυτών μέσω της αύξησης της αγωγιμότητας, τη βελτίωση της σταθερότητας και της ρύθμισης της δομής της ζώνης d (τα μέταλλα μετάπτωσης έχουν ηλεκτρόνια στη στοιβάδα d τα οποία συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις και επηρεάζουν τις καταλυτικές τους ιδιότητες). Λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και σταθερότητας οι ηλεκτροκαταλύτες αυτοί είναι καταλληλότεροι για την HER.

1.6.1.2. Οξείδια μετάλλων

Οξείδια ευγενών μετάλλων όπως IrO_2 και RuO_2 τα οποία έχουν υψηλή απόδοση στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου. Τα οξείδια αυτά αντιμετωπίζουν προκλήσεις στη σταθερότητα

και το κόστος τους. Οι προκλήσεις αυτές αντιμετωπίζονται με την ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης και την ενσωμάτωση άλλων στοιχείων για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας. Παραδείγματα αυτών των καταλυτών με βάση τα οξείδια μετάλλων είναι τα οξείδια ευγενών μετάλλων, τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, τα μικτά οξείδια μετάλλων και τα υβριδικά τα οποία συνδυάζουν οξείδια μετάλλων όπως γραφένιο ή νανο-σωματίδια άνθρακα. Τα οξείδια μετάλλων αποτελούν μια οικονομική εναλλακτική για την OER αλλά χρειάζονται βελτιώσεις όσο αφορά τη δραστικότητα τους για εμπορικές εφαρμογές.

1.6.1.3. Υδροξείδια μετάλλων

Διάφορα μεταλλικά υδροξείδια (Layered Metal Hydroxides, LDH) και ιδιαίτερα μετάλλων μετάπτωσης (Co, Ni, Fe) παρουσιάζουν εξαιρετική δραστικότητα λόγω της δομής και της μεγάλης επιφάνειας τους. Ο συνδυασμός υδροξειδίων διαφορετικών μετάλλων προσφέρει βελτιωμένες ιδιότητες όπως μεγάλη αγωγιμότητα. Αποτελούν επίσης μια ελκυστική επιλογή λόγω της χαμηλής τιμής και της ευκολίας σύνθεσης τους, απαιτούν όμως βελτίωση στην ανθεκτικότητα και τη σταθερότητα. Είναι πιο αποτελεσματικά στην OER γιατί τα LDH παρουσιάζουν υψηλά ενεργειακά φράγματα στο βήμα Volmer (χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση).

1.6.1.4. Άλλα παράγωγα μετάλλων

Τα φωσφίδια, θειούχα, σεληνίδια και καρβίδια αποτελούν οικονομικές εναλλακτικές ενώ η ενσωμάτωση ετεροατόμων (όπως ο φώσφορος, το άζωτο, το θείο και το σελήνιο) βελτιώνει την αγωγιμότητα, την σταθερότητα και την δραστικότητα τους. Ωστόσο υπολείπονται σε σταθερότητα συγκριτικά με τους καταλύτες ευγενών μετάλλων.

1.6.1.5. Μεταλλο-οργανικά σύμπλοκα (MOFs)

Τα MOFs (Metal Organic Framework) είναι υλικά με μεγάλη επιφάνεια και πορώδη δομή η οποία ενισχύει τη μεταφορά μάζας και μειώνει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστικότητας στις HER και OER. Τα MOFs αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για μελλοντικές εφαρμογές αλλά η εμπορική τους χρήση περιορίζεται από τη χαμηλή σταθερότητα τους.

1.6.1.6. Υβριδικοί ηλεκτρολύτες

Συνδυάζουν μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά σε διάφορες αναλογίες. Όταν μόνο ένα στοιχείο δεν μπορεί να καλύψει αποτελεσματικά τις απαιτήσεις τότε για να καλυφθούν μπορεί να συνδυαστεί με κάποιο άλλο. Τέτοιοι συνδυασμοί μπορεί να είναι μετάλλων και άνθρακα ή μετάλλων και MOFs που βελτιώνουν την ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα και τη σταθερότητα. Οι υβριδικοί καταλύτες έχουν όμως μεγάλη περιπλοκότητα στη σύνθεση.

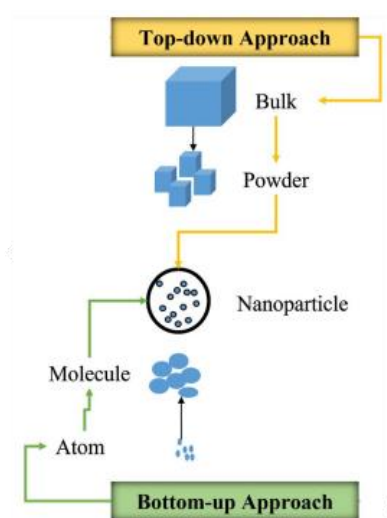
1.6.1.7. Καταλύτες χωρίς μέταλλα

Το γραφένιο και τα νιτρίδια άνθρακα αποτελούν οικονομικές λύσεις για τις OER και HER. Η δομή τους προσφέρει μεγάλη επιφάνεια και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όμως έχουν περιορισμένη δραστηριότητα και απαιτούνται περεταίρω βελτιώσεις ώστε να μπορούν να ανταγωνιστούν τα μεταλλικά υλικά.

Γενικά οι καταλύτες ευγενών μετάλλων παραμένουν το πρότυπο για τις HER και OER όμως το κόστος τους είναι πολύ δεσμευτικό. Τα μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια αποτελούν οικονομικές εναλλακτικές με μέτρια δραστηριότητα και σταθερότητα. Οι νέες κατηγορίες όπως MOFs, υβριδικοί και μη μεταλλικοί καταλύτες αποτελούν ενδιαφέρουσες εναλλακτικές αλλά βρίσκονται ακόμα σε στάδιο εξέλιξης.

1.6.2 Τεχνικές σύνθεσης

Οι τεχνικές σύνθεσης των νανοϋλικών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, την από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση (Top-Down Approach) και την από κάτω προς τα πάνω προσέγγιση (Bottom-Up). Η Top-Down Approach περιλαμβάνει μεθόδους όπου τα υλικά μειώνονται από τη μακροσκοπική τους μορφή σε νανοδομή. Τέτοιες μέθοδοι είναι η μηχανική άλεση, η ηλεκτροιονοποίηση, η λιθογραφία, ιοντοβόληση, η εκκένωση τόξου και η εκτομή με laser. Η Bottom-Up Approach περιλαμβάνει μεθόδους με τις οποίες τα νανοϋλικά συντίθενται μέσω της συναρμολόγησης ατόμων. Τέτοιες μέθοδοι είναι η χημική εναπόθεση ατμών, η μέθοδος Sol- Gel, η διαλυτοθερμική και υδροθερμική μέθοδος και η μέθοδος σκληρών και μαλακών εκμαγείων[29], [30].

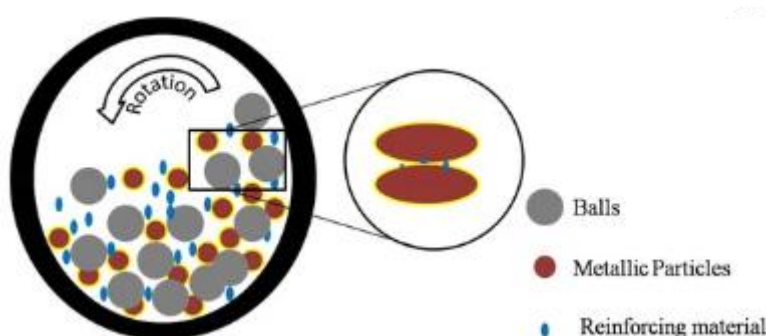


Εικόνα 1.6.1. Τεχνικές σύνθεσης με προς τα πάνω και προς τα κάτω προσέγγιση[29].

1.6.2.1 Top-Down Approach

1. Μηχανική άλεση (Mechanical Milling)

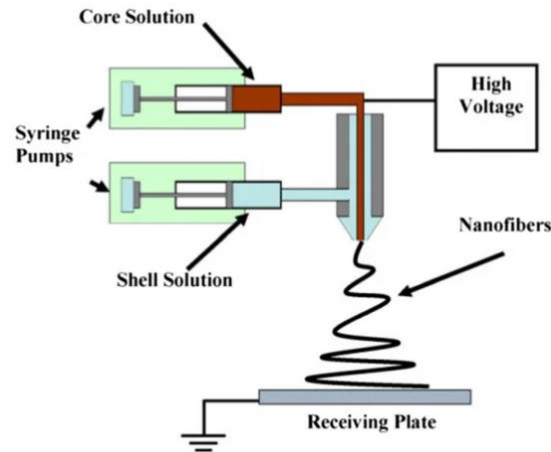
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την τεχνική της «σφαιροποίησης» για να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων και να δημιουργηθούν νανοσωματίδια. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6.2 η μέθοδος εκτελείται σε ειδικούς μύλους στους οποίους χρησιμοποιούνται σφαιρίδια από ανθεκτικά υλικά (πχ. χάλυβας, κεραμικά) για το θρυμματισμό του υλικού μέσω πρόσκρουσης και τριβής. Τα σφαιρίδια κινούνται με υψηλές ταχύτητες και τα νανοσωματίδια προκύπτουν καθώς το υλικό μειώνεται μέσω πολλών κύκλων θραύσης. Πρόκειται για μια οικονομική και αποτελεσματική μέθοδο για τη παραγωγή μειγμάτων διαφορετικών φάσεων. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογές σε νανοκράματα αλουμινίου, νικελίου και χαλκού[30], [31].



Εικόνα 1.6.2. Μηχανική άλεση[31].

2. Ηλεκτροινοποίηση (Electrospinning)

Πρόκειται για μια από τις πιο απλές τεχνικές της κατηγορίας για τη παραγωγή νανοϊνών από πολυμερή και άλλα υλικά. Μια εξαιρετική εξέλιξη της μεθόδου είναι το ομοαξονικό electrospinning (coaxial electrospinning). Χρησιμοποιούνται δυο διαφορετικά υγρά τα οποία τοποθετούνται σε δυο διαφορετικές σύριγγες που ενώνονται σε ένα αυλό όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.6.3. Το πρώτο υγρό σχηματίζει τον πυρήνα και το δεύτερο το κέλυφος. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο το διάλυμα του πυρήνα εξαναγκάζεται να σχηματίσει ίνα και το διάλυμα του κελύφους το περιβάλλει. Τέλος οι ίνες με πυρήνα και κέλυφος καταλήγουν στο συλλεκτικό σύστημα. Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή υλικών πυρήνα-κελύφους (core-shell), ανόργανων, οργανικών και υβριδικών υλικών[30].

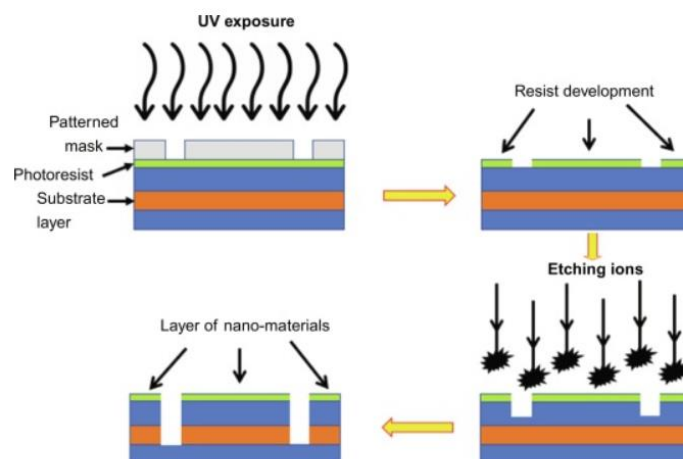


Εικόνα 1.6.3. Electrospinning[32].

3. Λιθογραφία (Lithography)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανάπτυξη νανοδομών χρησιμοποιώντας μια εστιασμένη δέσμη φωτός ή ηλεκτρονίων. Δυο υποκατηγορίες της μεθόδου είναι[30]:

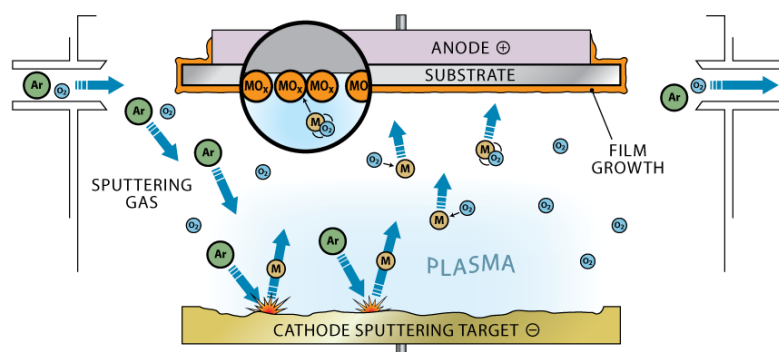
- Λιθογραφία με μάσκα (Masked Lithography) στη κατηγορία αυτή υπάγονται η Φωτολιθογραφία (Photolithography), η Μαλακή Λιθογραφία (Soft Lithography) κ.α. Η διαδικασία που απεικονίζεται στην Εικόνα 1.6.4. αφορά τη συγκεκριμένη κατηγορία χρησιμοποιώντας τη μάσκα για τον καθορισμό των μοτίβων.
- Λιθογραφία χωρίς μάσκα (Maskless Lithography) σε αυτή τη κατηγορία υπάγονται μέθοδοι όπως η Λιθογραφία εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων (Focused-electron Beam Lithography), η Λιθογραφία Σάρωσης (Scanning Probe Lithography) κ.α.



Εικόνα 1.6.4. Λιθογραφία[33].

4. Ιοντοβόληση (Sputtering)

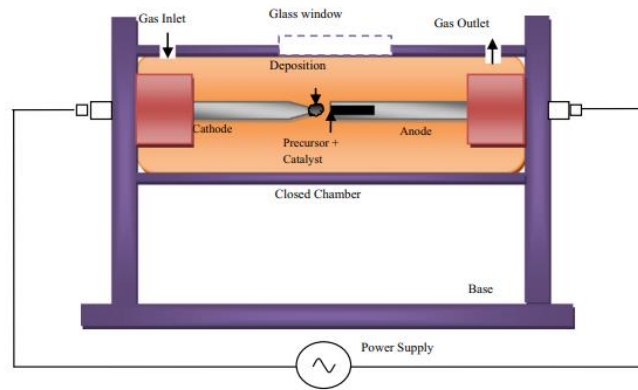
Στη μέθοδο αυτή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6.5. σε ένα θάλαμο κενού που εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο τα ιόντα ενός αδρανούς αερίου (πχ. αργό Ar ή κρυπτό) επιταχύνονται και βομβαρδίζουν την επιφάνεια του υλικού στόχου. Κατά τη σύγκρουση αυτή μικρές συστάδες ατόμων αποσπώνται από το στόχο και μαζί με το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθενται σχηματίζουν νανοδομές. Οι τρεις βασικοί τύποι Sputtering είναι το DC Sputtering, το RF Sputtering και το Magnetron Sputtering[30], [34].



Εικόνα 1.6.5. Sputtering[35].

5. Εκκένωση τόξου (Arc Discharge)

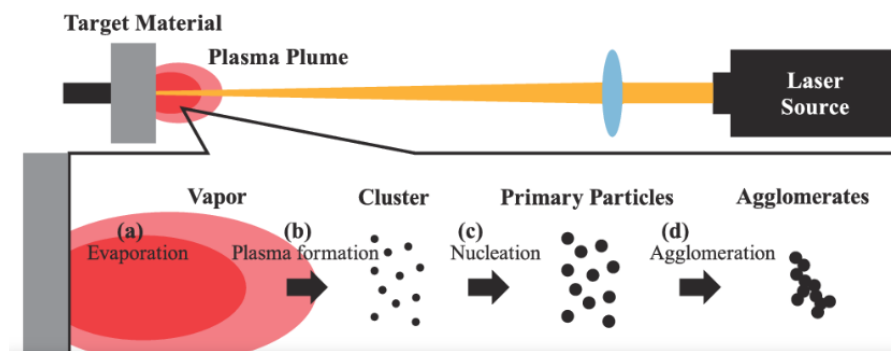
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τη παραγωγή νανοϋλικών όπως νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), φουλερένια, γραφένιο (FLG- few-layer graphene) κ.α. Η τεχνολογία βασίζεται στη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου για την εξάτμιση υλικών από ένα άνθρακα στόχο ή άλλο αγωγίμο υλικό. Μέσα σε ένα θάλαμο με αδρανές αέριο (πχ. ήλιο) όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.6.6 βρίσκονται δυο ηλεκτρόδια άνθρακα, το ένα αντιστοιχεί στην άνοδο και το άλλο στη κάθοδο. Μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων εφαρμόζεται υψηλή τάση και δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται από το ηλεκτρικό τόξο προκαλεί εξάτμιση υλικού (άνθρακα) από το ηλεκτρόδιο[30]. Αυτά τα εξατμιζόμενα άτομα άνθρακα στη συνέχεια συμπυκνώνονται και σχηματίζουν νανοδομές.



Εικόνα 1.6.6. Εκκένωση τόξου[36].

6. Εκτομή με Laser (Laser Ablation)

Η μέθοδος βασίζεται στη χρήση ενός παλμικού λέιζερ υψηλής ενέργειας συνήθως σε ενεργό μέσο Nd:YAG. Το λέιζερ κατευθύνεται στην επιφάνεια του στόχου. Λόγω της υψηλής ενέργειας του στην επιφάνεια προκαλείται εξάτμιση ή διάσπαση των δεσμών των ατόμων του υλικού και όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6.7, δημιουργείται πλάσμα που αποτελείται από άτομα, μόρια, ιόντα κλπ. Αυτά τα εξατμισμένα σωματίδια καταλήγουν στο υπόστρωμα όπου και σχηματίζουν νανοσωματίδια. Πρόκειται για μια μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον αφού δεν απαιτείται η χρήση χημικών σταθεροποιητών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορα υλικά και παράγει νανοδομές με ακριβείς διαστάσεις και ιδιότητες[30].

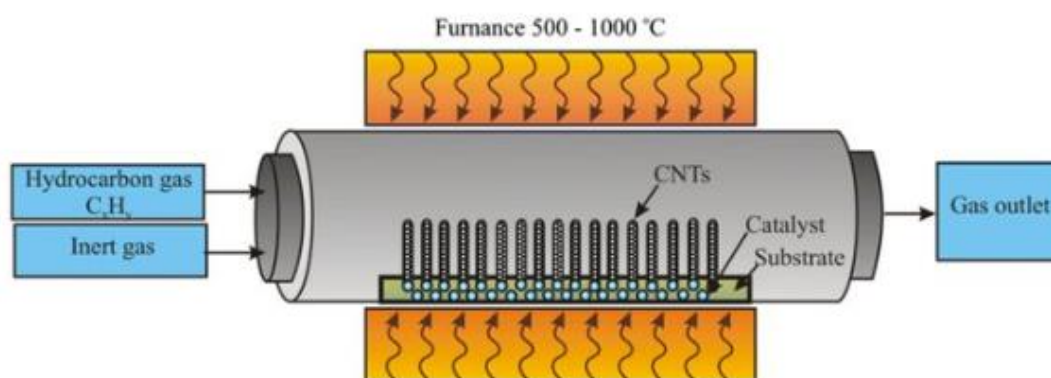


Εικόνα 1.6.7. Εκτομή με Laser[37].

1.6.2.2 Bottom-Up Approach

1. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Decomposition)

Πρόκειται για μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους για τη παραγωγή νανοδομών με βάση τον άνθρακα. Μέσω χημικής αντίδρασης αέριας φάσης σχηματίζεται στην επιφάνεια ενός υποστρώματος ένα λεπτό υμένιο. Οι πρόδρομες ουσίες πρέπει να έχουν υψηλή πτητικότητα, σταθερότητα κατά την εξάτμιση, υψηλή καθαρότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής. Κατά τη παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μέσω CVD ένα υπόστρωμα τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Έπειτα ένα αέριο που περιέχει άνθρακα εισάγεται ως πρόδρομη ουσία. Η διάσπαση του αερίου απελευθερώνει άτομα άνθρακα τα οποία μέσω ανασυνδυασμού σχηματίζουν νανοσωλήνες άνθρακα στο υπόστρωμα, η διάταξη αυτή απεικονίζεται στην Εικόνα 1.6.8. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται έχει πολύ σημαντικό ρόλο αφού επηρεάζει τη μορφολογία του τελικού προϊόντος. Η CVD αποτελεί μια εξαιρετική μέθοδο παραγωγής υψηλής ποιότητας νανοϋλικών[30], [38].



Εικόνα 1.6.8. CVD[38].

2. Διαλυτοθερμική & Υδροθερμική μέθοδος (Solvothermal & Hydrothermal methods)

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια από τις πιο γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή νανοδομημένων υλικών. Η υδροθερμία βασίζεται σε ετερογενείς αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Η υδροθερμική διαδικασία πραγματοποιείται σε ένα κλειστό σύστημα θέρμανσης (autoclave) όπως αυτό που φαίνεται στην Εικόνα 1.6.9. το οποίο είναι συνήθως μεταλλικό με επένδυση από Teflon. Τα πλεονεκτήματα της υδροθερμικής μεθόδου είναι τα εξής[30], [39]:

- Ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας των νανοσωματιδίων που προκύπτουν.
- Παρέχουν δυνατότητα σχηματισμού πολύπλοκων δομών σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λόγω των υψηλών πιέσεων που προκύπτουν.

- Είναι οικονομικά συμφέρουσες και αποτελούν ιδιαίτερα απλές διαδικασίες.
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικά προς το περιβάλλον.

Η μοναδική διαφορά ανάμεσα στην διαλυτοθερμική και την υδροθερμική μέθοδο είναι ότι η πρώτη πραγματοποιείται σε οργανικό διαλύτη αντί για υδατικό διάλυμα. Από αυτή τη μέθοδο προκύπτουν καθαρά, ομοιογενή, συμμετρικά προϊόντα όπως αποτυπώνεται στην Εικόνα 1.6.10. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι καθίσταται εφικτός ο έλεγχος του σχήματος των σωματιδίων προσαρμόζοντας τις συνθήκες σύνθεσής τους. Για τη διεξαγωγή της μεθόδου χρειάζεται απλός εξοπλισμός, μικροί χρόνοι αντιδράσεων, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και χρήση μικρής ποσότητας καταλυτών.

Πρόκειται για δυο εξαιρετικά χρήσιμες μεθόδους για τη παραγωγή υλικών διαφόρων νανοδομών όπως νανοκαλώδια, νανοράβδους, νανοσφαίρες και νανοφύλλα. Τελευταία ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην υδροθερμική μέθοδο υποβοηθούμενη με μικροκύματα για παραγωγή νανοϋλικών που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα και των δυο μεθόδων.



Εικόνα 1.6.9. Υδροθερμική μέθοδος[40].



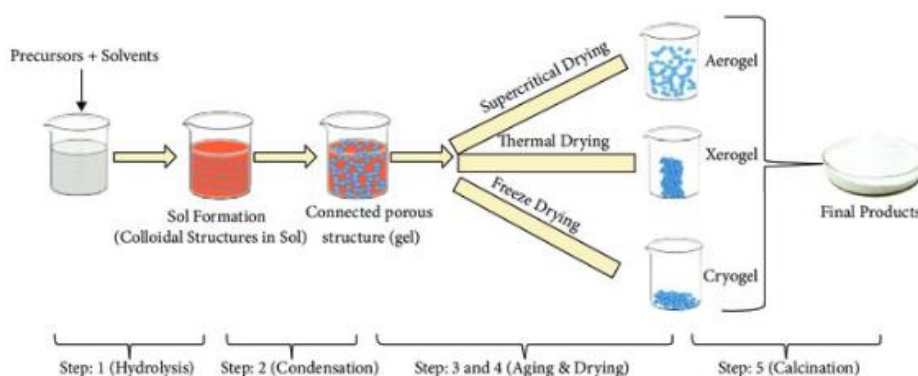
Εικόνα 1.6.10. Διαλυτοθερμική μέθοδος[41].

3. Μέθοδος Sol-Gel (Sol-Gel method)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ευρέως για τη παραγωγή κεραμικών υλικών, υάλων και πυριτίας επειδή παράγει ομοιογενή και καθαρά προϊόντα σε σχετικά ήπιες συνθήκες με αρκετά χαμηλό κόστος πρώτων υλών. Ο όρος sol αναφέρεται σε ένα διάλυμα που περιέχει κolloειδείς διασπορές οξειδίων οι οποίες δημιουργούνται μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των πρόδρομων ενώσεων (αλκοξείδια ή αλογονίδια μετάλλων). Με τον όρο gel χαρακτηρίζεται το διάλυμα που περιέχει μοριακές συστάδες (clusters) οι οποίες συνδεδεμένες μεταξύ τους διανέμονται ομοιόμορφα σε όλη την έκταση του διαλύματος. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο παρέχεται η δυνατότητα σύνθεσης πολλών υλικών. Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιγράφεται παρακάτω και παρουσιάζεται συνοπτικά στην Εικόνα 1.6.11[30].

Οι πρόδρομες ενώσεις διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια προστίθεται καταλύτες για την έναρξη της υδρόλυσης και της αντίδρασης πολυμερισμού. Το ομογενές μείγμα μετατρέπεται σταδιακά σε πήκτωμα και διατηρεί τον όγκο του σταθερό. Στη συνέχεια το πήκτωμα ξηραίνεται και οδηγείται στη στερεοποίηση με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα τις επιθυμητές ιδιότητες του υλικού. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το τελικό προϊόν στη μέθοδο sol-gel είναι η φύση της πρόδρομης ουσίας, ο ρυθμός της υδρόλυσης, ο χρόνος γήρανσης και το pH.

Η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα εργαλείο με δυνατότητα προετοιμασίας ευρείας ποικιλίας νανοδομών για την οποία δεν απαιτείται περίπλοκη διάταξη. Επιπλέον επιτρέπει τη σύνθεση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό ατμοσφαιρική πίεση, τον έλεγχο της χημικής σύνθεσης του προϊόντος και τις προσμείξεις στο κolloειδές διάλυμα[42].



Εικόνα 1.6.11. Μέθοδος Sol-Gel[42].

4. Μέθοδος μαλακών και σκληρών εκμαγείων (Soft & Hard templating method)

Η μέθοδος συντελεί στη δημιουργία νανοπορώδων υλικών μέσω προτύπων όπως πολυμερή ή στερεά πρότυπα (πχ. νανοσωλήνες άνθρακα). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.6.12 υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι η μαλακή μέθοδος και η σκληρή μέθοδος.

Μαλακή μέθοδος: Σε κατάλληλες συνθήκες, οργανικές ενώσεις αυτοσυγκροτούνται σε διάφορες δομές. Οι δομές αυτές λειτουργούν ως προσωρινά πρότυπα (templates) γύρω από τα οποία μπορεί να καταταχθεί μια ανόργανη ουσία (πχ πυρίτιο, οξείδια μετάλλων και άλλα). Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης αυτές οι οργανικές δομές με θερμική επεξεργασία μπορούν να διαλυθούν αφήνοντας πίσω τους ένα διατεταγμένο χώρο ο οποίος καθορίζει το τελικό νανοκλιμακωτό πλέγμα του υλικού[30], [43].

Χαρακτηριστικά: → Δημιουργία μεσοπορώδων υλικών με ήπιες συνθήκες.

→ Πληθώρα μορφολογιών.

→ Ελεγχόμενο μέγεθος πόρων έως 30nm.

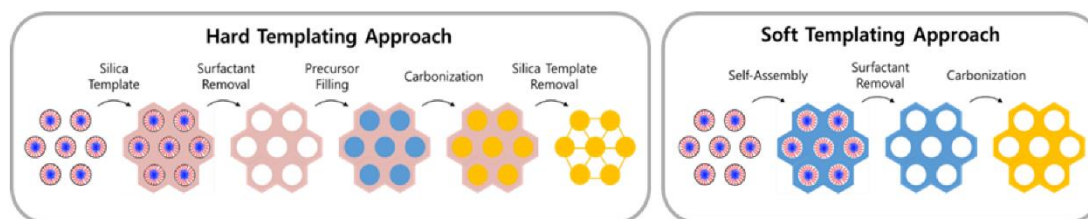
→ Παράγονται υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια.

Σκληρή μέθοδος: Η βασική διαφορά με τη μαλακή μέθοδο είναι ότι σε αυτή χρησιμοποιούνται ως πρότυπα στερεά υλικά. Όμοια με τη μαλακή μέθοδο και στη σκληρή μέθοδο το πρότυπο λειτουργεί σαν προσωρινό καλούπι, γύρω από το οποίο εισάγεται το επιθυμητό υλικό. Αφού σχηματιστεί η ανόργανη φλοιώδης δομή γύρω από το πρότυπο, αυτό αφαιρείται αφήνοντας πίσω του μια διατεταγμένη δομή[30], [43].

Χαρακτηριστικά: → Απαιτούν αφαίρεση του προτύπου για τη παραγωγή νανοϋλικών.

→ Χρήση στερεών προτύπων (πχ. ταινίες, ίνες, σκόνες)

Γενικά η soft μέθοδος εστιάζει στην ευελιξία και την απλότητα της αφαίρεσης του προτύπου ενώ η hard μέθοδος παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια στη γεωμετρία των πόρων και της δομής.



Εικόνα 1.6.12. Μέθοδος μαλακών και σκληρών εκμαγείων[44].

1.8. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων και των συμπεριφορών των καταλυτών απαιτείται η χρήση προηγμένων τεχνικών χαρακτηρισμού. Θα αναλυθούν παρακάτω τεχνικές όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, η περίθλαση ακτινών X, η κυκλική βολταμετρία, η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, η φασματοσκοπία Raman, η χρονοαμπερομετρία και η χρονοποτενσιομετρία. Οι τεχνικές αυτές παρέχουν πληροφορίες για τη μικροδομή, τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες και τη σταθερότητα των καταλυτών.

1.8.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι μια τεχνική απεικόνισης που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων για τη δημιουργία εικόνων υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας ενός δείγματος με δυνατότητα μεγεθύνσεων από 10 έως άνω των 5000. Αποτελεί βασικό εργαλείο για τη μελέτη της μορφολογίας και της νανοδομής υλικών[45], [46].

Η διάταξη της SEM παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.8.1 και ο μηχανισμός περιγράφεται ως εξής:

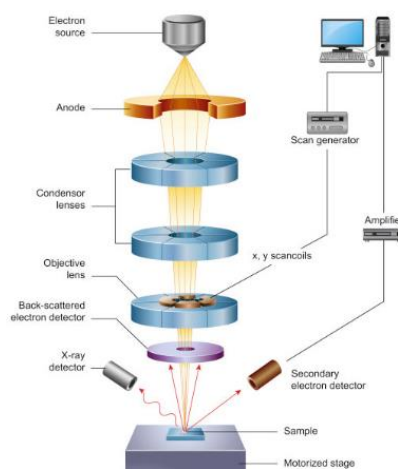
1. Δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από πηγή και επιταχύνεται υπό υψηλή τάση.
2. Η δέσμη εστιάζεται σε ένα πολύ μικρό σημείο χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς.
3. Η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με συντονισμένες κινήσεις.
4. Οι ανιχνευτές συλλέγουν την ανακλώμενη (ή οπισθοσκεδαζόμενη) δέσμη ηλεκτρονίων και τα δεδομένα μετατρέπονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με τη χρήση ειδικού λογισμικού σε εικόνα.

Βασικές εφαρμογές:

- Ανάλυση μορφολογίας: Μελέτη της επιφανειακής τοπογραφίας, της υφής του δείγματος και χαρακτηρισμός νανοδομών, τραχύτητας και πόρων.
- Διαστασιολόγηση: Μέτρηση χαρακτηριστικών όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η διάμετρος των νανοσωλήνων.
- Στοιχειακή ανάλυση (EDS-EDX): Σε συνδυασμό με ανιχνευτές X-ακτινών μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τη κατανομή στοιχείων στην επιφάνεια.

Κάποιοι από τους περιορισμούς της μεθόδου είναι ότι απαιτείται αφυδάτωση των δειγμάτων καθώς και για μη αγώγιμα υλικά επιβάλλεται η εναπόθεση ενός πολύ λεπτού μεταλλικού επιχρίσματος. Τα δείγματα, η πηγή ηλεκτρονικής δέσμης και οι ανιχνευτές κατά τη SEM πρέπει να βρίσκονται σε συνθήκες κενού για τη διαφυγή συγκρούσεων με τα μόρια του

αέρα, ο εξοπλισμός είναι ακριβός και χρειάζεται ιδιαίτερη συντήρηση και τέλος ότι η τεχνική αυτή εστιάζει περισσότερο στην επιφάνεια του δείγματος παρά στο εσωτερικό του[47].



Εικόνα 1.8.1. Τεχνική SEM[48].

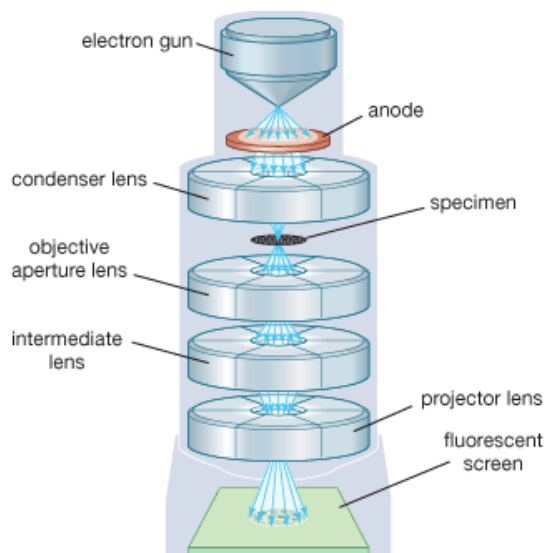
1.8.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy) χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων για την υψηλής ποιότητας ανάλυση δειγμάτων. Αυτό επιτρέπει τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των δειγμάτων σε επίπεδο μοριακής ή και ατομικής κλίμακας[46], [47].

Η διάταξη της TEM παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.8.2. και ο μηχανισμός περιγράφεται ως εξής:

1. Μια δέσμη ηλεκτρονίων με πολύ υψηλή ενέργεια (από 60kV έως 300kV) διαπερνά το δείγμα.
2. Καθώς τα ηλεκτρόνια διαπερνούν το δείγμα διασκορπίζονται ή μεταδίδονται ανάλογα τη σύσταση του δείγματος.
3. Ο διασκορπισμός της δέσμης καταγράφεται από ένα ανιχνευτή ο οποίος είναι ένα φωτογραφικό φιλμ ή ένας ψηφιακός αισθητήρας. Η εικόνα που προκύπτει παρέχει λεπτομέρειες για την εσωτερική δομή του δείγματος όπως για παράδειγμα την ατομική διάταξη των ατόμων σε κρυστάλλους, τη μορφολογία των νανοσωματιδίων και την επιφανειακή δομή. Οι αντιθέσεις στη φωτεινότητα της εικόνας που προκύπτει οφείλονται σε διαφορές σκέδασης ή περίθλασης της δέσμης οι οποίες προκύπτουν από τις διαφορές μεταξύ των διάφορων στοιχείων της μικροδομής ή των ατελειών.

Κάποιοι περιορισμοί της μεθόδου είναι η προετοιμασία του δείγματος το οποίο πρέπει να είναι πολύ λεπτό συνήθως κάτω από 100nm το οποίο είναι δύσκολο για ορισμένα υλικά. Έπειτα χρειάζεται θάλαμος κενού και το κόστος του εξειδικευμένου εξοπλισμού είναι ιδιαίτερα υψηλό.



Εικόνα 1.8.2. Τεχνική TEM[49].

1.8.3 Περίθλαση ακτινών-X (XRD)

Η περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως σε κλάδους όπως τη φυσική και τη χημεία για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Η τεχνική βασίζεται στη διάθλαση των ακτινών X όταν αυτές προσπίπτουν σε ένα υλικό και προκύπτουν πληροφορίες για τη κρυσταλλική δομή και άλλες ιδιότητες του υλικού[50].

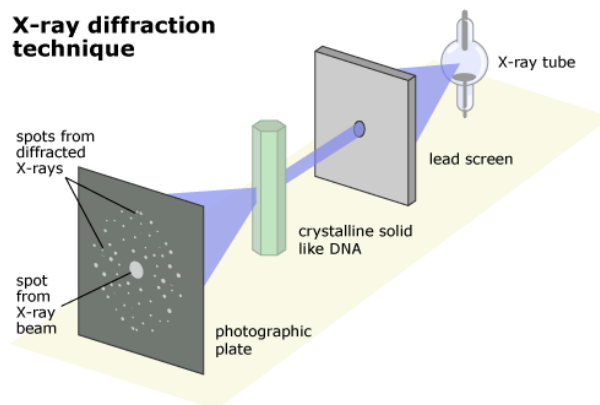
Η διάταξη της XRD φαίνεται στην Εικόνα 1.8.3 και ο μηχανισμός περιγράφεται ως εξής:

1. Οι ακτίνες X διαθλώνται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος δημιουργώντας μοτίβα περίθλασης τα οποία καταγράφονται από ανιχνευτή.
2. Το πρότυπο της περίθλασης που καταγράφεται είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλικό υλικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ταυτοποίηση του.

Εφαρμογές της τεχνικής αυτής:

- Ταυτοποίηση υλικών
- Μελέτη της κρυσταλλικής δομής
- Προσδιορισμός φάσεων
- Μελέτη νανοκλίμακας

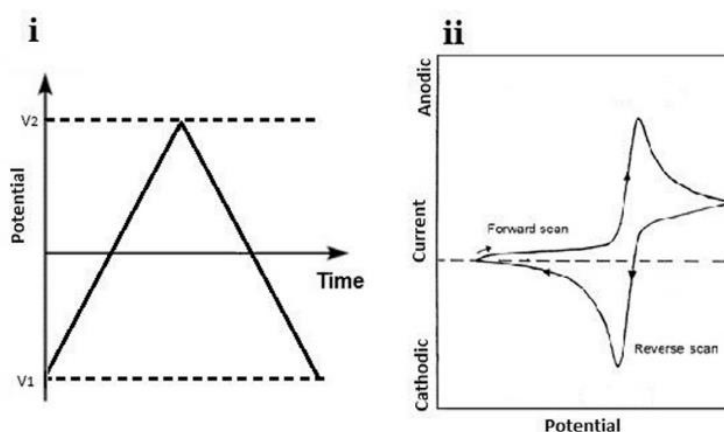
Κάποιοι περιορισμοί της τεχνικής αυτής είναι ότι λειτουργεί μόνο με κρυσταλλικά υλικά και χρησιμοποιείται για ποιοτική και όχι ποσοτική ανάλυση.



Εικόνα 1.8.3. Τεχνική XRD[51].

1.8.4 Κυκλική Βολταμετρία (CV)

Στη κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry) χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη στην οποία μεταβάλλεται γραμμικά το δυναμικό του ηλεκτροδίου και καταγράφεται η αντίστοιχη τιμή του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης. Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές που σε υδατικά διαλύματα αντιστοιχούν στο δυναμικό έκλυσης οξυγόνου (στην άνοδο) και στο δυναμικό έκλυσης υδρογόνου (στη κάθοδο). Η σάρωση του δυναμικού είναι συνεχής και αλλάζει φορά όποτε το δυναμικό του ηλεκτροδίου φτάνει στα οριακά σημεία. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να ενεργοποιείται και να αναγεννάται καθώς τα κατάλοιπα των ενδιάμεσων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων αντιδρούν ή απομακρύνονται κατά την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου[52], [53].



Εικόνα 1.8.4. i) Γράφημα σήματος δυναμικού- χρόνου στη κυκλική βολταμετρία. ii) Ένας κύκλος σάρωσης[54].

Στην Εικόνα 1.8.4. (i) φαίνεται η γραμμική μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο. Το ανερχόμενο τμήμα αντιστοιχεί στην ανοδική σάρωση (anodic sweep) και το καθοδικό τμήμα στη καθοδική σάρωση (cathodic sweep) δυναμικού του ηλεκτροδίου. Κατά τη διάρκεια της

ανοδικής σάρωσης στο ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται οξειδωτικές αντιδράσεις ενώ κατά την διάρκεια της καθοδικής σάρωσης αναγωγικές. Στην Εικόνα 1.8.4. (ii) φαίνεται ένα κυκλικό βολταμογράφημα το οποίο παρουσιάζει την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου[55].

Μια πιο ειδική μορφή της κυκλικής βολταμετρίας η οποία θα χρησιμοποιηθεί στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry-LSV). Αποτελεί μια σάρωση προς μια μόνο κατεύθυνση με την οποία μελετάται συγκεκριμένα μια φάση της αντίδρασης (αναγωγή ή οξείδωση). Μέσω της LSV θα βρεθεί η κλίση Tafel για κάθε ηλεκτρόδιο που μελετάται[55].

Μέσω της κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για τη σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών μέσω της υποβολής τους σε επαναλαμβανόμενους κύκλους οξείδωσης-αναγωγής. Αρχικά πραγματοποιείται καταγραφή μιας σάρωσης CV ή LSV. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο υποβάλλεται σε πολλαπλούς κύκλους σάρωσης (1000-10000 κύκλοι) με ταχύτητα σάρωσης 50 ή 100 mV/s. Μετά την ολοκλήρωση των κύκλων αυτών συγκρίνονται οι καμπύλες των CV ή LSV πριν και μετά. Εάν οι καμπύλες είναι σχεδόν ταυτώσιμες ή η αύξηση του υπερδυναμικού είναι μικρότερη από 10% τότε θεωρείται σταθερό το υλικό του ηλεκτροδίου.

1.8.5 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS)

Με την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) εξετάζεται η σύνθετη αντίσταση διεπιφάνειας. Εφαρμόζεται ένας παλμός μικρού πλάτους στο συνεχές δυναμικό του συστήματος. Καθώς το σύστημα εκτίθεται σε διαφορετικές συχνότητες από 100kHz έως 100mHz καταγράφεται η απόκριση. Οι πληροφορίες που αντλούνται από την EIS εξαρτώνται από το φάσμα των συχνοτήτων που μελετώνται. Η αντίσταση υψηλών συχνοτήτων μπορεί να οφείλεται στις αντιστάσεις του υποστρώματος και του καταλυτικού υλικού. Η αντίσταση μεσαίων συχνοτήτων χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μεταφοράς φορτίου στο καταλυτικό υλικό. Η αντίσταση χαμηλών συχνοτήτων αντιπροσωπεύει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου της αντίδρασης R_{ct} η οποία μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τη διαδικασία μεταφοράς φορτίου στη διεπαφή. Μικρότερη R_{ct} υποδηλώνει ταχύτερη μεταφορά φορτίου άρα και καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα[8].

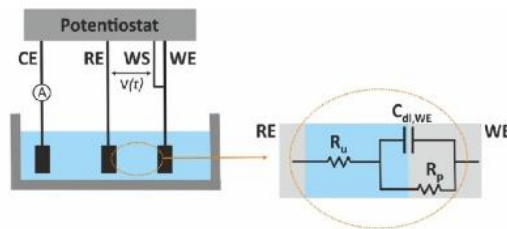
Γενικότερα η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον καθορισμό:

1. Των ιδιοτήτων της ηλεκτρικής διεπιφάνειας, όπως ο ρυθμός αντίδρασης, η ηλεκτροχωρητικότητα και οι μηχανισμοί των αντιδράσεων.

2. Των παραμέτρων του υλικού όπως την αγωγιμότητα, τη διηλεκτρική σταθερά και την ευκολία διέλευσης φορτίου.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής:

- Τα δεδομένα που συλλέγονται μπορούν να περιγραφούν με τη χρήση ισοδύναμων κυκλωμάτων.
- Μπορεί να μελετηθεί η διεπιφάνεια οποιουδήποτε υλικού (αγωγοί, ημιαγωγοί).
- Μπορεί να εφαρμοστεί και σε διαλύματα ηλεκτρολυτών με μικρή αγωγιμότητα χωρίς σημαντικές απώλειες ρεύματος.
- Πρόκειται για μια μη καταστροφική τεχνική που δεν επηρεάζει ή αλλοιώνει το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης, το γεγονός αυτό τη καθιστά χρήσιμη για τη μελέτη ευαίσθητων υλικών και συστημάτων.



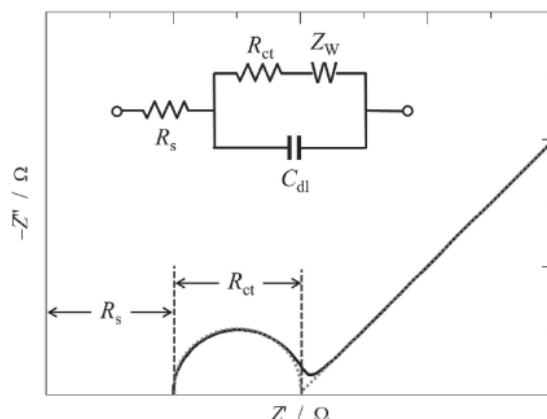
Εικόνα 1.8.5. Ισοδύναμο κύκλωμα Randles για διάταξη τριών ηλεκτροδίων[56].

Για την ερμηνεία των δεδομένων της EIS χρησιμοποιούνται ισοδύναμα κυκλώματα τα οποία αποτελούνται από συνδυασμό αντιστάσεων και πυκνωτών. Τα κυκλώματα αυτά βοηθούν στη προσομοίωση της συμπεριφοράς του συστήματος. Το ισοδύναμο κύκλωμα (κύκλωμα Randles) που προκύπτει από την μοντελοποίηση της EIS και χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ηλεκτροχημικών διεργασιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου φαίνεται στην Εικόνα 1.8.5. στο οποίο απεικονίζονται τα εξής στοιχεία[56], [57]:

- R_u , πρόκειται για την R_s που αναφέρθηκε προηγουμένως και αντιπροσωπεύει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη.
- C_{dl} , (double layer capacitance) η χωρητικότητα που δημιουργείται στη διεπιφάνεια ενός ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- R_p , πρόκειται για την R_{ct} που αναφέρθηκε προηγουμένως και είναι η αντίσταση που σχετίζεται με τη μεταφορά φορτίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας στον διαλύτη.

Υπάρχουν δυο τρόποι απεικόνισης των δεδομένων της τεχνικής EIS. Πρόκειται για τα διαγράμματα Bode και Nyquist. Στη παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα Nyquist (Εικόνα 1.8.6.), στον οριζόντιο άξονα του οποίου δίνεται η πραγματική συνιστώσα της

αντίστασης $\text{Re}(Z)$ και στον κατακόρυφο δίνεται η φανταστική συνιστώσα της αντίστασης $\text{Im}(Z)$ [57].



Εικόνα 1.8.6. Διάγραμμα Nyquist του κυκλώματος Randles[57].

1.8.6 Χρονοαμπερομετρία ή Χρονοποτενσιομετρία

Πρόκειται για δυο τεχνικές με τις οποίες δοκιμάζεται η σταθερότητα των καταλυτών στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, αξιολογείται αν μπορούν να διατηρήσουν την τάση ή ένταση του ρεύματος σταθερή για μεγάλες χρονικές περιόδους λειτουργίας και γίνεται εφικτή η ανίχνευση της φθοράς του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα:

Χρονοποτενσιομετρία (Chronopotentiometry) είναι η τεχνική χαρακτηρισμού με την οποία μελετάται η μεταβολή του δυναμικού ενός συστήματος με τη πάροδο του χρόνου σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος. Από τα δεδομένα που λαμβάνονται μελετάται η αύξηση του δυναμικού που απαιτείται για την διατήρηση της επιθυμητής πυκνότητας ρεύματος. Μέσω αυτής της τεχνικής υπολογίζεται η τάση ανόδου και η τάση καθόδου δηλαδή η συνολική τάση του κελιού. Όσο πιο σταθερό είναι το δυναμικό, τόσο σταθερός είναι ο καταλύτης αντίστοιχα[8], [58].

Χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry) είναι η τεχνική στην οποία μελετάται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος με τη πάροδο του χρόνου καθώς διατηρείται σταθερή η τάση του ηλεκτροδίου εργασίας. Όσο πιο σταθερή είναι η πυκνότητα ρεύματος τόσο σταθερός είναι ο καταλύτης αντίστοιχα[8], [58].

1.8.7 Φασματοσκοπία Raman

Το φαινόμενο Raman παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1928 από τον C.V. Raman σε μια εποχή όπου δεν υπήρχε περίπλοκος εξοπλισμός διαθέσιμος. Χρησιμοποίησε ως πηγή τον ήλιο και ως σύστημα συλλογής ένα τηλεσκόπιο ενώ ο ανιχνευτής ήταν τα μάτια του[59].

Πρόκειται για μια εξαιρετικά χρήσιμη τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση μοριακών δομών, την ταυτοποίηση υλικών και τη μελέτη καταλυτικών ιδιοτήτων χάρη στη δυνατότητα της να παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τις δονητικές διεγέρσεις των μορίων. Βασίζεται στο φαινόμενο της μη-ελαστικής σκέδασης φωτός. Όταν ένα δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματικό φως το οποίο συνήθως βρίσκεται στη περιοχή του ορατού φάσματος, ένα μικρό ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υφίσταται μετατόπιση στη συχνότητα λόγω αλληλεπίδρασης με τις εσωτερικές δονήσεις ή άλλες διεργασίες του υλικού.[59], [60].

Το φάσμα Raman αποτελείται από μια ισχυρή ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh η οποία έχει την ίδια συχνότητα με τη διεγείρουσα (ν_0) και τη σκέδαση Raman η οποία έχει ασθενέστερες πλευρικές ζώνες ($\sim 10^{-6}$ της έντασης της διεγείρουσας) μη ελαστικής σκέδασης με συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_m$, όπου ν_m είναι μια δονητική συχνότητα του μορίου. Οι ζώνες αυτές κατατάσσονται σε ζώνες Stokes (χαμηλότερες συχνότητες από τη διεγείρουσα, $\nu_0 - \nu_m$) και Anti-Stokes (υψηλότερες συχνότητες, $\nu_0 + \nu_m$).[59], [60].

Η ερμηνεία του φαινομένου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με βάση τη κλασική περιγραφή, είτε με βάση την κβαντική περιγραφή. Στη κλασική περιγραφή η σκέδαση σχετίζεται με τη μεταβολή της πολωσιμότητας του μορίου κατά τις εσωτερικές ταλαντώσεις του. Για να χαρακτηριστεί μια δόνηση ενεργή κατά Raman πρέπει η παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τη συντεταγμένη της ταλάντωσης να είναι μη μηδενική. Στην κβαντική περιγραφή, αντίστοιχα η σκέδαση περιγράφεται ως αλληλεπίδραση φωτονίων με ψευδοσωματίδια του στερεού[60].

Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Η ανάγκη χρήσης πηγής λέιζερ για την παρατήρηση της ασθενούς σκέδασης μπορεί να προκαλέσει τοπική θέρμανση ή ακόμη και φωτοδιάσπαση, ειδικά σε μελέτες συντονισμένης Raman όπου η συχνότητα του λέιζερ ρυθμίζεται σκόπιμα στη ζώνη απορρόφησης του μορίου. Επιπλέον κάποια φάσματα ενδέχεται να επηρεάζονται αφού ορισμένες ενώσεις μπορεί να φθορίζουν όταν ακτινοβολούνται με δέσμη λέιζερ. Τέλος ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη φασματοσκοπία Raman τελευταίας γενιάς είναι ιδιαίτερα ακριβός[59].

Ένα εμπορικά διαθέσιμο φασματόμετρο Raman αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη:

1. Μια πηγή διέγερσης, που είναι συνήθως λέιζερ συνεχούς κύματος (CW).
2. Ένα σύστημα φωτισμού και συλλογής σήματος από το δείγμα.
3. Μια συσκευή επιλογής μήκους κύματος.
4. Ένα σύστημα ανίχνευσης και επεξεργασίας μέσω υπολογιστή, που συνήθως περιλαμβάνει ανιχνευτή CCD.

1.9. Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

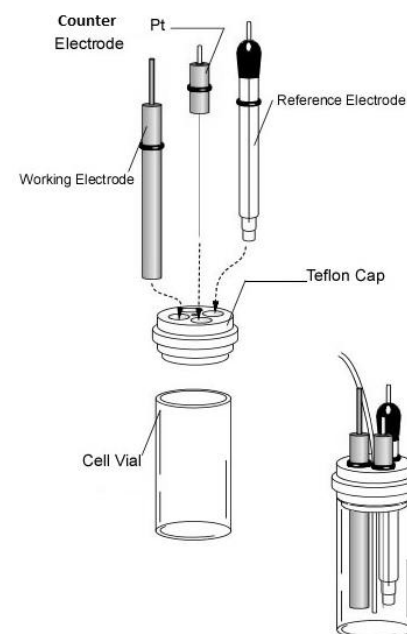
Ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων απαρτίζεται από δύο επιμέρους κυκλώματα. Ένα κύκλωμα αναφοράς μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς (RE) και του ηλεκτροδίου εργασίας (WE) και ένα κύκλωμα ροής ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (WE) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (CE)[1], [61].

Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode) είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση που μελετάται. Το υλικό επιλέγεται με βάση την εκάστοτε εφαρμογή και μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα ή άλλα αγώγιμα υλικά[55].

Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) είναι το ηλεκτρόδιο που λειτουργεί ως σημείο αναφοράς για τη μέτρηση και τον έλεγχο του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, χωρίς να μεταβάλλονται οι τιμές του ρεύματος. Τα πιο συνηθισμένα ηλεκτρόδια αναφοράς που χρησιμοποιούνται είναι αυτά με Ag/AgCl και SCE (saturated calomel electrode)[55].

Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode) είναι το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται για να ολοκληρωθεί το κύκλωμα. Συχνά κατασκευάζεται από υλικά όπως η πλατίνα ή ο γραφίτης τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και διαθέτει το λιγότερο δέκα φορές μεγαλύτερη επιφάνεια από αυτή του ηλεκτροδίου εργασίας για να εξασφαλιστεί η γρήγορη κινητική της αντίδρασης[55].

Η διάταξη τριών ηλεκτροδίων όπως εκείνη που παρουσιάζεται παρακάτω στην Εικόνα 1.9.1 επιλέγεται συνήθως λόγω της απλότητας της. Ωστόσο ένα μειονέκτημα της διάταξης αυτής είναι η πιθανότητα τα προϊόντα του βοηθητικού ηλεκτροδίου να επηρεάσουν τη λειτουργία του ηλεκτροδίου εργασίας.



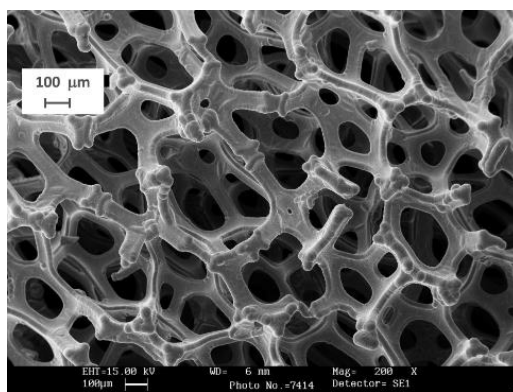
Εικόνα 1.9.1 Ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων[62].

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματικό μέρος

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σε πρώτο στάδιο η σύνθεση νανοδομημένων ηλεκτροδίων διαφορετικών αναλογιών μαγγανίου-νικελίου. Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των ηλεκτροκαταλυτικών τους ιδιοτήτων και εξετάστηκε η σύγκριση των επιδόσεων τους μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, της κυκλικής βολταμετρίας (CV), της κλίσης Tafel και της χρονοποτενσιομετρίας για τις ημι-αντιδράσεις HER και OER. Επιπλέον, διεξήχθη φασματοσκοπική μελέτη Raman προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω οι δομικές ιδιότητες των υλικών. Όλη η διαδικασία της σύνθεσης και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Επιστήμης Υλικών και Διεργασιών (Materials Science and Processes) του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.1. Σύνθεση ηλεκτροδίων

Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης στην ημι-αντίδραση HER τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται πρέπει να διαθέτουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία ενισχύουν τη δραστηριότητα, τη σταθερότητα και την απόδοση της αντίδρασης. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι η μεγάλη επιφάνεια, το υψηλό πορώδες, η μηχανική αντοχή, η ανθεκτικότητα στη διάβρωση και η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα πορώδη ηλεκτρόδια προσφέρουν μια πιο οικονομική αξιοποίηση του υλικού ενώ παράλληλα διαθέτουν πιο μεγάλη επιφάνεια από τα λεία ηλεκτρόδια. Λόγω της μεγάλης αυτής ενεργής επιφάνειας υπάρχει αυξημένη διαθεσιμότητα ενεργών καταλυτικών σημείων, έτσι επιτυγχάνεται μείωση της πυκνότητας ρεύματος και κατά συνέπεια του υπερδυναμικού της αντίδρασης. Ένα τέτοιο υλικό είναι ο αφρός νικελίου (Nickel Foam)[63].



Εικόνα 2.1.1. SEM εικόνα nickel foam [64]

Πρόκειται για ένα υλικό που διαθέτει υψηλό πορώδες, μεγάλη ενεργή επιφάνεια, καλή αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή [63]. Το πάχος του εμπορικά διαθέσιμου Nickel foam που χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 1.0mm έως και 1.5mm και η καθαρότητά του είναι της τάξης του 99%-99,99% [65]. Για την περαιτέρω ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων του Nickel foam μελετάται ο συνδυασμός του με άλλα υλικά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Cu, Mn, Pt). Πιο συγκεκριμένα παρακάτω θα εξεταστεί ο συνδυασμός του με το μαγγάνιο (Mn).

Το μαγγάνιο αποτελεί μια εξαιρετική επιλογή λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων [66]:

- Αφθονία στη φύση
- Χαμηλό κόστος
- Ποικιλία βαθμών οξείδωσης: Το μαγγάνιο μπορεί να έχει διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης (+2,+3,+4,+6,+7) ιδιότητες που το καθιστά ευέλικτο στις χημικές αντιδράσεις [67]
- Χημική σταθερότητα (ιδιαίτερα σε βασικά διαλύματα)

Δημιουργήθηκαν με την ίδια διαδικασία επτά διαφορετικά ηλεκτρόδια με διαφορετικές αναλογίες νιτρικού μαγγανίου ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) και νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

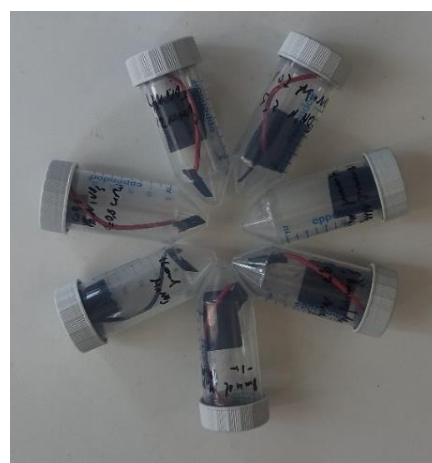
- Ni/Mn 1:3
4mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,73gr)- 12mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (2.145gr)
- Ni/Mn 3:1
12mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2,19gr)- 4mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,72gr)
- Ni/Mn 2:1
10.7mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1,96gr)- 5.3mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,95gr)
- Ni/Mn 1:2
5.3mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,97gr)- 10.7mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (1,92gr)
- Ni/Mn 1:1
8mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1,46gr)- 8mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (1,43gr)
- 16mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2,92gr)
- 16mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (2,86gr)

Για την αφαίρεση των οργανικών ενώσεων και οξειδίων τα κομμάτια nickel foam υποβάλλονται σε υπερήχους για 10 λεπτά σε δοχείο με υδροχλώριο και έπειτα άλλα 10 λεπτά σε υπερήχους, σε δοχείο που περιέχει αιθανόλη. Αφού πλυθούν με απιονισμένο νερό στη

συνέχεια ξεχωριστά τα κομμάτια nickel foam βυθίζονται στον αντιδραστήρα υδροθερμικής σύνθεσης (Εικόνα 2.1.2) που περιέχει κάθε φορά διαφορετικές αναλογίες νιτρικού μαγγανίου ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) και νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), με προσοχή ώστε το κομμάτι να μην εφάπτεται με τον πάτο. Το δοχείο σφραγίζεται και τοποθετείται στο φούρνο για 12 ώρες στους 120°C . Στη συνέχεια απομακρύνεται από το διάλυμα και ξηραίνεται υπό αέρα για 8 ώρες στους 240°C . Μετά το τέλος της διαδικασίας αυτής τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στα πλαστικά φιαλίδια που φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 2.1.3).



Εικόνα 2.1.2. Αντιδραστήρας υδροθερμικής σύνθεσης με επένδυση από Teflon.



Εικόνα 2.1.3. Φιαλίδια που περιέχουν τα ηλεκτρόδια εργασίας.

Για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 2.4, πρόκειται για ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτη το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά ένα από τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χρησιμοποιείται χλωριούχος άργυρος (Ag/AgCl) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE) πλατίνα (Pt).



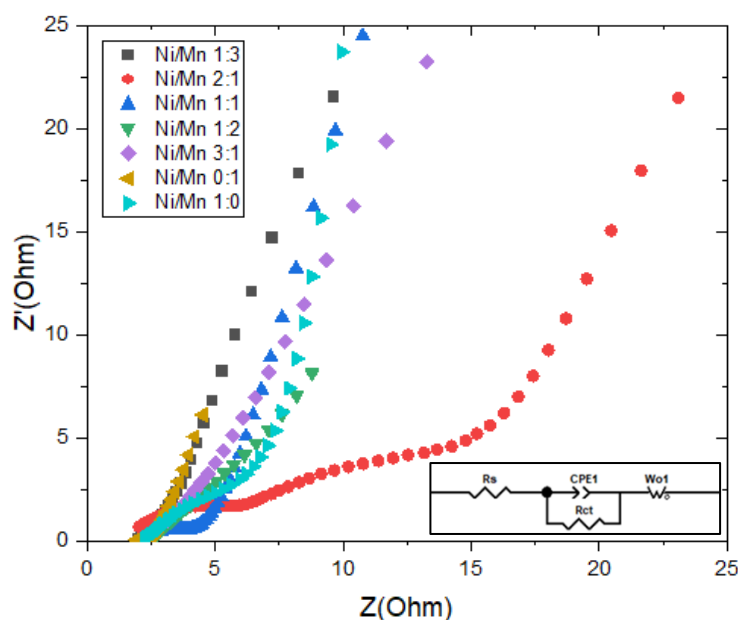
Εικόνα 2.1.4. Ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτρολυτικό κελί συνδέεται με ένα ποτενσιοστάτη/ γαλβανοστάτη τύπου VersaSTAT4. Η συσκευή αυτή λειτουργεί μέσω του λογισμικού VersaStudio με το οποίο και συλλέγονται τα δεδομένα του πειράματος. Η γραφική απεικόνιση και η ανάλυση των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.

2.2. Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων

Στη συνέχεια ακολουθεί η μελέτη των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Η ίδια διαδικασία για τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε σε κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά. Με σκοπό να τοποθετηθούν κατάλληλα τα ηλεκτρόδια στη διάταξη τριών ηλεκτροδίων που αναφέρθηκε προηγουμένως κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια, οι διαστάσεις των οποίων μετρήθηκαν με παχύμετρο κλίμακας βερνιέρου και καταγράφηκαν οι γεωμετρικές επιφάνειές τους σε τετραγωνικά εκατοστά (cm^2).

Στην αρχή της μελέτης κάθε ηλεκτροδίου, αυτό περνά μια διαδικασία «ενεργοποίησης» η οποία πραγματοποιείται μέσω κυκλικής βολταμετρίας (CV) για 30 κύκλους σε τάση από -200mV έως 400mV. Η πρώτη μέτρηση που λαμβάνει χώρα αφορά την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης σε δυναμικό ηρεμίας, σε εύρος συχνοτήτων από 10kHz έως 0.1Hz. Καταγράφηκαν οι τιμές της πραγματικής αντίστασης και οι απόλυτες τιμές της φανταστικής αντίστασης για το εύρος αυτών των συχνοτήτων και χρησιμοποιήθηκαν για την γραφική απεικόνιση που φαίνεται στην Εικόνα 2.2.1.



Εικόνα 2.2.1. Συγκριτικό διάγραμμα EIS για δυναμικό ηρεμίας και ισοδύναμο κύκλωμα Randles ηλεκτροδίων.

Οι τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 2.1 προέκυψαν από τη ανάλυση των τιμών του πειράματος έπειτα από την εισαγωγή τους σε ειδικό λογισμικό. Συγκεκριμένα τα δεδομένα αυτά ήταν οι τιμές των συχνοτήτων (Hz), οι τιμές του πραγματικού μέρους Z και οι τιμές του φανταστικού μέρους Z'. Το ισοδύναμο κύκλωμα που προέκυψε φαίνεται στην Εικόνα 2.2.1.

Πίνακας 2.1. Rs και Rct ισοδύναμου κυκλώματος.

Ηλεκτρόδια	Rs (Ω)	Rct (Ω)
Ni/Mn 1:3	1,94	0,367±0,069
Ni/Mn 2:1	1,69	3,136±0,098
Ni/Mn 1:1	2,26	1,072±0,089
Ni/Mn 1:2	2,23	0,145±0,021
Ni/Mn 3:1	2,19	3,143±0,103
Ni/Mn 0:1	1,82	0,257±0,012
Ni/Mn 1:0	2,13	0,304±0,046

Παρατηρείται μια μικρή διακύμανση στις τιμές Rs μεταξύ των ηλεκτροδίων η οποία υποδηλώνει ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αναλογία Ni/Mn των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο Ni/Mn 1:2 παρουσιάζει τη μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου (Rct) γεγονός που υποδηλώνει πιο εύκολη μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύτη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα υψηλής οξειδωτικής κατάστασης Mn^{3+}/Mn^{4+} δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων και “καταναλώνοντας” τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διευκολύνουν την εξέλιξή της [68]. Ακολουθούν με τη σειρά τα Ni/Mn 0:1, Ni/Mn 1:0 και Ni/Mn 1:3 με ελάχιστα μεγαλύτερη Rct [68], [69]

Στην Εικόνα 2.2.1. φαίνεται και το ισοδύναμο κύκλωμα που προκύπτει προσαρμόζοντας τις καμπύλες EIS κάθε ηλεκτροδίου. Το κύκλωμα αποτελείται από Rs, Rct, R, CPE1 και Wo1 που αντιστοιχούν σε αντίσταση σειράς, αντίσταση μεταφοράς φορτίου, στοιχείο σταθερής φάσης και στοιχείο Warburg.

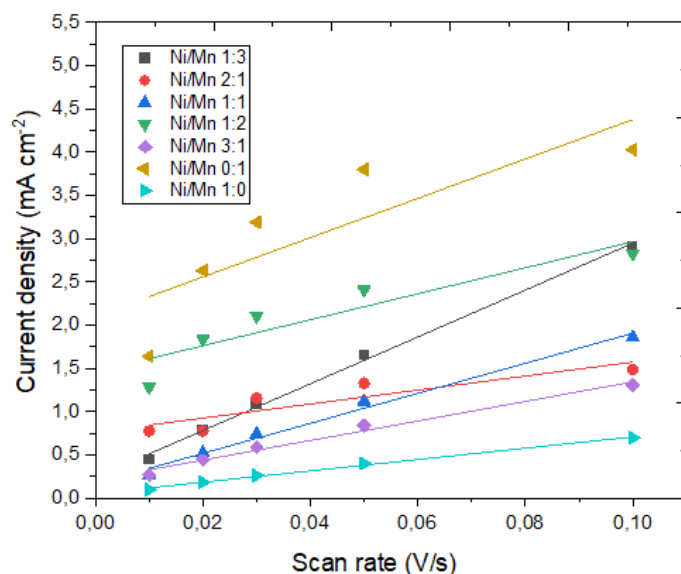
Συνεχίζοντας με τη τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιείται ένας κύκλος σάρωσης για εύρος δυναμικού από -0.2V έως 0.65V με τα βήματα σάρωσης να είναι 10,20,30 και 50 mV s⁻¹ (Παράρτημα Α, Εικόνα Α.1). Καταγράφονται οι τιμές του δυναμικού και της έντασης ρεύματος. Ωστόσο για τη συνέχεια της μελέτης οι τιμές χρειάζεται να κανονικοποιηθούν. Η ένταση του ρεύματος εξαρτάται και από το μέγεθος του ηλεκτροδίου έτσι αντί για ένταση ρεύματος διαιρώντας με την γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται η πυκνότητα έντασης ρεύματος. Οι τιμές της ηλεκτρικής τάσης παρουσιάζονται σε RHE σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059pH + E_{0\ Ag/AgCl} \quad (2.1)$$

Όπου $E_{\text{Ag/AgCl}}$ είναι το δυναμικό που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl.

Από τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας που παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1 φαίνεται πως με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης αυξάνεται και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, καθώς επίσης δεν παρατηρείται οριζόντια συμμετρία σε κανένα γράφημα. Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος στη κάθοδο (j_{peak}) παρουσιάζουν τα ηλεκτρόδια Ni/Mn 1:0, Ni/Mn 2:1 και Ni/Mn 1:3 γεγονός που υποδηλώνει καλύτερη δραστηριότητα αυτών στην HER. Αξιοσημείωτο είναι ότι το ηλεκτρόδιο των Ni/Mn 1:0 παρουσιάζει αυτή τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος σε ιδιαίτερα χαμηλό δυναμικό στη κάθοδο σε σχέση με τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια, είναι δηλαδή πιο αποδοτικό στη HER με μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις.

Οι μετρήσεις που ακολουθούν αφορούν την εκτίμηση της ηλεκτρικής χωρητικότητας διπλού υποστρώματος (electric double layer capacitance, C_{dl}) των ηλεκτροδίων. Μέσω της κυκλικής βολταμετρίας σε μη Φαρανταϊκές περιοχές καταγράφηκαν οι τιμές της έντασης ρεύματος (στη συνέχεια έγινε ξανά κανονικοποίηση σε πυκνότητα έντασης ρεύματος) σε συνάρτηση με το αντίστοιχο δυναμικό. Οι ταχύτητες σάρωσης σε αυτή τη περίπτωση είναι 10, 20, 30, 50 και 100 mVs^{-1} . Έπειτα για κάθε μια από αυτές τις ταχύτητες σάρωσης υπολογίστηκε η μέση τιμή της μέγιστης πυκνότητας έντασης ρεύματος στην άνοδο και της απόλυτης τιμής της μέγιστης πυκνότητας έντασης ρεύματος στη κάθοδο (Παράρτημα Α, Εικόνα Α.2). Αναπαριστώντας γραφικά τις παραπάνω τιμές προκύπτουν οι ευθείες που φαίνονται στην Εικόνα 2.2.2. Η κλίση των ευθειών αυτών δίνει τον παράγοντα C_{dl} .



Εικόνα 2.2.2. Συγκριτική γραφική αναπαράσταση της πυκνότητας έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με τη ταχύτητα σάρωσης (10,20,30,50 και 100 mVs^{-1}) για το προσδιορισμό του παράγοντα C_{dl} .

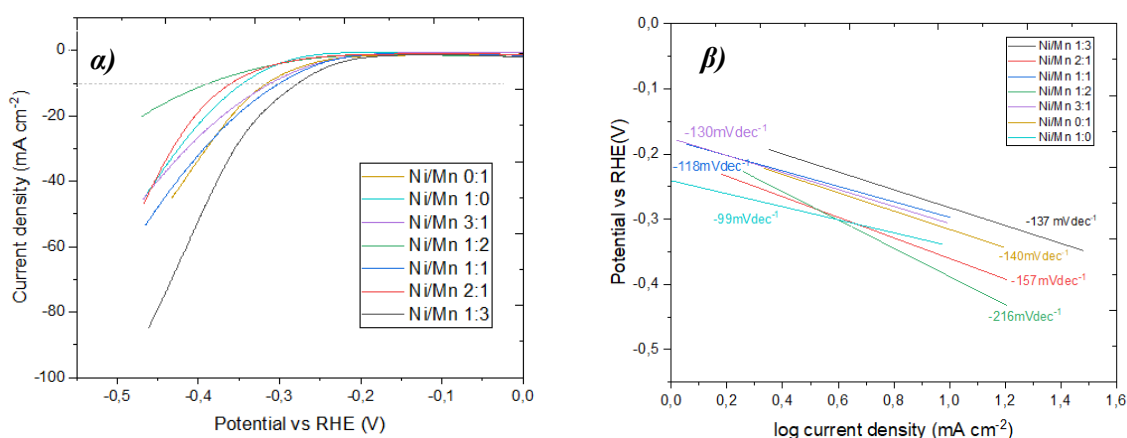
Πίνακας 2.2. Τιμές C_{dl} .

Ηλεκτρόδια	C_{dl} values (mF cm^{-2})
<i>Ni/Mn 1:3</i>	27.064±0.86
<i>Ni/Mn 2:1</i>	8.088±2.32
<i>Ni/Mn 1:1</i>	17.357±1.09
<i>Ni/Mn 1:2</i>	15.027±3.69
<i>Ni/Mn 3:1</i>	11.292±0.81
<i>Ni/Mn 0:1</i>	22.72±8.42
<i>Ni/Mn 1:0</i>	6.553±0.26

Η μεγαλύτερη τιμή C_{dl} υποδηλώνει την ύπαρξη περισσότερων ενεργών καταλυτικών θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χαρακτηριστικό που μπορεί να συνεισφέρει θετικά στην απόδοση της HER. Άρα το καταλληλότερο ηλεκτρόδιο όπως φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 2.2. είναι το Ni/Mn 1:3, με τα ηλεκτρόδια των Ni/Mn 0:1, Ni/Mn 1:1 και το Ni/Mn 1:2 να ακολουθούν κατά σειρά. Παρατηρείται ότι τα ηλεκτρόδια με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές C_{dl} .

Ακολουθεί η τεχνική της βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης με την οποία θα μελετηθούν και οι δυο ημι-αντιδράσεις HER και OER. Έγινε καταγραφή των τιμών της έντασης ρεύματος και του δυναμικού οι οποίες όπως και προηγουμένως έχουν κανονικοποιηθεί. Με αυτές τις τιμές δημιουργήθηκαν οι καμπύλες πόλωσης με ταχύτητα σάρωσης 1mVs^{-1} που φαίνονται στην Εικόνα 2.2.3 α) για τη HER και στην Εικόνα 2.2.4 α) για την OER αντίστοιχα. Έπειτα για την εύρεση της κλίσης Tafel χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό όπως προηγουμένως, ωστόσο για τη πυκνότητα έντασης ρεύματος χρησιμοποιήθηκε ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής της. Στην Εικόνα 2.2.3. β) φαίνονται οι κλίσεις Tafel κάθε ηλεκτροδίου για την ημι-αντίδραση έκλυσης υδρογόνου HER και στην Εικόνα 2.2.4. β) αντίστοιχα για την OER.

Για την HER:



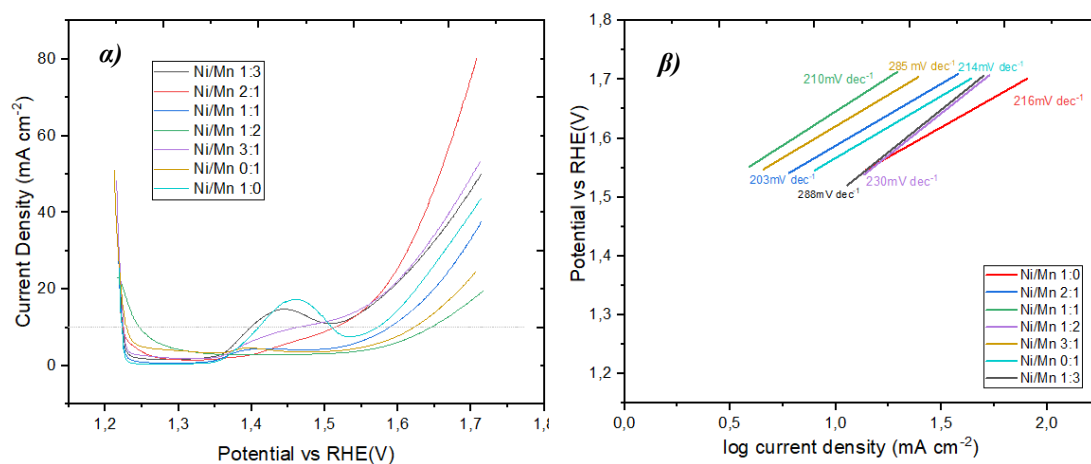
Εικόνα 2.2.3. Συγκριτικές α) καμπύλες πόλωσης HER και β) Tafel slopes.

Πίνακας 2.3. Τιμές υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10 mA cm^{-2} και των κλίσεων Tafel για την HER.

Ηλεκτρόδια	$ \eta_{10} $ (mV)	Κλίση Tafel b (mV dec ⁻¹)
Ni/Mn 1:3	277	137
Ni/Mn 2:1	359	157
Ni/Mn 1:1	299	118
Ni/Mn 1:2	387	216
Ni/Mn 3:1	311	130
Ni/Mn 0:1	316	140
Ni/Mn 1:0	345	99

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν φαίνονται στον Πίνακα 2.3. Όσον αφορά το υπερδυναμικό το ηλεκτρόδιο με αναλογία Ni/Mn 1:3 αναδείχθηκε ως τη καλύτερη επιλογή καθώς παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή υπερδυναμικού σε σχέση με τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια γεγονός που ενδέχεται να αποδίδεται στον μεγαλύτερο αριθμό ενεργών καταλυτικών θέσεων που προσδίδει η μεγαλύτερη ποσότητα μαγγανίου. Ακολουθούν με τη σειρά με καλές επιδόσεις τα Ni/Mn 1:1 και Ni/Mn 3:1. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι κλίσεις Tafel των ηλεκτροδίων. Σε αυτή τη περίπτωση όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 2.2.3. β) και το Πίνακα 2.3. το ηλεκτρόδιο με Ni/Mn 1:0 παρουσιάζει τη μικρότερη κλίση Tafel συγκριτικά με τα άλλα δείγματα γεγονός που υποδηλώνει καλύτερη κινητική της HER. Ακολουθούν με τη σειρά τα Ni/Mn 1:1, Ni/Mn 3:1 και Ni/Mn 1:3.

Για την OER:



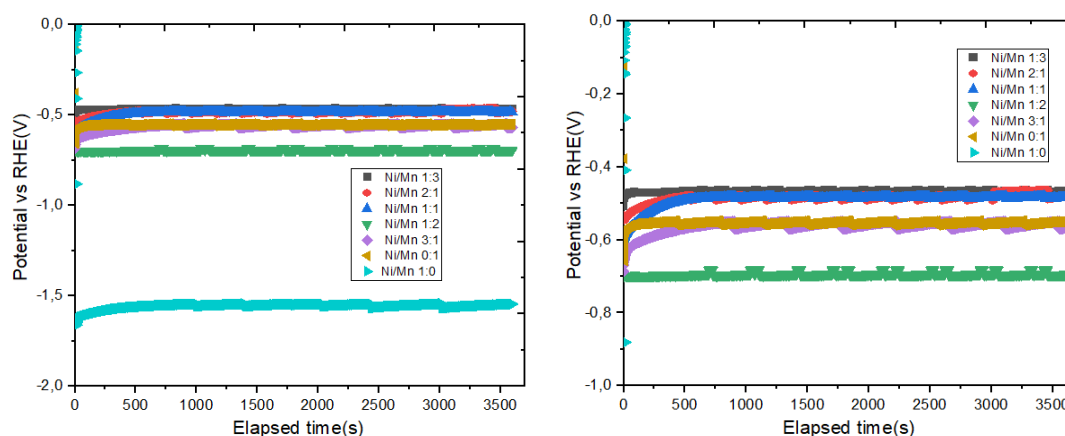
Εικόνα 2.2.4. Συγκριτικές α) καμπύλες πόλωσης OER και β) Tafel slopes.

Πίνακας 2.4. Τιμές υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10mA cm^{-2} και των κλίσεων Tafel για την OER.

Ηλεκτρόδια	$ \eta_{10} $ (mV)	Κλίση Tafel b (mV dec ⁻¹)
Ni/Mn 1:3	168	288
Ni/Mn 2:1	285	203
Ni/Mn 1:1	359	210
Ni/Mn 1:2	413	230
Ni/Mn 3:1	235	285
Ni/Mn 0:1	393	214
Ni/Mn 1:0	175	216

Αντίστοιχα με την ανάλυση για τη HER, στη περίπτωση της OER τα καταλληλότερα ηλεκτρόδια είναι εκείνα που παρουσιάζουν χαμηλή τιμή υπερδυναμικού $|\eta_{10}|$ και χαμηλή τιμή κλίσης Tafel. Αναφορικά με το υπερδυναμικό όπως φαίνεται στο Πίνακα 2.4 τη καλύτερη επίδοση παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο Ni/Mn 1:3 και ακολουθείται από το Ni/Mn 1:0 και το Ni/Mn 3:1. Όσον αφορά τη κλίση Tafel τη μικρότερη παρουσιάζουν με τη σειρά τα ηλεκτρόδια με Ni/Mn 2:1, Ni/Mn 1:1 και Ni/Mn 0:1 γεγονός που υποδηλώνει ότι έχουν καλύτερη κινητική στην OER σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Έπειτα αξιολογείται η σταθερότητα των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης μέσω της μεθόδου της χρονοποτενσιομετρίας (chronopotentiometry). Πιο συγκεκριμένα καταγράφηκαν οι τιμές του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου για διάστημα 3600 δευτερολέπτων υπό σταθερή πυκνότητα έντασης ρεύματος. Για να γίνει εφικτή η σύγκριση μεταξύ των ηλεκτροδίων λήφθηκε υπόψη το εμβαδόν της γεωμετρικής επιφάνειάς τους ώστε η ένταση του ρεύματος που εφαρμόστηκε για κάθε ηλεκτρόδιο να προσαρμοστεί κατάλληλα βάση της σχέσης $I = \bar{I}A$, όπου $\bar{I} = 100\text{mA cm}^{-2}$ και A το εμβαδόν της επιφάνειας κάθε ηλεκτροδίου σε cm^2 .



Εικόνα 2.2.5. Συγκριτικό γράφημα για τις τιμές δυναμικού σε συνάρτηση με το χρόνο για πυκνότητα έντασης ρεύματος 100mA cm^{-2} και μεγέθυνση αυτού.

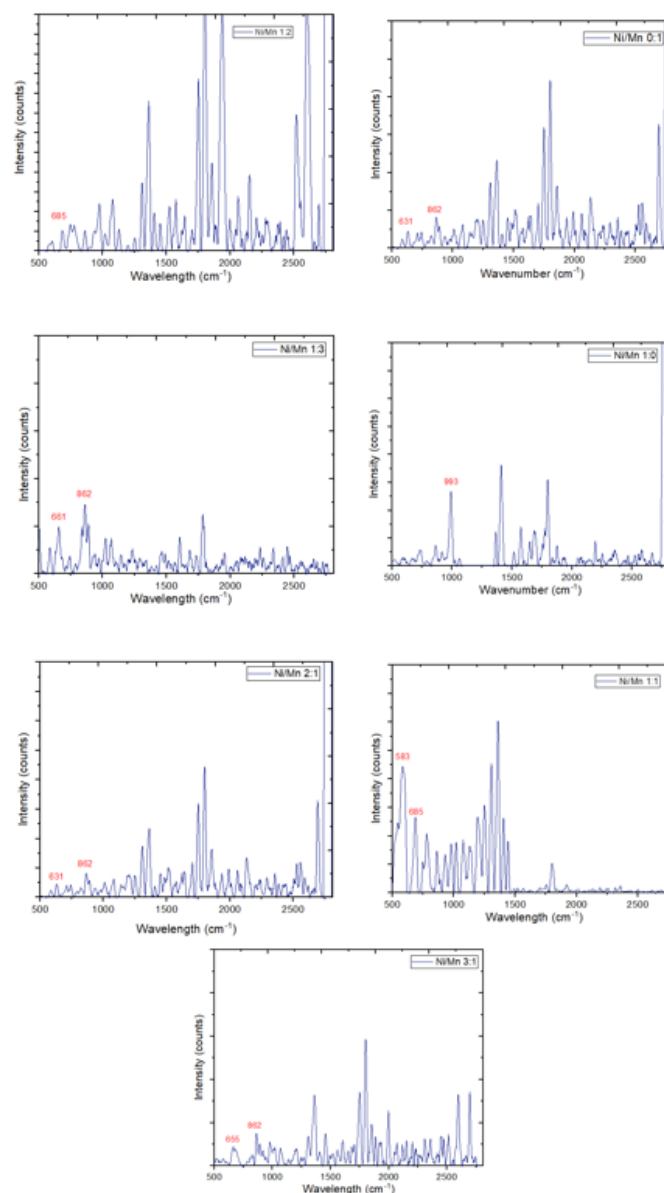
Στην Εικόνα 2.2.5 όλα τα ηλεκτρόδια φαίνονται να διατηρούν αρκετά σταθερό δυναμικό με την καλύτερη επιλογή να είναι το ηλεκτρόδιο με αναλογία Ni/Mn 1:3, ακολουθούμενο από το ηλεκτρόδιο με Ni/Mn 2:1 όπως φαίνεται στο γράφημα με τη μεγέθυνση.

Τέλος πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική ανάλυση Raman για κάθε ένα από τα επτά ηλεκτρόδια με σκοπό την ανίχνευση και κατανόηση των πιο βασικών μοριακών χαρακτηριστικών τους. Τα φάσματα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρα της Ocean Optics (Εικόνα 2.2.6) στην περιοχή του ορατού φωτός με στόχο την παρατήρηση και τον εντοπισμό πιθανών διαφορών στη δομή των ηλεκτροδίων που απορρέουν από τη μεταβολή του λόγου Ni/Mn στη σύνθεση τους.



Εικόνα 2.2.6. Σύστημα φασματοσκοπίας Ocean Optics.

Στην Εικόνα 2.8.7. φαίνονται τα διαγράμματα του φάσματος Raman. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά στις κυριότερες κορυφές κάθε ηλεκτροδίου:



Εικόνα 2.2.7. Φάσματα Raman των επτά Ni/Mn ηλεκτροδίων.

Οι κορυφές που παρατηρούνται μεταξύ $661 - 685 \text{ cm}^{-1}$ είναι πιθανό να αποδίδονται σε δονήσεις Mn-O εντός των MnO_6 οκταέδρων [71]. Η υπόθεση αυτή είναι σύμφωνη με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές που τοποθετούν τα Mn-O stretching modes σε περιοχή μεταξύ $550 - 750 \text{ cm}^{-1}$ [71] και τα ισχυρά Mn^{4+} -O stretching modes μεταξύ $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ [72]. Επιπλέον μετατοπίσεις κορυφών από 630 cm^{-1} έως 660 cm^{-1} έχουν συσχετιστεί με αυξημένη αταξία στην δομή και με μεταβολές στον λόγο $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [73]. Αντίστοιχες κορυφές εντοπίζονται στα φάσματα Raman των Ni/Mn 1:1, Ni/Mn 1:2, Ni/Mn 1:3, Ni/Mn 2:1. Παράλληλα υπάρχει το ενδεχόμενο οι κορυφές αυτές που παρουσιάζονται στη περιοχή μεταξύ $661 - 685 \text{ cm}^{-1}$ να προέρχονται και από την ενσωμάτωση Ni στο πλέγμα Mn_3O_4 οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μιας δομής τύπου σπινελίου NiMn_2O_4 . Η παρατηρούμενη αυτή μετατόπιση σε μεγαλύτερες

κορυφές ενισχύει και την υπόθεση ως προς την αταξία της δομής αλλά και της επίδρασης της υποκατάστασης των κατιόντων μαγγανίου [74].

Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, παρατηρείται ότι τα δείγματα που εμφανίζουν έντονες κορυφές Raman μεταξύ $661-685\text{ cm}^{-1}$ όπως τα Ni/Mn 1:3 και Ni/Mn 1:1 εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές υπερδυναμικού και από τις μικρότερες κλίσεις Tafel. Η παρουσία των δονήσεων Mn-O, επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα στις αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου. Παράλληλα όμως φαίνεται να επηρεάζει και την ύπαρξη ενεργών καταλυτικών θέσεων, αφού τα ηλεκτρόδια Ni/Mn 1:3 και Ni/Mn 1:1 παρουσιάζουν από τις μεγαλύτερες τιμές Cdl. Τέλος οι δονήσεις Mn-O παρέχουν δομικά σταθερές θέσεις που διευκολύνουν την προσρόφηση και διάσπαση των μορίων του νερού και συμβάλλουν στην ευκολότερη μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύτη γεγονός που επιβεβαιώνεται αφού το ηλεκτρόδιο Ni/Mn 1:3 παρουσιάζει και από τις μικρότερες τιμές Rct.

Κεφάλαιο 3^ο: Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση επτά ηλεκτροδίων με διαφορετικές αναλογίες μαγγανίου- νικελίου μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Τα ηλεκτρόδια στη συνέχεια αξιολογήθηκαν ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους συμπεριφορά μέσω ηλεκτροχημικών μετρήσεων όπως η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS), η κυκλική και γραμμική βολταμετρία και η χρονοποτενσιομετρία.

Από την ανάλυση των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται ότι η αναλογία Ni/Mn επηρεάζει ουσιαστικά τη συμπεριφορά και την απόδοση των ηλεκτροδίων. Με τη φασματοσκοπία εμπέδησης προέκυψε ότι τα ηλεκτρόδια με αυξημένο ποσοστό Mn, Ni/Mn 1:2 και Ni/Mn 1:3 παρουσιάζουν καλύτερη επίδοση. Παράλληλα παρουσιάζουν και αυξημένες τιμές χωρητικότητες διπλής στιβάδας (Cdl) με το Ni/Mn 1:3 να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή, στοιχείο που σχετίζεται με αυξημένη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια. Στη συνέχεια όσο αφορά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) το Ni/Mn 1:3 εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή υπερδυναμικού $|η_{10}|$ και σχετικά χαμηλή κλίση Tafel γεγονός που υποδεικνύει βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) αντίστοιχα το ηλεκτρόδιο Ni/Mn 1:3 παρουσιάζει πολύ χαμηλή τιμή υπερδυναμικού $|η_{10}|$. Η φασματοσκοπία Raman ανέδειξε την σημασία των δονήσεων Mn-O, οι οποίες φαίνεται να συνδέονται άμεσα με την ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας και τη βελτίωση της κινητικής μεταφοράς φορτίου. Τελικά το ηλεκτρόδιο με αναλογία Ni/Mn 1:3 αναδεικνύεται ως το βέλτιστο συνδυάζοντας χαμηλές αντιστάσεις, υψηλή ενεργή επιφάνεια, χαμηλό υπερδυναμικό $|η_{10}|$ τόσο στην HER όσο και στην OER συνοδευόμενο από σταθερότητα.

Παρά την ικανοποιητική ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων που μελετήθηκαν, οι επιδόσεις τους δεν συγκαταλέγονται μεταξύ των κορυφαίων που έχουν παρουσιαστεί σε βιβλιογραφικές αναφορές. Υπάρχουν διαθέσιμα υλικά που έχουν παρουσιάσει σαφώς ανώτερη ηλεκτροχημική απόδοση. Παρόλα αυτά ο συνδυασμός νικελίου και μαγγανίου παρουσιάζει ενδιαφέρουσες δυνατότητες καθώς επιτρέπει τη ρύθμιση κρίσιμων παραμέτρων όπως η αγωγιμότητα και η ενεργή επιφάνεια με απλές και οικονομικές μεθόδους σύνθεσης. Με περαιτέρω βελτιστοποίηση της σύνθεσης, της μορφολογίας και των συνθηκών προεπεξεργασίας τα ηλεκτρόδια Ni/Mn έχουν τη προοπτική να εξελιχθούν σε ανταγωνιστικές εναλλακτικές επιλογές για την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Καθίστανται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη για περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη προς τη κατεύθυνση αυτή.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Wu, Q. Lu, G. Li, and Y. Wang, 'How to extract kinetic information from Tafel analysis in electrocatalysis', *J Chem Phys*, vol. 159, no. 22, Dec. 2023, doi: 10.1063/5.0175156.
- [2] Planet A., 'Unveiling hydrogen's true colors: How clean is it really? Medium'.
- [3] I. Energy Agency, 'Global Hydrogen Review 2024', 2024. [Online]. Available: www.iea.org
- [4] Ι. Ποιμενίδης, 'Παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση νανοτεχνολογίας [Hydrogen production through nanotechnology] ', Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2022.
- [5] U.S. Department of Energy, 'Hydrogen production processes.', Office of Energy Efficiency & Renewable Energy.
- [6] P. Afanasev *et al.*, 'An overview of hydrogen production methods: Focus on hydrocarbon feedstock', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 78, pp. 805–828, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.369.
- [7] D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers (Bert), J. F. H. Snel, and C. J. N. Buisman, 'Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell', *Int J Energy Res*, vol. 32, no. 9, pp. 870–876, Jul. 2008, doi: 10.1002/er.1397.
- [8] Z. Yu, Y. Duan, X. Feng, X. Yu, M. Gao, and S. Yu, 'Clean and Affordable Hydrogen Fuel from Alkaline Water Splitting: Past, Recent Progress, and Future Prospects', *Advanced Materials*, vol. 33, no. 31, Aug. 2021, doi: 10.1002/adma.202007100.
- [9] AdiChemistry, 'Electrolysis. '.
- [10] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, 'Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends', *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, Feb. 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [11] Ν. , & Δ. Κ. Ρ. Αναστασίου, 'Υδρογόνο: Προοπτική για ένα ουδέτερο ενεργειακά μέλλον. ', Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, 2021.
- [12] Leigh Collins, 'Record breaker | World's largest green hydrogen project, with 150MW electrolyser, brought on line in China'.

- [13] Awoe.net, 'Water electrolysis alkaline technology: Alkaline electrolyzers', A World of Energy. .
- [14] Β. Ηλιάκης, 'Ηλεκτρόλυση νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Μέθοδοι και τεχνολογίες, αποθήκευσης, μεταφοράς και χρήσης υδρογόνου ', Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2022.
- [15] PEMTECO, 'PEM water electrolysis'.
- [16] Y. Wang, W. Li, L. Ma, W. Li, and X. Liu, 'Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review', *J Mater Sci Technol*, vol. 55, pp. 35–55, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.07.026.
- [17] B. Amini Horri and H. Ozcan, 'Green hydrogen production by water electrolysis: Current status and challenges', *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 47, p. 100932, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.cogsc.2024.100932.
- [18] K. Zeng and D. Zhang, 'Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications', *Prog Energy Combust Sci*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [19] W. Wu, Q. Lu, G. Li, and Y. Wang, 'How to extract kinetic information from Tafel analysis in electrocatalysis', *J Chem Phys*, vol. 159, no. 22, Dec. 2023, doi: 10.1063/5.0175156.
- [20] ASTM International., 'Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing ', ASTM International.
- [21] Z. Yin, X. Liu, S. Chen, T. Ma, and Y. Li, 'Interface Engineering and Anion Engineering of Mo-Based Heterogeneous Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction', *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, vol. 6, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.1002/eem2.12310.
- [22] S. A. Ogunkunle *et al.*, 'Navigating Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Descriptors for Electrocatalyst Design', *Catalysts*, vol. 14, no. 9, p. 608, Sep. 2024, doi: 10.3390/catal14090608.
- [23] T. B. Ferriday, P. H. Middleton, and M. L. Kolhe, 'Review of the Hydrogen Evolution Reaction—A Basic Approach', *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 24, p. 8535, Dec. 2021, doi: 10.3390/en14248535.

- [24] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, 'Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion', *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 13801, Sep. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [25] X. Xie *et al.*, 'Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Environment: Material Challenges and Solutions', *Adv Funct Mater*, vol. 32, no. 21, May 2022, doi: 10.1002/adfm.202110036.
- [26] N. H. Kwon *et al.*, 'A rational method to kinetically control the rate-determining step to explore efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction', *NPG Asia Mater*, vol. 10, no. 7, pp. 659–669, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41427-018-0060-3.
- [27] H. Suo and W.-H. Lai, 'Mechanisms of Oxygen Evolution Reaction in Metal Oxides: Adsorbate Evolution Mechanism versus Lattice Oxygen Mechanism', *Materials Lab*, vol. 2, 2023, doi: 10.54227/mlab.20220054.
- [28] S. C. Paul *et al.*, 'Nanomaterials as electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction: Exploitation of challenges and current progressions', *Polyhedron*, vol. 193, p. 114871, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.poly.2020.114871.
- [29] R. Indarto, L. P. A. Indriana, R. Andoyo, E. Subroto, and B. Nurhadi, 'Bottom–up nanoparticle synthesis: a review of techniques, polyphenol-based core materials, and their properties', *European Food Research and Technology*, vol. 248, no. 1, pp. 1–24, Jan. 2022, doi: 10.1007/s00217-021-03867-y.
- [30] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, 'Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges', *Mater Adv*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [31] J. Joy, A. Krishnamoorthy, A. Tanna, V. Kamathe, R. Nagar, and S. Srinivasan, 'Recent Developments on the Synthesis of Nanocomposite Materials via Ball Milling Approach for Energy Storage Applications', *Applied Sciences*, vol. 12, no. 18, p. 9312, Sep. 2022, doi: 10.3390/app12189312.
- [32] Y. Guo *et al.*, 'Electrospun Nanofibers for Integrated Sensing, Storage, and Computing Applications', *Applied Sciences*, vol. 12, no. 9, p. 4370, Apr. 2022, doi: 10.3390/app12094370.
- [33] M. A. Azam and M. Mupit, 'Carbon nanomaterial-based sensor: Synthesis and characterization', in *Carbon Nanomaterials-Based Sensors*, Elsevier, 2022, pp. 15–28. doi: 10.1016/B978-0-323-91174-0.00015-9.

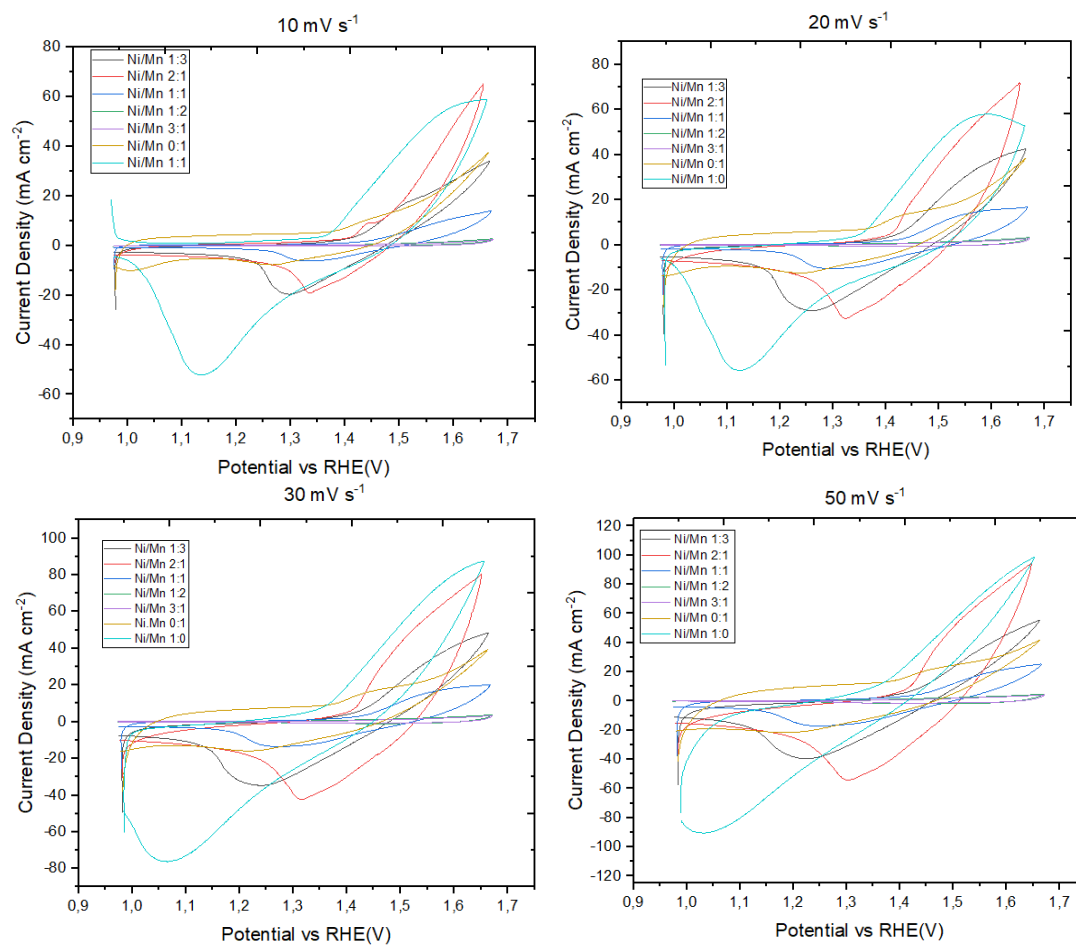
- [34] Σ. Σταθόπουλος, 'Χρήση ηλεκτρονικής λιθογραφίας για επιλεκτική τοποθέτηση νανοσωματιδίων', Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.
- [35] University of Michigan – Lurie Nanofabrication Facility, 'Sputter deposition', LNF Wiki.
- [36] N. Arora and N. N. Sharma, 'Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review', *Diam Relat Mater*, vol. 50, pp. 135–150, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.10.001.
- [37] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, 'Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review', *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 34, no. 0, pp. 80–90, 2017, doi: 10.14356/kona.2017009.
- [38] O. Zaytseva and G. Neumann, 'Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications', *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, vol. 3, no. 1, p. 17, Dec. 2016, doi: 10.1186/s40538-016-0070-8.
- [39] Α.-Α. Παπαϊωάννου, 'Αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων TiO₂ με χαλαζιακή άμμο: Μια προσέγγιση στην προσρόφηση και τη συσσωμάτωση', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017.
- [40] K. Nadeem Riaz, N. Yousaf, M. Bilal Tahir, Z. Israr, and T. Iqbal, 'Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS₂ nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production', *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 1, pp. 491–499, Jan. 2019, doi: 10.1002/er.4286.
- [41] K. Rani, V. Gupta, Ranjeet, and A. Pandey, 'Improved thermoelectric performance of Se-doped n-type nanostructured Bi₂Te₃', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 13, p. 1074, May 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10490-y.
- [42] D. Bokov *et al.*, 'Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application', *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.
- [43] S. S. Hoseini, A. Seyedkanani, G. Najafi, A. P. Sasmito, and A. Akbarzadeh, 'Multiscale architected porous materials for renewable energy conversion and storage', *Energy Storage Mater*, vol. 59, p. 102768, May 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2023.102768.
- [44] J. Kang, J. G. Kim, S. Han, Y. Cho, and C. Pak, 'A Gram Scale Soft-Template Synthesis of Heteroatom Doped Nanoporous Hollow Carbon Spheres for Oxygen Reduction

- Reaction', *Nanomaterials*, vol. 13, no. 18, p. 2555, Sep. 2023, doi: 10.3390/nano13182555.
- [45] Nanoscience Instruments, 'Scanning electron microscopy – Overview'.
- [46] A. Pallares-Rusiñol *et al.*, 'Advances in exosome analysis', 2023, pp. 69–117. doi: 10.1016/bs.acc.2022.09.002.
- [47] Nicole Gleichmann, 'SEM vs TEM: What types of images do scanning electron microscopy and transmission electron microscopy capture? How do they work and how do they compare to one another? ', *Technology Networks: Analysis & Separations*.
- [48] NanoScience Instruments, 'From Photons to Electrons: Optical and Electron Microscopy', NanoScience Instruments.
- [49] Savile Bradbury, David C. Joy, and Brian J. Ford, 'Transmission electron microscope', *Encyclopaedia Britannica*. 2025.
- [50] Μ. Σαμαριάδης, 'Ήχοχημική παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο για καταλυτικές εφαρμογές σε ηλεκτρόδια Zinc-Air μπαταριών.', Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2022.
- [51] University of California Museum of Paleontology, 'X-ray diffraction. Understanding Science. ', University of California Museum of Paleontology.
- [52] M. Fahmy Taha, H. Ashraf, and W. Caesarendra, 'A Brief Description of Cyclic Voltammetry Transducer-Based Non-Enzymatic Glucose Biosensor Using Synthesized Graphene Electrodes', *Applied System Innovation*, vol. 3, no. 3, p. 32, Aug. 2020, doi: 10.3390/asi3030032.
- [53] A. A.Fouad, A. Z. El-Sonbati, M. A. Diab, M. R.Elsayad, and E. A. Gomaa, 'Thermodynamic solvation parameters, cyclic voltammetry for CdBr₂ in sodium chloride supporting electrolyte alone and in interaction with succinic acid solutions with Tafel slopes application', *J Mol Liq*, vol. 399, p. 124368, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2024.124368.
- [54] J. Hoyos-Arbeláez, M. Vázquez, and J. Contreras-Calderón, 'Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review', *Food Chem*, vol. 221, pp. 1371–1381, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.11.017.

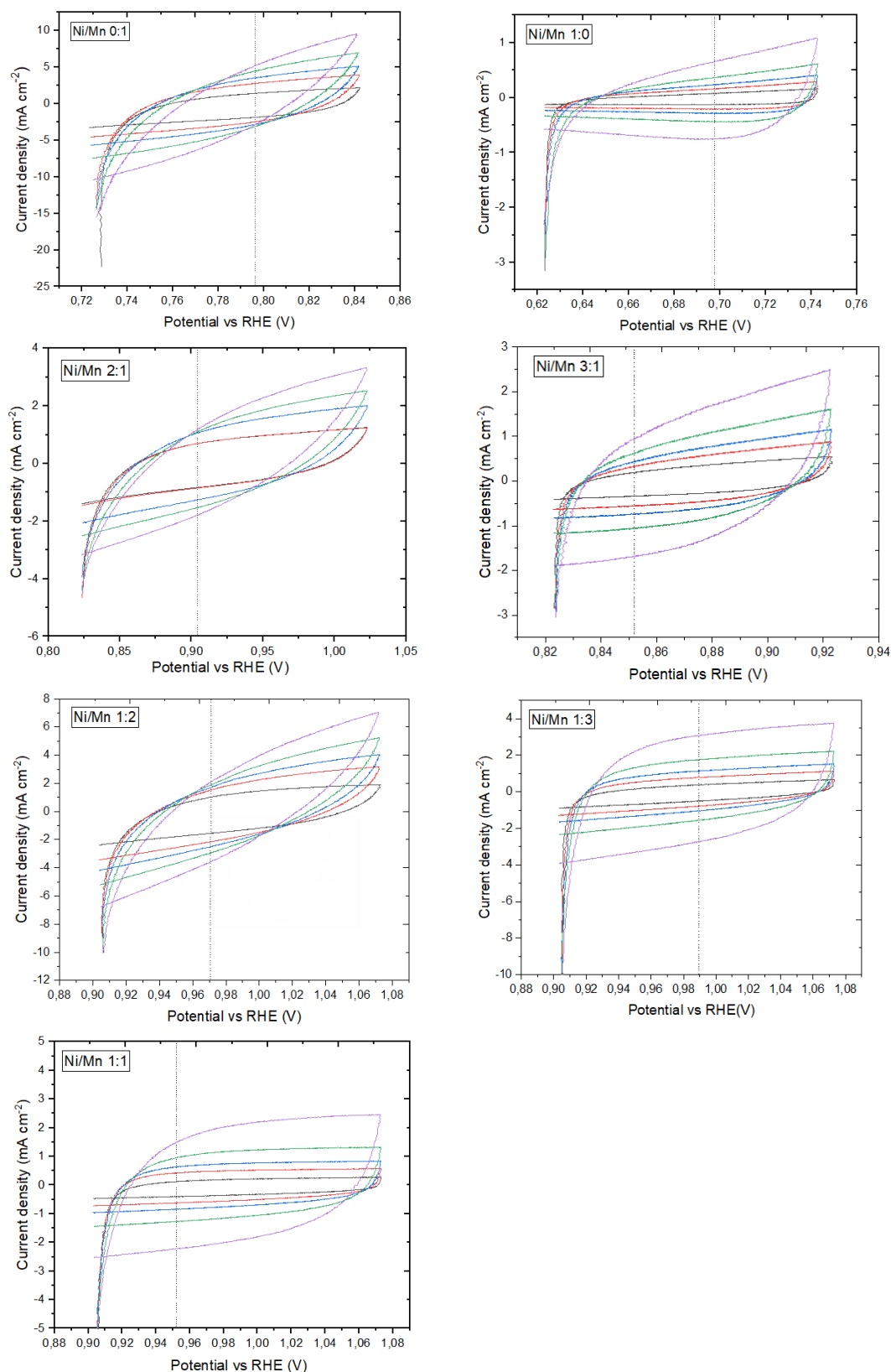
- [55] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, 'A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry', *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [56] A. Ch. Lazanas and M. I. Prodromidis, 'Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial', *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [57] K. ARIYOSHI *et al.*, 'Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals', *Electrochemistry*, vol. 90, no. 10, pp. 22–66071, Oct. 2022, doi: 10.5796/electrochemistry.22-66071.
- [58] W. Zhai, Y. Ma, D. Chen, J. C. Ho, Z. Dai, and Y. Qu, 'Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts', *InfoMat*, vol. 4, no. 9, Sep. 2022, doi: 10.1002/inf2.12357.
- [59] J. R. . Ferraro, Kazuo. Nakamoto, and C. W. . Brown, *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, 2003.
- [60] Ι. Ράπτης, 'Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»', ΑΘΗΝΑ, 2016.
- [61] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, 'A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry', *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [62] ALS Japan, 'VC-3 Voltammetry cell', BAS Inc. TOKYO JAPAN.
- [63] T.-T. S. Trofimova, T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, and E. A. Mazurina, 'The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 59, pp. 22389–22400, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.209.
- [64] M. Grdeń, M. Alsabet, and G. Jerkiewicz, 'Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 3012–3021, Jun. 2012, doi: 10.1021/am300380m.
- [65] 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/acsenenergylett.0c01958.

- [66] J. Hu, Y. Zhou, Y. Liu, Z. Xu, and H. Li, 'Recent Advances in Manganese-Based Materials for Electrolytic Water Splitting', *Int J Mol Sci*, vol. 24, no. 7, p. 6861, Apr. 2023, doi: 10.3390/ijms24076861.
- [67] X. Liu, J. Niu, S. Rajendran, Y. Lei, J. Qin, and X. Zhang, 'Electrodeposition of the manganese-doped nickel-phosphorus catalyst with enhanced hydrogen evolution reaction activity and durability', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 100, pp. 41994–42000, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.105.
- [68] I. Poimenidis, N. Papakosta, P. A. Loukakos, G. E. Marnellos, and M. Konsolakis, 'Highly Efficient Cobalt Sulfide Heterostructures Fabricated on Nickel Foam Electrodes for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis Cells', *Surfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 493–508, Nov. 2023, doi: 10.3390/surfaces6040033.
- [69] I. A. Poimenidis *et al.*, 'Ni foam electrodes decorated with Ni nanoparticles via pulsed laser deposition for efficient hydrogen evolution reaction', *Materials Science and Engineering: B*, vol. 299, p. 116922, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116922.
- [70] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, 'Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties', *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, p. 20140792, Feb. 2015, doi: 10.1098/rspa.2014.0792.
- [71] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. Casanova Municchia, G. Della Ventura, and A. Sodo, 'Raman spectra of natural manganese oxides', *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 50, no. 6, pp. 873–888, Jun. 2019, doi: 10.1002/jrs.5583.
- [72] E. Vermeersch, F. Košek, J. De Grave, J. Jehlička, P. Vandenabeele, and A. Rousaki, 'Identification of tunnel structures in manganese oxide minerals using micro-Raman spectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 54, no. 11, pp. 1201–1212, Nov. 2023, doi: 10.1002/jrs.6536.
- [73] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, and D. Guyomard, 'Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman spectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, no. 4, pp. 223–228, Apr. 2002, doi: 10.1002/jrs.838.
- [74] T. Larbi, L. Ben said, A. Ben daly, B. oui, A. Labidi, and M. Amlouk, 'Ethanol sensing properties and photocatalytic degradation of methylene blue by Mn₃O₄, NiMn₂O₄ and alloys of Ni-manganates thin films', *J Alloys Compd*, vol. 686, pp. 168–175, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.001.

Παράρτημα Α



Εικόνα Α.1. Κυκλικά βολταγραφήματα των ηλεκτροδίων για ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 40 και 50 mV s⁻¹.



Εικόνα Α.2. Κυκλικά βολταγραφήματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της Cdl των ηλεκτροδίων για ταχύτητες σάρωσης 10, 20, 30, 50 και 100 mVs⁻¹.