



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Διδακτορική Διατριβή του

Ιωάννη Ποιμενίδη

AEM 2016019057

Θέμα διατριβής: Παραγωγή Υδρογόνου με τη χρήση νανοτεχνολογίας

Hydrogen production through nanotechnology

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τίτλος (ελληνικά/αγγλικά): Παραγωγή Υδρογόνου με τη χρήση нанοτεχνολογίας/
Hydrogen production based on nanotechnology

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννης Ποιμενίδης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Μουσταίσης Σταύρος (Επιβλέπων)
2. Κονσολάκης Μιχαήλ
3. Βαμβακάκη Μαρία

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την: 16 / 05 / 2022

(υπογραφή)

1. Αναπληρωτής καθηγητής, Κονσολάκης Μιχαήλ

Michail
Konsolakis

Digitally signed by Michail
Konsolakis
Date: 2022.05.16 13:36:10
+03'00'

2. Καθηγήτρια, Βαμβακάκη Μαρία

3. Καθηγητής, Παπαευθυμίου Σπύρος

Spyridon
Papaefthymiou

Digitally signed by Spyridon
Papaefthymiou
Date: 2022.05.16 15:44:55 +03'00'

4. Επίκουρος καθηγητής, Ιψάκης Δημήτρης

DIMITRIOS IPSAKIS

Digitally signed by DIMITRIOS
IPSAKIS
Date: 2022.05.17 10:40:18 +03'00'

5. Επίκουρος καθηγητής, Αραπατζής Γεώργιος

Georgios
ARAMPATZIS

Digitally signed by Georgios
ARAMPATZIS
Date: 2022.05.17 15:04:23
+03'00'

6. Ερευνητής, Λουκάκος Παναγιώτης

PANAGIOTIS
LOUKAKOS

Digitally signed by PANAGIOTIS
LOUKAKOS
Date: 2022.05.18 09:38:05 +03'00'

7. Ερευνήτρια, Φαρσάρη Μαρία

MARIA
FARSARI

Digitally signed by MARIA
FARSARI
Date: 2022.05.17 13:29:45
+03'00'

Δημοσιεύσεις

- Ioannis A. Poimenidis, Michael D. Tsanakas, Nikandra Papakosta, Argyro Klini, Maria Farsari, Stavros D. Moustazis, Panagiotis A. Loukakos, Enhanced hydrogen production through alkaline electrolysis using laser-nanostructured nickel electrodes, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 46, Issue 75, 2021, Pages 37162-37173, ISSN 0360-3199,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.010>.
- Ioannis A. Poimenidis, Nikandra Papakosta, A. Manousaki, Argyro Klini, M. Farsari, Stavros D. Moustazis, Panagiotis A. Loukakos, Electrodeposited laser – nanostructured electrodes for increased hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 16, 2022, Pages 9527-9536, ISSN 0360-3199,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.062>.
- Ioannis A. Poimenidis, Stavros D. Moustazis, Nikandra Papakosta, Michael D. Tsanakas, Argyro Klini, Panagiotis A. Loukakos, Electrodeposition of Ni particles on laser nanostructured electrodes for enhanced hydrogen evolution reaction, Materials today proceedings, 2022,
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.652>.

Ευχαριστίες

Στα έτη που πραγματοποίησα το διδακτορικό πρόγραμμα συνάντησα αρκετές δυσκολίες που αφορούσαν την υλοποίηση του διδακτορικού μου στο πειραματικό μέρος, αλλά και συνθήκες εκτός αυτού, όπως η πανδημία λόγω του ιού Covid – 19, που δυσκόλεψαν αρκετά το έργο μου. Σε όλες τις δυσκολίες υπήρχαν και υπάρχουν ορισμένα άτομα που με στηρίζουν. Πρώτος από όλους είναι ο επιβλέπων μου καθηγητής κ. Σταύρος Μουσταζής (Πολυτεχνείο Κρήτης) που με ευθάρρυνε και με καθοδηγούσε όλα αυτά τα χρόνια. Κατόπιν, ο Dr. κ. Παναγιώτης Λουκάκος (ΙΤΕ Ηρακλείου) όπου χωρίς τη πολύτιμη συνεισφορά του δεν θα κατέστη εφικτό να πραγματοποιηθεί το πειραματικό μέρος. Μαζί με τον κ. Λουκάκο πρέπει να αναφέρω και να ευχαριστήσω όλη την ομάδα από το εργαστήριο του (FLASSS), την Νικάνδρα Παπακώστα και τον Μιχάλη Τσανάκα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Dr. κα. Αργυρώ Κλίνη (ΙΤΕ Ηρακλείου), την Dr. κα. Μανουσάκη Αλέκα και την Dr. κα. Μαρία Φαρσάρη (ΙΤΕ Ηρακλείου) για την απόλυτα επιτυχημένη συνεργασία μας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και την καθηγήτρια κα. Μαρία Βαμβακάκη για την βοήθειά της. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κουσολάκη Μιχάλη (Πολυτεχνείο Κρήτης) όπου αρκετές φορές με συμβούλεψε και με καθοδήγησε σε θέματα που αφορούσαν τον χημικό κομμάτι της έρευνας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω, την οικογένεια μου και ιδιαίτερα την γυναίκα μου καθώς και τον γιο μου, όπου με τη στήριξη τους με βοήθησαν να εκπληρώσω την πορεία μου στο διδακτορικό με επιτυχία. Ιδιαίτερη μνεία λοιπόν στην Φωτεινή και στον Νάσο.

Πρόλογος

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος είναι αδύνατο να καλυφθούν μέσω των ισχυόντων μεθόδων παραγωγής ενέργειας. Νέες καινοτόμες και περιβαλλοντικά φιλικές μορφές ενέργειας είναι απαραίτητες να εφευρεθούν και να εφαρμοστούν άμεσα. Μια φιλική ως προς το περιβάλλον μέθοδος παραγωγής ενέργειας, είναι η ενέργεια που μπορεί να ληφθεί από το υδρογόνο. Σε αυτό το πλαίσιο, η παρούσα διδακτορική διατριβή ασχολείται επισταμένως με την αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου μέσω της κατασκευής νανοδομημένων ηλεκτροδίων και της χρήσης τους σε αλκαλικά διαλύματα στην αντίδραση της ηλεκτρόλυσης. Κυρίως μελετάται η ημι-αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction, HER) και ο τρόπος που οι νανοδομημένες επιφάνειες βελτιώνουν την απόδοση της αντίδρασης.

Στην ερευνητική κοινότητα αλλά και στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές και μέθοδοι για τη δημιουργία νέων – πρωτοπόρων ηλεκτροδίων, για την αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου. Για παράδειγμα, τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικό επίπεδο για την παραγωγή του υδρογόνου είναι τα Raney – Ni και τα 40 wt. % Pt/C, τα οποία παρουσιάζουν τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Τα κυριότερα μειονεκτήματα τους είναι: ο χρόνος διάβρωσης της ηλεκτροκαταλυτικής τους επιφάνειας, ο “δηλητηριασμός” που υπόκεινται η επίστρωσή τους, η πολύπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία παραγωγής τους καθώς και το υψηλό κόστος τους. Συνεπώς με σκοπό να αποφευχθούν και να περιοριστούν κάποια από τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα, η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει τους ακόλουθους ερευνητικούς στόχους:

- i. Τη ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου παραγωγής ηλεκτροδίων για την κατασκευή ανθεκτικών ηλεκτροδίων σε αλκαλικά διαλύματα με μια σχετικά απλή διαδικασία,
- ii. Την δημιουργία νανοδομών με τη χρήση βραχύχρονων παλμών λέιζερ επάνω στο υπόστρωμα του ηλεκτροδίου Ni και Fe για αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του,
- iii. Την επιπρόσθετη αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας των νανοδομημένων επιφανειών με ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων Ni,

- iv. Τη αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου στα νανοδομημένα ηλεκτρόδια,
- v. Τη δημιουργία μιας διάταξης για την μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου, η οποία θα δύναται να υπόκειται σε αλλαγές ανάλογα με το μέγεθος των ηλεκτροδίων.

Παράλληλα, με την εφαρμογή καινοτόμου μεθόδου της χρήσης βραχύχρονων παλμών λέιζερ για την νανοδόμηση επιφανειών και δημιουργίας ηλεκτροδίων για χρήση τους στην HER εκτός από την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας και της ανθεκτικότητας των δομών, παρουσιάζεται και η δυνατότητα δημιουργίας σύνθετων αρχιτεκτονικών μορφών επάνω στο υπόστρωμα με υψηλή προσρόφηση για μετέπειτα εναπόθεση σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στο πειραματικό μέρος αποδεικνύουν ότι τα ηλεκτρόδια νικελίου που κατασκευάστηκαν αυξάνουν την απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου κατά 3.7 (Κεφάλαιο 3^ο) και 4.5 φορές (Κεφάλαιο 4^ο) σε σχέση με ένα μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου. Στο 5^ο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους, το παραχθέν ηλεκτρόδιο σιδήρου παρόλο που παρουσιάζει αύξηση (50%) στην παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με ένα λείο ηλεκτρόδιο σιδήρου, η παραγωγή αυτή δεν ήταν συγκρίσιμη με την αύξηση που προσδίδουν τα νανοδομημένα ηλεκτρόδια του νικελίου. Παρόλο αυτά, τα νανοδομημένα ηλεκτρόδια νικελίου και σιδήρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως άνοδο και κάθοδο σε μια νέα-βελτιωμένη μπαταρία σιδήρου – νικελίου.

Επιπροσθέτως, όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις που ελήφθησαν επιβεβαιώνουν ότι τα παραχθέν ηλεκτρόδια νικελίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρής και μεγάλης κλίμακας πρακτικές εφαρμογές, καθώς εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και πολύ βελτιωμένα υπερδυναμικά σε πυκνότητες έντασης ρεύματος που προσομοιάζουν συνθήκες βιομηχανικών “electrolysers”. Επίσης, η αυξημένη χωρητικότητα (C_{DL}) των κατασκευασμένων ηλεκτροδίων μπορεί να οδηγήσει και στη χρήση τους ως «supercapacitors».

Abstract

The future energy requirements are impossible to meet through existing energy production methods. New innovative and environmentally friendly forms of energy need to be invented and implemented immediately. An environmentally friendly method of energy production is the energy that can be obtained from hydrogen.

The present thesis deals diligently with the increase of hydrogen production through the fabrication of nanostructured electrodes and their use in alkaline electrolysis. The primary study of this thesis is the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and how the fabricated nanostructured surfaces improve the reaction efficiency.

This thesis has the following research objectives:

- i. The development of a new method of fabricating electrodes with resistance in alkaline solutions by a relatively straightforward process,
- ii. The creation of nanostructures using short-term laser pulses on the substrate of Ni and Fe electrodes to increase their electrocatalytically active surface,
- iii. The additional increase of the electrocatalytic surface of the laser nanostructured surfaces with electrodeposition of Ni particles,
- iv. The enhancement of hydrogen production of the nanostructured electrodes,
- v. The creation of a setup for measuring the produced hydrogen, which may be subject to changes depending on the size of the electrodes.

At the same time, with the application of short-term laser pulses for the reconstruction of surfaces and the creation of electrodes for their use in HER, there is a possibility of creating complex architectural forms on the substrate with high adsorption for subsequent particle deposition.

The results obtained in the experimental part show that the laser-nanostructured nickel electrodes increased the hydrogen production up to 4.5 times compared to a non-nanostructured nickel electrode. Moreover, the fabricated laser-nanostructured iron electrode increased hydrogen production by up to 50% compared to an untreated iron

electrode. The nanostructured nickel and iron electrodes may also be used as cathode and anode for a newly-improved iron-nickel battery

In addition, all the obtained electrochemical measurements confirm that the produced nickel electrodes can be used in small and large-scale applications, as they show high stability and much improved current dynamics, similar to industrial electrolyzers. Also, the fabricated electrodes' increased double-layer capacitance (C_{DL}) can depict their use as "supercapacitors."

Δομή εργασίας

Η δομή της παρούσας διδακτορικής διατριβής έχει ως εξής:

Εισαγωγή: Παρουσιάζονται τα ενεργειακά προβλήματα και οι σημερινοί τρόποι παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας.

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1^ο: Αρχικά, αναλύονται σε θεωρητικό πλαίσιο οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου και δίνεται ιδιαίτερο βάρος στην ηλεκτρόλυση και δη στην αλκαλική ηλεκτρόλυση και τη διαδικασία μέσω της οποίας πραγματοποιείται. Επιπλέον, περιγράφεται ο μηχανισμός της HER και οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται. Επίσης, παρέχονται πληροφορίες για την «οικονομία του υδρογόνου» και την μελλοντική κάλυψη ενεργειακών αναγκών της ευρύτερης κοινωνίας.

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 2^ο: Περιγράφεται η μέθοδος νανοδόμησης με τη χρήση βραχύχρονων παλμών λέιζερ. Επίσης, παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε τόσο για τη νανοδόμηση των υποστρωμάτων, αλλά και για τη λήψη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και του παραγόμενου υδρογόνου.

Κεφάλαιο 3^ο: Περιγράφεται η μέθοδος νανοδόμησης των ηλεκτροδίων νικελίου με την ακτινοβολήση βραχύχρονων παλμών λέιζερ. Παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις και οι μετρήσεις παραγόμενου υδρογόνου για το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου. Παράλληλα, γίνεται οπτική ανάλυση της δομής του ηλεκτροδίου και παρουσιάζεται μια πρωτοπόρα τεχνική εύρεσης της τραχύτητας ενός ηλεκτροδίου μέσω εικόνων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επίσης, παρουσιάζεται μια πρωτοπόρα τεχνική μείωσης του φαινομένου «bubble effect».

Κεφάλαιο 4^ο: Περιγράφεται η διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης που ακολουθήθηκε στα νανοδομημένα ηλεκτρόδια νικελίου, για την περαιτέρω αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου. Παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις και οι μετρήσεις παραγωγής υδρογόνου για το παραχθέν ηλεκτρόδιο νικελίου. Επίσης, γίνεται οπτική ανάλυση των δομών και της δενδριδικής μορφολογίας τους. Επιπλέον, δίνονται

συμπεράσματα για τον βέλτιστο χρόνο εναπόθεσης, καθώς και για την υψηλή προσρόφηση που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια.

Κεφάλαιο 5^ο: Περιγράφεται η διαδικασία νανοδόμησης του ηλεκτροδίου του σιδήρου με την ακτινοβολήση βραχύχρονου παλμού λέιζερ. Παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές τιμές που ελήφθησαν καθώς και οι τιμές παραγωγής υδρογόνου. Επίσης, γίνεται οπτική ανάλυση των δομών που δημιουργήθηκαν με τον βραχύχρονο παλμό λέιζερ.

Κεφάλαιο 6^ο: Δίνονται τα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής και ορισμένες προτάσεις για μετέπειτα ερευνητική δραστηριότητα.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	19
Θεωρητικό μέρος	22
Κεφάλαιο 1^ο	22
1.1. Υδρογόνο	22
1.2. Οικονομία υδρογόνου	23
1.3. Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	26
1.3.1. Θερμική διαδικασία	27
1.3.2. Βιολογική διαδικασία	27
1.3.3. Ηλιακή διαδικασία	27
1.3.4. Ηλεκτρολυτική διαδικασία	28
1.3.4.1. Alkaline Water Electrolyzers	30
1.3.4.2. Proton Exchange Membrane	31
1.3.4.3. Solid Oxide Electrolyzers	32
1.4. Θερμοδυναμική ανάλυση	34
1.5. Κινητική μελέτη ηλεκτροδίων	35
1.5.1. Υπερδυναμικό ενεργοποίησης	36
1.5.2. Υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων	37
1.5.3. Υπερδυναμικό συγκεντρώσεων	39
1.6. Διπλό ηλεκτρικό υπόστρωμα	40
1.7. Ηλεκτροκαταλύτες	43
1.8. Μηχανισμός έκλυσης υδρογόνου	45
Πειραματικό – ερευνητικό μέρος	47
Κεφάλαιο 2^ο	47
2.1. Υλικά υποστρώματος και διάταξη λείζερ	47
2.2. Ηλεκτρολυτικό κελί και πειραματική διάταξη παραγωγής υδρογόνου	50
2.3. Πειραματική διάταξη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων	52
Κεφάλαιο 3^ο	54

3.1. Ηλεκτρόδια Νικελίου με ακτινοβολήση λέιζερ και δημιουργία νανοδομών και ripples	54
3.2. Οπτική ανάλυση νανοδομημένων ηλεκτροδίων Ni	55
3.3. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	56
3.4. Παραγωγή και μέτρηση ποσότητας αέριου υδρογόνου	63
Κεφάλαιο 4°	68
4.1. Ηλεκτρόδια Νικελίου με ακτινοβολήση λέιζερ και εναπόθεση σωματιδίων Νικελίου με χρονοαμπερομετρία	68
4.2. Ηλεκτρο-εναπόθεση σωματιδίων Ni σε ήδη ακτινοβολημένα ηλεκτρόδια (LN)	70
4.3. Οπτική, μορφολογική και χημική ανάλυση των ELN, LN, Flat ηλεκτροδίων	71
4.4. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις ELN, LN, Flat ηλεκτροδίων	74
4.5. Παραγωγή και μέτρηση ποσότητας αέριου υδρογόνου στα ELN, LN, Flat ηλεκτρόδια.....	82
Κεφάλαιο 5°	87
5.1. Νανοδόμηση σιδήρου	87
5.2. Οπτική ανάλυση νανοδομημένου σιδήρου	87
5.3. Ηλεκτροχημική μέτρηση υπερδυναμικού $ \eta_{100} $	88
5.4. Μέτρηση παραγόμενου υδρογόνου και ηλεκτρικής σταθερότητας των ηλεκτροδίων νανοδομημένου Fe και Flat Fe.....	89
Κεφάλαιο 6°	92
Συμπεράσματα.....	92
Μελλοντικές μελέτες	97

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1. Ενεργειακή κατανομή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Εικόνα 1.1. Ενεργειακή θερμιδική αξία πηγών ενέργειας.

Εικόνα 1.2. Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί.

Εικόνα 1.3. Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί.

Εικόνα 1.4. Proton exchange membrane electrolysis (PEM).

Εικόνα 1.5. Ανοδική και καθοδική κλίση Tafel.

Εικόνα 1.6. Απώλειες ενέργειας στην ηλεκτρόλυση σε συνάρτηση με την πυκνότητα έντασης ρεύματος.

Εικόνα 1.7. Κατανομή ηλεκτρικό διπλό υπόστρωμα (electric double layer) κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Εικόνα 1.8. Ο μηχανισμός αντίδρασης της HER.

Εικόνα 2.1. FemtoPower compact Pro, σύστημα εργαστηρίου (FLASSS) στο ITE.

Εικόνα 2.2. Σύστημα κίνησης του δείγματος και ακτινοβολήση του.

Εικόνα 2.3. Ηλεκτρολυτικό κελί για παραγωγή υδρογόνου.

Εικόνα 2.4. α) Ηλεκτρολυτικό κελί και προσαρτώμενο σύστημα, β) Συνολική διάταξη για την παραγωγή και μέτρηση του αέριου υδρογόνου.

Εικόνα 2.5. Ηλεκτροχημικό κελί.

Εικόνα 3.1. α), β), γ) SEM εικόνες για διαφορετικές μεγεθύνσεις, γ) είναι εικόνα υπό κλίση 10°, δ) 3D απεικόνιση του νανοδομημένου ηλεκτροδίου με τη χρήση λογισμικού Mountains Pro.

Εικόνα 3.2. Κυκλικά βολταγραφήματα σε 1M KOH. α) Μη δομημένο ηλεκτρόδιο σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης, β) νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης, γ) σύγκριση νανοδομημένης και μη επιφάνειας σε ταχύτητα σάρωσης 50mV s^{-1} , δ) κυκλικό βολταγράφημα νανοδομημένης επιφάνειας με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s^{-1} .

Εικόνα 3.3. α) Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Νικελίου, β) ανάλυση Tafel και κλίση Tafel για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο.

Εικόνα 3.4. OCP τιμές για λείο και νανοδομημένο ηλεκτρόδιο (1h).

Εικόνα 3.5. Κυκλικά βολταγραφήματα γύρω από OCP για εύρεση C_{DL} . α) Λείο ηλεκτρόδιο Νικελίου, β) Νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου.

Εικόνα 3.6. Απόλυτη τιμή της πυκνότητας έντασης ρεύματος (καθοδικών και ανοδικών ρευμάτων) σε συνάρτηση με την ταχύτητα σάρωσης για $.001\text{ V s}^{-1}$, 0.002 V s^{-1} , 0.004 V s^{-1} , 0.008 V s^{-1} , 0.016 V s^{-1} , 0.02 V s^{-1} , 0.025 V s^{-1} , 0.03 V s^{-1} , 0.035 V s^{-1} , 0.04V s^{-1} για το νανοδομημένο και το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Νικελίου.

Εικόνα 3.7. Σύγκριση απόλυτης τιμής υπερδυναμικών $|η|$ σε συνάρτηση με το χρόνο, για το νανοδομημένο και το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο, μέσα σε διάλυμα 1 M KOH και με πυκνότητα έντασης 300 mA cm^{-2} για 1.5h.

Εικόνα 3.8. α) Σύγκριση ρυθμού παραγόμενου υδρογόνου για 5 min του νανοδομημένου και μη ηλεκτροδίου Ni, β) Σύγκριση συγκεντρωτικής αύξησης υδρογόνου για 1 h ηλεκτρολυτικής διαδικασίας για το νανοδομημένο και μη ηλεκτρόδιο.

Εικόνα 3.9. α) Πυκνότητα έντασης ρεύματος – χρόνο κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία σε ηλεκτρολύτη 1M KOH και ηλεκτρική τάση 3V

για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο, b) Σταθερότητα πυκνότητας έντασης για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο με εναλλαγή πόλωσης της πηγής.

Εικόνα 4.1. EDX analysis του ELN ηλεκτροδίου πριν από την ηλεκτρόλυση.

Εικόνα 4.2. SEM images of: the LN-electrode (a, b), flat-electrode compared to LN-electrode (inset) (a), the ELN-electrode (c, d) at various magnification scales.

Εικόνα 4.3. Εικόνες SEM ίδιας μεγέθυνσης: a) Εναπόθεση σε Flat Ni ηλεκτρόδιο, b) 10min εναπόθεσης σε LN Ni ηλεκτρόδιο, c) 20 min εναπόθεσης σε LN Ni electrode, d) LN Ni ηλεκτρόδιο (χωρίς εναπόθεση), e) 5min εναπόθεσης σε LN Ni ηλεκτρόδιο (ELN).

Εικόνα 4.4. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις των τριών ηλεκτροδίων προς μελέτη: a) Κυκλικά βολταγραφήματα με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s^{-1} , b) Καμπύλες πόλωσης με ταχύτητα σάρωσης 1 mV s^{-1} , c) Tafel slopes.

Εικόνα 4.5. Τιμές υπερδυναμικών σε συνάρτηση με το χρόνο για πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm^{-2} , για τα ηλεκτρόδια ELN, LN, Flat.

Εικόνα 4.6. CVs για τον προσδιορισμό της C_{DL} των ηλεκτροδίων: Flat, LN, ELN. Ταχύτητες σάρωσης: 0.015, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4 V s^{-1} .

Εικόνα 4.7. Καμπύλες πυκνότητας έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με ταχύτητα σάρωσης ($0.015 \text{ V s}^{-1} - 0.4 \text{ V s}^{-1}$) για τον προσδιορισμό της C_{DL} .

Εικόνα 4.8. Υπερδυναμικό στα 100 mA cm^{-2} $| \eta_{100} |$ vs log ECSA.

Εικόνα 4.9. Παραγωγή αέριου υδρογόνου ανά πέντε λεπτά και συγκεντρωτικά για μια ώρα λειτουργίας για τα ηλεκτρόδια ELN, LN, Flat.

Εικόνα 4.10. Πυκνότητα έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία υπό σταθερή τάση 3V

Εικόνα 4.11. Ανάλυση EDX για το ELN ηλεκτρόδιο μετά το πέρας των μετρήσεων.

Εικόνα 5.1. Εικόνες SEM του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, Inset του μη νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου.

Εικόνα 5.2. Υπερδυναμικά σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm⁻² για το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου και για το επίπεδο (Flat) ηλεκτρόδιο σιδήρου.

Εικόνα 5.3. Συνολική παραγωγή υδρογόνου από τα ηλεκτρόδια: νανοδομημένο Fe, μη νανοδομημένο Fe, για 1 ώρα ηλεκτρόλυσης σε διάλυμα 1M KOH.

Εικόνα 5.4. Μέτρηση πυκνότητας έντασης ηλεκτρικού ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία για σταθερή ηλεκτρική τάση 3 V.

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.1. Σύγκριση τεχνολογιών AWE, PEM, SOEC.

Πίνακας 3.1. Ηλεκτροχημικές τιμές του νανοδομημένου και μη νανοδομημένου ηλεκτροδίου σε ηλεκτρολύτη 1M KOH.

Πίνακας 3.2. Double-layer capacitance και ECSA για τα προς μελέτη ηλεκτρόδια, υπολογισμένοι από CVs δεδομένα σε μη Φαραδικές περιοχές.

Πίνακας 4.1. Ηλεκτροχημικές τιμές των κλίσεων Tafel, υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10 mA cm^{-2} και 100 mA cm^{-2} για τα LN, ELN και Flat ηλεκτρόδια.

Πίνακας 4.2. Τιμές C_{DL} για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και Flat με τη μέθοδο κυκλικής βολταμετρίας σε ταχύτητες σάρωσης 0.015 V s^{-1} έως 0.4 V s^{-1} .

Πίνακας 4.3. ECSA και R_f για τα ELN, LN, Flat ηλεκτρόδια.

Πίνακας 4.4. Παραγωγή αέριου υδρογόνου για τα υπό μελέτη ηλεκτρόδια ανά πέντε λεπτά και συγκεντρωτικά για μια ώρα λειτουργίας, υπό σταθερή τάση 3 V.

Πίνακας 5.1. Παραγωγή αέριου υδρογόνου με τη χρήση των νανοδομημένων ηλεκτροδίων σιδήρου (nanostructured Fe) και τον μη νανοδομημένων ηλεκτροδίων σιδήρου (Flat Fe).

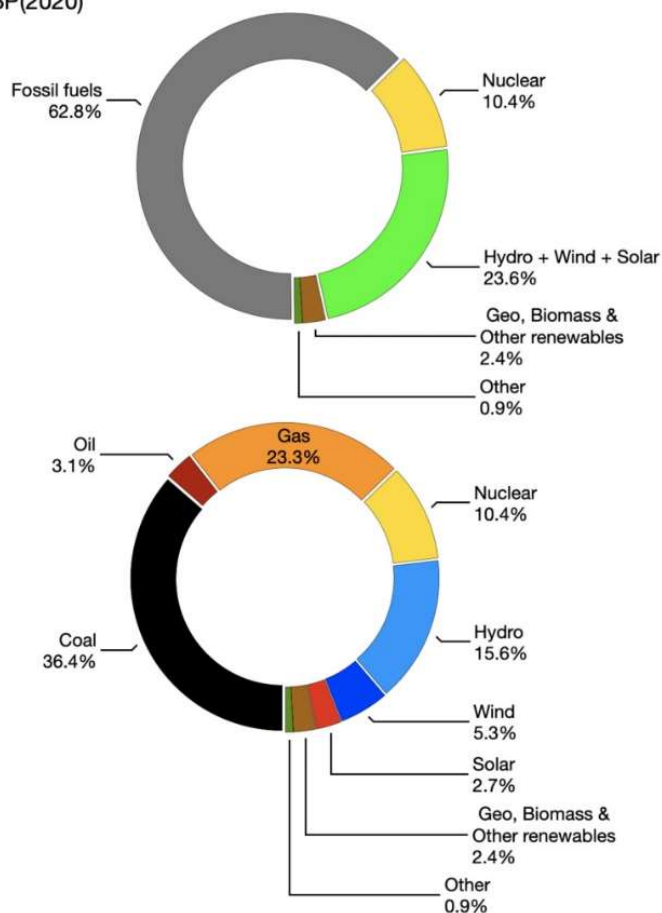
Πίνακας 6.1. Συγκεντρωτικός πίνακας παραγωγής υδρογόνου και υπερδυναμικών ($\eta_{|100|}$).

Εισαγωγή

Η παγκόσμια ενεργειακή οικονομία στηρίζεται ως επί το πλείστον σε μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και σε υπερκατανάλωση των ορυκτών καυσίμων. Η αλόγιστη χρήση τους οδηγεί βαθμιαία στην ελάττωση των αποθεμάτων τους σε παγκόσμια κλίμακα. Παράλληλα, η χρήση των ορυκτών καυσίμων είναι ευρέως γνωστό πως οδηγεί σε ευρύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως υπερθέρμανση, τρύπα του όζοντος, όξινη βροχή κ.ά. και γενικά ρύπανση του περιβάλλοντος.

Η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων, συμπεριλαμβανόμενης της πυρηνικής, για τη δημιουργία ηλεκτρικής ενέργειας φτάνει στο 73.2% (Εικόνα 1), γεγονός που οδηγεί στην ταχεία εξάλειψη τους στις επόμενες δεκαετίες. Τα αποθέματα πετρελαίου αναμένονται να διαρκέσουν για ακόμα 40 χρόνια, τα αποθέματα του φυσικού αερίου για 60 χρόνια, ενώ τα αποθέματα του κάρβουνου για τα επόμενα 156 χρόνια [1]. Η κορύφωση της ενεργειακής παγκόσμιας απαίτησης θα συμβεί το 2035, σύμφωνα με τις υπάρχουσες εκτιμήσεις, η οποία και θα οδηγήσει στη διόγκωση των τιμών των ορυκτών καυσίμων [2], καθιστώντας αναγκαία την ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας και την μετάβαση στην πράσινη ενέργεια.

World electricity generation
Year 2019
Data: BP(2020)



Εικόνα 1. Ενεργειακή κατανομή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [3].

Τα τελευταία χρόνια πολλοί κυβερνητικοί φορείς και οργανισμοί δραστηριοποιούνται ενεργά στην εύρεση εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες δεν θα μολύνουν και δεν θα ρυπαίνουν το περιβάλλον. Ταυτόχρονα, ιδιαίτερη μνεία αποδίδεται στην εξεύρεση οικονομικότερων και αποδοτικότερων πηγών ενέργειας από τις ήδη υπάρχουσες. Χαρακτηριστικά μια «πράσινη» μορφή ενέργειας, είναι η ενέργεια που αποδίδεται στον χρήστη απευθείας μέσω της χρήσης του παραγόμενου υδρογόνου, ή μέσω της προσωρινής του αποθήκευσής (hydrogen storage) σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells) [4]. Το υδρογόνο αποτελεί και αναμένεται να αποτελέσει στα μελλοντικά χρόνια, σε παγκόσμια οικονομική κλίμακα, το βασικότερο φορέα ενέργειας. Σημαντικό πρόβλημα συνιστά το γεγονός ότι το υδρογόνο απαντάται στη φύση συνδεδεμένο μέσω χημικών δεσμών με

άλλα στοιχεία και σπάνια στην αμιγώς μοριακή του μορφή, πράγμα που καθιστά των διαχωρισμό του ενεργειακά δαπανηρό, όπως και θα επεξηγηθεί εν συνεχεία.

Στην συγκεκριμένη μελέτη θα παρουσιαστεί αρχικά το θεωρητικό υπόβαθρο της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου HER και οι παραγόντες από τους οποίους επηρεάζεται. Στο πειραματικό μέρος θα παρουσιαστεί η διαδικασία παραγωγής νέων πρωτοπόρων ηλεκτροδίων νικελίου για την HER, τα οποία αυξάνουν σημαντικά την απόδοση παραγωγής υδρογόνου μέχρι 4.5 φορές. Η συγκεκριμένη αύξηση παρόλο που προς το παρόν βρίσκει εφαρμογή σε εργαστηριακό επίπεδο, δύναται να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά και σε μεγαλύτερες διατάξεις όπου θα συντελλούν στην παροχή ή αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.

Παράλληλα, με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν θα γίνει προφανές στον αναγνώστη ότι τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια έχουν χαρακτηριστικά «supercapacitor». Συνεπώς τα ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για παραγωγή υδρογόνου, είτε ως «supercapacitors» για αποθήκευση ενέργειας.

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1^ο

1.1. Υδρογόνο

Το υδρογόνο (H_2) είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό και ιδιαίτερα εύφλεκτο. Δημιουργεί ομοιοπολικές ενώσεις με μέταλλα, αμέταλλα και αρκετά μεταλλοειδή. Παράλληλα, υπάρχει σε πολλές οργανικές ενώσεις, καθώς και στο νερό.

Η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμη ύλη δεν είναι καινούρια. Από το 19^ο αιώνα χρησιμοποιήθηκε σε κινητήρες εσωτερικής καύσης και σε κινητήρες ατμοστρόβιλων. Το υδρογόνο διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά που το καθιστούν ως ένα φθινό – αποδοτικό και «πράσινο» καύσιμο για την παγκόσμια οικονομία της ενέργειας. Αναλυτικότερα, το υδρογόνο είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο στοιχείο στη φύση (90%), είναι το ελαφρύτερο στοιχείο με μοριακό βάρος 2.016 και διαθέτει την μεγαλύτερη θερμιδική αξία (calorific or heating value) από οποιοδήποτε καύσιμο (1kg H_2 διαθέτει 120MJ) (Εικόνα 1.1.) [5]. Επίσης, δεν είναι τοξικό, είναι βιώσιμο και εν αντιθέσει με το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και το κάρβουνο, το υδρογόνο μπορεί να δράσει ως ένας «πράσινος» ενεργειακός φορέας. Επιπροσθέτως, το υδρογόνο δύναται να παραχθεί με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αλλά και μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, παράγοντας που το καθιστά ένα καύσιμο ευρείας χρήσης και ευρείας εφαρμογής λόγω της ευελιξίας που παρέχει.

Καύσιμο	Χαμηλότερη θερμιδική αξία (MJ kg ⁻¹)	Υψηλότερη θερμιδική αξία (MJ kg ⁻¹)
Αέριο υδρογόνο	119.96	141.88
Υγροποιημένο υδρογόνο	120.04	141.77
Φυσικό αέριο	47.13	52.21
Υγροποιημένο φυσικό αέριο	48.62	55.19
Μαζούτ	42.68	45.53
Βενζίνη	43.44	46.52
Πετρέλαιο	42.78	45.76
Λιγνίτης	22.73	23.96
Μεθανόλη	20.09	22.88
Αιθανόλη	26.95	29.84

Εικόνα 1.1. Ενεργειακή θερμιδική αξία πηγών ενέργειας [5].

Στο όραμα ενός αειφόρου ενεργειακού μέλλοντος τα πλεονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου είναι πολυάριθμα. Χαρακτηριστικά, η σταδιακή πτώση της παραγωγής πετρελαίου, η αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η μείωση της ρύπανσης και η βελτίωση της ποιότητας του αέρα των αστικών περιοχών (μειώνοντας τις εκπομπές οξειδίων του άνθρακα), καθώς και η εξοικονόμηση οικονομικών πόρων μέσω της εγχωρίας παραγωγής και της μη εισαγωγής υδρογόνου από άλλες χώρες, χαράσσουν στον ορίζοντα το όραμα ενός καλύτερου ενεργειακού μέλλοντος [7, 8].

1.2. Οικονομία υδρογόνου

Για πρώτη φορά στην παγκόσμια ιστορία, οι κυβερνήσεις συντονίζονται σε μια προσπάθεια από-ανθρακοποίησης των οικονομιών τους επιδιώκοντας τον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης του άνθρακα στο περιβάλλον. Συντονισμένη προσπάθεια αποτέλεσε η συμφωνία του Παρισιού το 2021 όπου ορίστηκε η μείωση του μέσου όρου της παγκόσμιας θερμοκρασίας κατά 2 °C [9]. Προκειμένου να επιτευχθεί η μείωση της παγκόσμιας θερμοκρασίας πρέπει να μειωθούν οι παραγωγές CO₂ παγκοσμίως κατά 85% μέχρι το 2050 [10]. Καθώς όμως ο ανθρώπινος παγκόσμιος πληθυσμός αναμένεται να προσεγγίσει τα 9.7 δις μέχρι το 2050, γεγονός που θα εκτοξεύσει την παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση κατά 53.6 δις MWh [11, 12], το εγχείρημα της μείωσης της παγκόσμιας θερμοκρασίας κρίνεται δυσεπίλυτο. Για να λυθούν τα

παραπάνω προβλήματα η Ευρωπαϊκή Επιτροπή όρισε ως στόχο το 20% της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές έως το 2020 [13]. Οι ανανεώσιμες πηγές της ηλιακής και αιολικής ενέργειας έχουν πλέον την ίδια ισοτιμία κόστους με τα ορυκτά καύσιμα και έχουν εισαχθεί στο ηλεκτρικό δίκτυο των χωρών, ειδικά στην Ασία και στην Ευρώπη [14]. Οι αστάθμητες εξωτερικές συνθήκες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την ηλιακή και αιολική ενέργεια, απαιτούν και τη χρήση πιο ευέλικτων μορφών ενέργειας όπως τη χρήση του υδρογόνου.

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον όρο «οικονομία του υδρογόνου» (Hydrogen economy) ήταν ο John Bockris (1970). Η βασική του ιδέα ήταν η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία, στις μεταφορές και στον εμπορικό τομέα από το υδρογόνο. Η πρόταση του περί της οικονομίας του υδρογόνου αποτελεί μια πολύ αποτελεσματική λύση για τα προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα όπως: α) τα περιβαλλοντικά προβλήματα, β) την εξάντληση των φυσικών πόρων, γ) την έλλειψη τροφίμων και τον υποσιτισμό των τρίτων χωρών, δ) καθώς και των υπερπληθυσμό ορισμένων χωρών. [15]

Παρόλο τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση του υδρογόνου ως παροχή ενέργειας, η εφαρμογή του έρχεται αντιμέτωπη με αρκετές δυσκολίες. Η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου δημιουργεί υψηλά προβλήματα κατά την αποθήκευσή του και την μεταφορά του [16, 17]. Επίσης, παρόλο που το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρέως σε διυλιστήρια και σε χημικές βιομηχανίες, το κόστος της παραγωγής του, της αποθήκευσης του και της παράδοσής του είναι πολύ υψηλό και πολλές φορές απαγορευτικό για πολλές εταιρίες [18, 19].

Ωστόσο, τα τεράστια οφέλη της οικονομίας του υδρογόνου έχουν αναγκάσει πολλές κυβερνήσεις να επενδύουν τεράστια οικονομικά ποσά στις προοπτικές του ενεργειακού συστήματος του υδρογόνου. Το 2003, η European Commissions High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells Technologies πρότεινε η Ε.Ε. μέχρι το 2050 να στηρίζει αποκλειστικά την οικονομία της στο υδρογόνο και υπολογίζεται ότι το 35% των νέων οχημάτων θα τροφοδοτούνται με υδρογόνο μέχρι το 2040 [19]. Επίσης, από το U.S. Department of Energy's Energy Efficiency and Renewable Energy, Fossil Energy, Nuclear Energy, and Science Offices υπολογιζόταν ότι η μετατροπή των συμβατικών οχημάτων σε οχήματα με πηγή ενέργειας hydrogen – fuel cell, θα γινόταν μέχρι το 2020

[20, 21]. Επιπροσθέτως τα τελευταία χρόνια στα προγράμματα HORIZON χρηματοδοτείται η δημιουργία μεθόδων και συσκευών για την αποδοτικότερη παραγωγή υδρογόνου.

Η χρήση του για τη δημιουργία λιπασμάτων και της διύλισης του πετρελαίου, αποτελούν τις δυο βασικότερες εφαρμογές του υδρογόνου. Λόγω της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού της Γης η ζήτηση για αμμωνία (σε λιπάσματα) αυξάνεται. Στη δημιουργία λιπασμάτων, με την μέθοδο Haber, παράγεται αμμωνία. Προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή αμμωνίας χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Παράλληλα, η αμμωνία είναι ασφαλής φορέας μεταφοράς και αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου. Παρέχει τη δυνατότητα να μετατραπεί ξανά σε υδρογόνο με τη χρήση μιας κυψέλης καυσίμου [22].

Για τη διύλιση του πετρελαίου το υδρογόνο χρησιμοποιείται στη μετατροπή βαρέων πετρελαϊκών ενώσεων σε ελαφρύτερα κλάσματα, καταλληλότερα για τη χρήση τους ως καύσιμα. Η διαδικασία ονομάζεται υδρογονοπυρόλυση. Για τη συγκεκριμένη διαδικασία απαιτούνται ετησίως περίπου 90 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου με το συγκεκριμένο κόστος να ανέρχεται στα 150 δις. δολάρια. Καθώς η υδρογονοπυρόλυση οδηγεί σε κλάσματα κατάλληλα για καύσιμη ύλη, οι εταιρείες πετρελαίου εξάγουν «φτωχότερα υλικά» όπως πετρελαϊκή άμμο ή πετρελαϊκό σχιστόλιθο, ώστε να διατηρηθούν οι τιμές των καυσίμων σε χαμηλά επίπεδα. Όμως με τη χρήση της υδρογονοπυρόλυσης παράγονται και περίπου 800 εκατομμύρια τόνοι διοξειδίου του άνθρακα που επιβαρύνουν το περιβάλλον [23].

Στον τομέα των μεταφορών έχουν ήδη παραχθεί μοντέλα αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου υδρογόνου ως καύσιμο για κίνηση. Παραδείγματα τέτοιων μοντέλων το Mira της Toyota, το Tuscan της Hyundai καθώς και μοντέλα που αναμένονται να βγουν στην αγορά από εταιρείες όπως η BMW, GM, Daimler τα επόμενα χρόνια. Ένας παράγοντας που οδηγεί στην καθυστέρηση της παραγωγής των μοντέλων αυτοκινήτων είναι το ανεπαρκές δίκτυο τροφοδοσίας [24]. Επίσης, το κόστος των αυτοκινήτων που στηρίζονται στην τροφοδοσία υδρογόνου είναι αρκετά υψηλό σε σχέση με τα συμβατικά αυτοκίνητα εσωτερικής καύσης και λίγο ακριβότερα από τα αμιγώς ηλεκτρικά οχήματα [25]. Το κόστος των αυτοκινήτων με καύσιμο το υδρογόνο,

θα μειώνεται όσο μειώνεται και η χρήση της Pt στα ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου (προς το παρόν είναι 20 - 40g Pt ανά κυψέλη καυσίμου).

Όσο αφορά την οικιστική χρήση του υδρογόνου μέχρι πρότινος είχε αποκλειστεί καθώς τα χρηματικά ποσά που απαιτούνταν για τη δημιουργία δικτύου μεταφοράς του υδρογόνου ήταν μεγάλα. Το 2014 όμως μια μελέτη [25, 26] απέδειξε ότι με προσιτά οικονομικές αλλαγές (ανάλογα το δίκτυο κάθε χώρας) στα ήδη υπάρχοντα δίκτυα δύναται να υπάρξει τροφοδοσία των οικιών με υδρογόνο για τη χρήση του ως πηγή θέρμανσης.

Τέλος το υδρογόνο ως μονάδα αποθήκευσης ενέργειας προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες επιλογές. Πρώτον, η χρήση του υδρογόνου στο ήδη υπάρχον ηλεκτρικό δίκτυο ή στο δίκτυο του φυσικού αερίου προσφέρει απαλλαγή από τη χρήση του άνθρακα. Δεύτερον, το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας αποθηκεύει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Διαθέτει 200 φορές μεγαλύτερη ογκομετρική πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας από την υδροηλεκτρική αποθήκευση και 50 φορές μεγαλύτερη από του πεπιεσμένου αέρα [27]. Επιπλέον, το υδρογόνο δύναται να αποθηκεύεται με μεγαλύτερη ευελιξία και χωρίς να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις εποχιακές διακυμάνσεις.

Με όλα τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι το υδρογόνο έχει πάρα πολλές χρήσεις και είναι ένα πολύτιμο αγαθό για την παγκόσμια κοινωνική ευημερία. Συνεπώς, η βελτίωση των μεθόδων παραγωγής του για μεγαλύτερη αποδοτικότητα αλλά και η χρήση μεθόδων που δεν μολύνουν το περιβάλλον είναι επιβεβλημένη.

1.3. Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

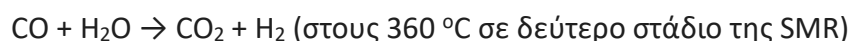
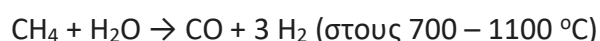
Το υδρογόνο παράχθηκε πρώτη φορά τεχνητά τον 16^ο αιώνα με την αντίδραση μετάλλων και οξέων. Ο Henry Cavendish παρατήρησε ότι κατά την καύση του υδρογόνου παράγεται νερό. Στηριζόμενος σε αυτή την ιδιότητά του, το ονόμασε «υδρογόνο» από τις αρχαίες ελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γεννώ» [28].

Στη βιομηχανία η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται κυρίως με τέσσερις μεθόδους. Με τη θερμική διαδικασία, με τη ηλεκτρολυτική διαδικασία, με τη χρήση

ηλιακής ενέργειας και με βιολογική διάσπαση χημικών ενώσεων. Στην παρούσα εργασία η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η ηλεκτρολυτική διαδικασία όπου και θα περιγράψει εν συνεχεία αναλυτικά. Οι υπόλοιπες μέθοδοι θα περιγράψουν επιγραμματικά.

1.3.1. Θερμική διαδικασία

Στη θερμική διαδικασία συνήθως γίνεται αναμόρφωση ατμού (steam reforming SMR), σε υψηλές θερμοκρασίες (700 – 1100 °C), όπου ο ατμός αντιδρά με κάποιο καύσιμο υδρογονάνθρακα για την παραγωγή υδρογόνου. Πολλά καύσιμα δύναται να χρησιμοποιηθούν για τη συγκεκριμένη παραγωγή υδρογόνου όπως το φυσικό αέριο, το μεθάνιο, το ντίζελ, ο αεριοποιημένος άνθρακας και η αεριοποιημένη βιομάζα. Σήμερα το 95% του παραγόμενου υδρογόνου παράγεται με την αναμόρφωση ατμού από φυσικό αέριο σύμφωνα με τις αντιδράσεις [29, 30]:



1.3.2. Βιολογική διαδικασία

Στη βιολογική διαδικασία παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιούνται βακτήρια ή μικροφύκη που δύναται να παράγουν αέριο υδρογόνο μέσω βιολογικών αντιδράσεων. Κατά τη μικροβιακή διάσπαση της βιομάζας τα λύματα παράγουν υδρογόνο [31, 32].

1.3.3. Ηλιακή διαδικασία

Οι ηλιακές διεργασίες χρησιμοποιούν το φως ως ένα είδος «ενισχυτή» για την παραγωγή του υδρογόνου. Υπάρχουν διαδικασίες που χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια όπως οι φωτοβιολογικές, οι φωτοηλεκτροχημικές και οι ηλιακές θερμοχημικές. Οι φωτοβιολογικές διεργασίες χρησιμοποιούν το φως ως πηγή ενέργειας ώστε τα βακτήρια ή τα μικροφύκη να παράγουν υδρογόνο [33]. Οι φωτοηλεκτροχημικές χρησιμοποιούν ειδικούς ημιαγωγούς για να διαχωρίζουν το παραγόμενο αέριο του υδρογόνου και του οξυγόνου. Η ηλιακή θερμοχημική διεργασία χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια για να επιτευχθεί η διάσπαση του νερού με τη βοήθεια οξειδίων

μετάλλων. Όπως γίνεται αντιληπτό η ηλιακή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιηθούν και οι υπόλοιπες διαδικασίες παραγωγής του υδρογόνου. Μια τέτοια επιλογή είναι συνετή καθώς βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [34].

1.3.4. Ηλεκτρολυτική διαδικασία

Η εφεύρεση και η αναγνώριση των ηλεκτρολυτικών φαινομένων της διάσπασης του μορίου του νερού από τους Nicholson και ο Carlisle χρονολογείται στο 1800 [35]. Στη δεκαετία του 1920 εγκαταστάσεις αρκετών MW κατασκευάζονται παγκοσμίως, κυρίως για την παραγωγή αμμωνίας. Το 1948 κατασκευάζεται ο πρώτος υψηλής πίεσης “electrolyzer” από τους Zdansky - Lonza [35]. Έπειτα από την General Electric κατασκευάστηκε το πρώτο ηλεκτρολυτικό σύστημα στηριζόμενο σε πολυμερή ηλεκτρολύτη (Nafion Membrane) (1966) και τη δεκαετία του 1970 κατασκευάστηκε το πρώτο στερεάς κατάστασης ηλεκτρολυτικό σύστημα [36, 37]. Κατόπιν, η τεχνολογία Proton Exchange Membrane (PEM) άρχισε να χρησιμοποιείται για την παροχή ενέργειας σε διαστημικά ταξίδια και η υψηλής πίεσης (3.5 MPa) αλκαλική ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για την ηλεκτρική τροφοδοσία στρατιωτικών υποβρυχίων. Με την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, δημιουργήθηκαν υβριδικά συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Photovoltaic) και συστήματα ηλεκτρόλυσης, για την παραγωγή ή την αποθήκευση υδρογόνου.

Βάση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, συμπεραίνεται πως η ηλεκτρόλυση καθίσταται η πιο ώριμη και αρμόζουσα μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου (άνευ προσμίξεων) στην βιομηχανία. Ένας εξέχον παράγοντας που συμβάλλει στην εφαρμοσιμότητά της είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μικρές εγκαταστάσεις (short scale) για την διάσπαση του μορίου του νερού. Επιπλέον, αποτελεί μια μέθοδο που βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική) για την τροφοδοσία της, γεγονός που οδηγεί σε μηδενικούς παραγόμενους ρύπους. Συνάμα είναι μια μέθοδος που παράγει 99.99% καθαρό υδρογόνο [38, 39].

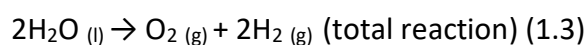
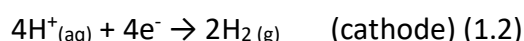
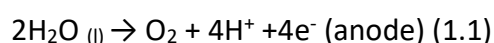
Μόνο το 4% του απαιτούμενου υδρογόνου παράγεται από αυτή τη διαδικασία παρά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ηλεκτρόλυση. Εν αντιθέσει, το 48% παράγεται από τη αεριοποίηση του πετρελαίου και του άνθρακα, λόγω του

χαμηλότερου κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί πως η απεξάρτηση από την ενέργεια των ορυκτών καυσίμων και η μετάβαση στην πράσινη ενέργεια μέσω της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού αποτελεί επιτακτική ανάγκη και μελλοντικό μονόδρομο.

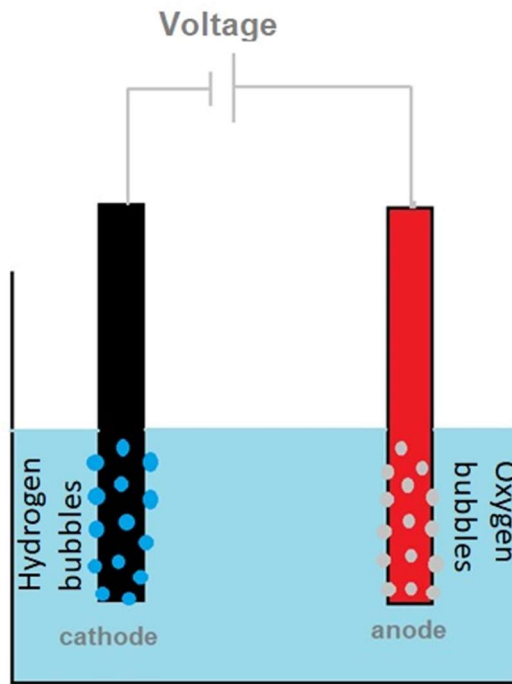
Η ηλεκτρόλυση του νερού χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, στην αλκαλική (Alkaline Water Electrolyzers, AWE), στην ανταλλαγή πρωτονίων μέσω μεμβράνης (Proton Exchange Membrane, PEM) και στην ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolyzers, SOE). Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται επιτυχώς πολλά χρόνια με σχετικά υψηλή απόδοση παραγόμενου υδρογόνου. Με βελτιώσεις του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και της δομής του ηλεκτρολυτικού κελιού δύναται να μεγιστοποιηθεί η απόδοσή της παραγωγής υδρογόνου.

Η ηλεκτρόλυση στηρίζεται στην δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου από μια εξωτερική ηλεκτρική πηγή σταθερής ηλεκτρικής τάσης (DC), που οδηγεί στην κίνηση ηλεκτρονίων και συντελεί στη διάσπαση του μορίου του νερού (Εικόνα 1.2). Αρχικά, το μόριο του νερού οξειδώνεται στην άνοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού σε μοριακό οξυγόνο και σε θετικά ιόντα υδρογόνου (H^+). Έπειτα, τα πρωτόνια υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και κινούνται προς την κάθοδο όπου ανάγονται και δημιουργούν το μοριακό υδρογόνο (H_2) [40].

Ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2., ενώ οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:



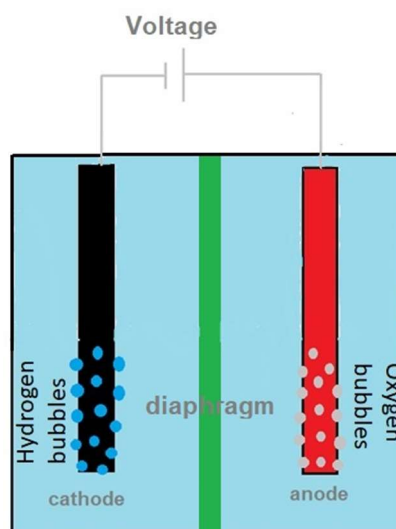
Η κατώτερη (θεωρητική) τιμή του δυναμικού που απαιτείται για τη διάσπαση του μορίου του νερού στην ηλεκτρολυτική διαδικασία υπολογίζεται στα 1.229V, σε απόλυτη θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Στην πράξη όμως η τιμή αυτή αυξάνεται καθώς η ηλεκτρολυτική διαδικασία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, που θα περιγραφθούν παρακάτω.



Εικόνα 1.2. Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί

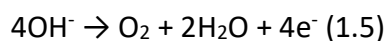
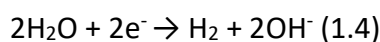
1.3.4.1. Alkaline Water Electrolyzers

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η αρχαιότερη τεχνική ηλεκτρόλυσης. Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Τα ηλεκτρόδια εμπεριέχονται σε αλκαλικό διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας (π.χ. 20-30% διαλύματος KOH) και διαχωρίζονται από μια μεμβράνη-διάφραγμα για την αποφυγή ανάμειξης των παραγόμενων αερίων (Εικόνα 1.3).



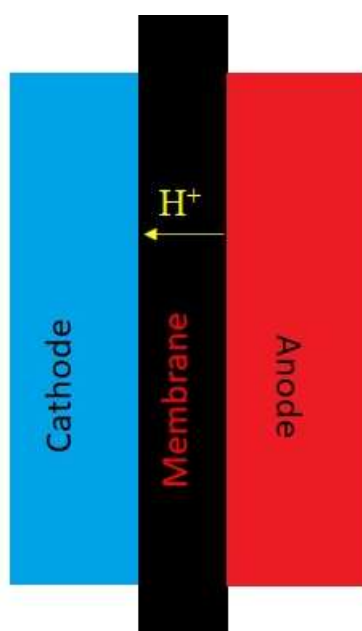
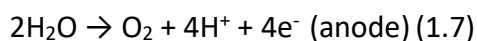
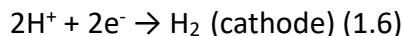
Εικόνα 1.3. Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί

Η ημι-αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER = Hydrogen Evolution Reaction) η οποία συμβαίνει στην κάθοδο και η ημι-αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER = Oxygen Evolution Reaction) που συμβαίνει στην άνοδο δίνονται από τις αντιδράσεις 1.4 και 1.5 αντίστοιχα [41, 42] :



1.3.4.2. Proton Exchange Membrane

Η τεχνική ηλεκτρόλυσης PEM είναι μια τεχνική λιγότερο ώριμη από την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιείται στην PEM είναι παρόμοιο με αυτό της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης αλλά αντί για αλκαλικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτη διαθέτει μια στερεή πολυμερή μεμβράνη με όξινη φύση (π.χ. Nafion membrane). Η μεμβράνη μαζί με τα ηλεκτρόδια αποτελούν το κελί που αποκαλείται MEA (Membrane Electrode Assembly) (Εικόνα 1.4). Οι δυο ημι – αντιδράσεις της HER και OER που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [43, 44]:



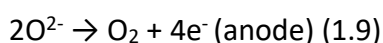
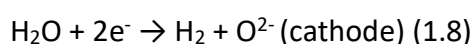
Εικόνα 1.4. Proton exchange membrane electrolysis (PEM)

Παρατηρείται πως καθώς το νερό οξειδώνεται στην άνοδο εκλύει αέριο οξυγόνο ενώ το μοριακό υδρογόνο παράγεται στην κάθοδο.

Μια παραλλαγή της PEM ηλεκτρόλυσης είναι η τεχνική της ανταλλαγής ανιόντων μέσω μεμβράνης (AEM = anion exchange membranes). Η τεχνική που ακολουθείται στις AEM είναι ίδια με τη PEM ηλεκτρόλυση με διαφοροποίηση ότι η μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση ανιόντων υδροξειδίου (OH^-), αντί για πρωτόνια H^+ . Ο ηλεκτρολύτης ενδέχεται να είναι καθαρό νερό, διάλυμα KOH ή διάλυμα K_2CO_3 . Οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση σε σχέση με της PEM ηλεκτρόλυσης (αντιδράσεις 1.6, 1.7) [45].

1.3.4.3. Solid Oxide Electrolyzers

Η τεχνολογία SOE είναι η τελευταία που αναπτύχθηκε και είναι ακόμα εν εξελίξει. Η βασική διαφοροποίηση της εν λόγω τεχνολογίας έγκειται στη δυνατότητά λειτουργίας της σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις δυο προαναφερθέντες τεχνικές (AWE, PEM), όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1. Κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου, η κάθοδος τροφοδοτείται με νερό και ιόντα οξυγόνου τα οποία μεταφέρονται στην άνοδο μέσω του κατάλληλου ηλεκτρολύτη. Επιτυγχάνεται η παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο και οξυγόνου στην άνοδο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στη ηλεκτρόλυση SOE είναι το ύτριο και το ζirkόνιο. Το υλικό της καθόδου είναι συνήθως πορώδες YSZ και Ni-YSZ, πολλές φορές ντοπαρισμένο με δημήτριο ή τιτάνιο-δημήτριο. Το συνηθέστερο υλικό για την άνοδο είναι το lanthanum strontium manganite (LSM). Η λειτουργία της σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερα ποσοστά αποδοτικότητας (92%). Γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω της μείωσης της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας για την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, όπου γίνεται συνεχώς πιο ενδόθερμη αντίδραση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σύγκριση των τριών τεχνικών ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 [46, 47].

Πίνακας 1.1. Σύγκριση τεχνολογιών AWE, PEM, SOEC.

Μεγέθη σύγκρισης	AWE	PEM	SOEC
Θερμοκρασίες 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 ($€\ kW^{-1}$)	620 – 1170	1090 – 1650	>1560

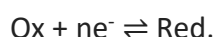
Από τα στοιχεία σύγκρισης του Πίνακα 1.1 προκύπτει ότι η τεχνολογία PEM μπορεί να φτάσει σε υψηλότερα επίπεδα πυκνότητας έντασης ρεύματος χωρίς να χάνει σε απόδοση λόγω της δομής των μεμβρανών που είναι πολύ λεπτές και των ηλεκτροδίων που απέχουν ελάχιστα, συνεπώς παρουσιάζεται μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση του συστήματος. Η καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα (99.9%) για όλες τις τεχνολογίες. Το κόστος της PEM τεχνολογίας είναι πολύ υψηλότερο από αυτό της AWE. Το υψηλό κόστος των πολυμερή μεμβρανών και οι συχνές αλλοιώσεις που παρουσιάζουν αυξάνουν τη συνολική δαπάνη. Επίσης, η χημική αυτό-αποικοδόμηση και η φθορά των υλικών της ανόδου (π.χ. Pt, Ir) αυξάνει το συνολικό κόστος λειτουργίας. Εν αντιθέσει, η χρήση μη ευγενών μετάλλων στην αλκαλική ηλεκτρόλυση όπως το νικέλιο (Ni), το οποίο έχει υψηλή απόδοση στις HER και OER αντιδράσεις, καθιστά την AWE μια φθηνότερη και αποδοτική λύση [48].

Στη βιομηχανία οι εταιρείες που παράγουν συστήματα σε κλίμακα MegaWatt χρησιμοποιούν σε αλκαλικά συστήματα μεγάλες συστοιχίες κελιών. Οι εταιρείες που χρησιμοποιούν την ηλεκτρόλυση PEM χρησιμοποιούν πολλές μεμονωμένες μονάδες συνδεδεμένες σε σειρά ή παράλληλα, με χαμηλότερο ρυθμό ροής.

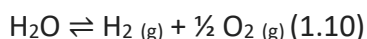
1.4. Θερμοδυναμική ανάλυση

Η διάσπαση του μορίου του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο δεν ευνοείται θερμοδυναμικά και προφανώς δεν συμβαίνει αυθόρμητα. Για να επιτευχθεί η διάσπαση του μορίου του νερού εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα την άνοδο και την κάθοδο, το απαιτούμενο δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ισορροπίας (equilibrium potential) E^e_{cell} και δίνεται από τη σχέση $E^e_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{anode}} - E^{\circ}_{\text{cathode}}$. Σε συνθήκες δωματίου η απαιτούμενη μεταβολή ενθαλπίας κελιού για ένα μόριο υδρογόνου είναι $\Delta H_{\text{cell}} = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$, ενώ η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για ένα μόριο υδρογόνου είναι $\Delta G = nFE^e_{\text{cell}} = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η ενεργειακή διαφορά των δυο μεγεθών οφείλεται στην μετατροπή του μορίου από υγρή σε αέρια κατάσταση, φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε υψηλή αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Το δυναμικό ισορροπίας σε συνθήκες δωματίου είναι -1.23V ($-\Delta G_{\text{cell}} / nF$) και σε αυτή τη διαφορά δυναμικού η διάσπαση του νερού θεωρείται ενδόθερμη αντίδραση [49].

Σε ένα θερμοδυναμικά μονωμένο σύστημα η αύξηση της εντροπίας δεν μπορεί να καλυφθεί μέσω της απορρόφησης θερμότητας από το περιβάλλον. Η επιπλέον ενέργεια οφείλει να παραχθεί από μια εξωτερική πηγή, με αποτέλεσμα να απαιτείται υψηλότερο δυναμικό από το 1.23V . Η ελάχιστη απαιτούμενη τάση, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, χωρίς την παραγωγή ή απορρόφηση θερμότητας, ονομάζεται θερμική ουδέτερη τάση, E_{tn} (thermoneutral voltage) και δίνεται από τη σχέση: $E_{\text{tn}} = -\Delta H / nF = (\Delta H_{\text{Red}} - \Delta H_{\text{Ox}}) / nF$, για αντιδράσεις της μορφής:



Για το νερό στους 298K υπολογίζεται ως:



Χρησιμοποιώντας την ενέργεια Gibbs του νερού: $\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} = -237.18 \text{ kJ mol}^{-1}$, το δυναμικό ισορροπίας $E^e = -\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} / 2F \approx 1.229 \text{ V}$, τη ενθαλπία $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ υπολογίζεται το $E^0_{\text{tn}} = -\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} / 2F \approx 1.481 \text{ V}$., όπου είναι η ελάχιστη διαφορά δυναμικού για την έναρξη της αντίδρασης διάσπασης του μορίου του νερού [50].

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι παρόλο που το θεωρητικό δυναμικό λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης είναι το E^e_{cell} , η πραγματική χαμηλότερη διαφορά δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι η E_{tn} η οποία αφορά αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας στο κελί. Για τιμές μεγαλύτερες της E_{tn} η ηλεκτρόλυση μετατρέπεται σε μια εξώθερμη αντίδραση με παραγωγή θερμότητας. Καθώς σε πραγματικούς “electrolyzers” δεν υπάρχουν αδιαβατικές συνθήκες στα ηλεκτρολυτικά κελιά, η ηλεκτρική τάση λειτουργίας τους είναι υψηλότερη της E_{tn} [41,42].

Όταν η ηλεκτρόλυση γίνεται σε διαφορετικές συνθήκες από τις πρότυπες, το δυναμικό του κελιού υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση του Nerst:

$$E_{\text{cell}} = E^e_{\text{cell}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2}^2 a_{O_2}}{a_{H_2O}^2} \quad (1.11)$$

ως α ορίζονται οι ενεργότητες των αντιδρώντων και προϊόντων, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, F η σταθερά Faraday, T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση [42, 51]. Η εξίσωση 1.11 σε απλούστερη μορφή και σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των οξειδωμένων (C_{ox}) και ανηγμένων ουσιών (C_{red}) δίνεται από τη σχέση (στους 298K):

$$E_{\text{cell}} = E^e_{\text{cell}} + (0.059/n) \log (C_{\text{ox}} / C_{\text{red}})$$

1.5. Κινητική μελέτη ηλεκτροδίων

Η ηλεκτρόλυση απαιτεί περαιτέρω ενέργεια από τις θεωρητικές τιμές ενεργειών που παρατέθηκαν προηγουμένως (παράγραφος 1.4) για να υπερσκελίσει εμπόδια που θα αναλυθούν αναλυτικά εν συνεχεία. Οι δυσκολίες αυτές οφείλονται στις ωμικές απώλειες των ηλεκτροδίων, στα υπερδυναμικά για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, καθώς και στην αντίσταση που εμφανίζει ο εκάστοτε ηλεκτρολύτης. Το άθροισμα των ενεργειών που απαιτείται για να ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση και να έχει μια συγκεκριμένη απόδοση, οδηγεί σε αύξηση της απαιτούμενης παρεχόμενης ηλεκτρικής τάσης – ηλεκτρικής ενέργειας. Η διαφορά της απαιτούμενης – πραγματικής ηλεκτρικής τάσης ενός κελιού μείον της θεωρητικής E^e_{cell} ονομάζεται υπερδυναμικό κελιού (η) και ορίζεται ως:

$$\eta = E_{\text{cell}} - E^e_{\text{cell}} \quad (1.12)$$

Γενικά το συνολικό υπερδυναμικό (η) μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες υπερδυναμικών: στο υπερδυναμικό αντιστάσεων (η_o), στο υπερδυναμικό ενεργοποίησης (η_a) και στο υπερδυναμικό που οφείλεται στην συγκέντρωση (η_c). Συνεπώς το συνολικό υπερδυναμικό (1.12) γράφεται και ως,

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad (1.13)$$

1.5.1. Υπερδυναμικό ενεργοποίησης

Ως υπερδυναμικό ενεργοποίησης ορίζεται η επιπρόσθετη ηλεκτρική τάση από το δυναμικό ισορροπίας που απαιτείται, ώστε να υπερκεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του κελιού για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας έντασης ηλεκτρικού ρεύματος. Το συγκεκριμένο υπερδυναμικό δημιουργείται λόγω της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου η συσσώρευση φορτίου εμποδίζει τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια, αδρανοποιώντας το υπάρχον χημικό σύστημα [52, 53].

Η μη εμφάνιση φαινομένων περιορισμού μαζικής μεταφοράς σε υψηλά υπερδυναμικά ενεργοποίησης, η συσχέτιση του ρυθμού της αντίδρασης με την πυκνότητα έντασης ρεύματος και το υπερδυναμικό ενεργοποίησης, δίνεται από την εξίσωση του Tafel :

$$|\eta| = a + b \log |j| \quad (1.15)$$

όπου b είναι η κλίση της εξίσωσης 1.15 (εξίσωση 1.17) και ονομάζεται κλίση Tafel, a είναι το σημείο τομής του άξονα (εξίσωση 1.16),

$$a = -b \log j_o \quad (1.16)$$

$$b = -2.3RT / \alpha F \quad (1.17)$$

όπου α είναι ο ανοδικός ή καθοδικός συντελεστής μεταφοράς και αντιπροσωπεύει το ποσοστό του υπερδυναμικού που μειώνει τα κινητικά εμπόδια ώστε να συμβεί η αντίδραση στην διεπαφή ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη. Χαμηλή κλίση Tafel οδηγεί σε χαμηλές υπερτάσεις για δεδομένο ρεύμα. Το j_o είναι η πυκνότητα έντασης ρεύματος ανταλλαγής όντας το κελί σε ισορροπία. Ορίζεται ως ο ρυθμός της μετατροπής των

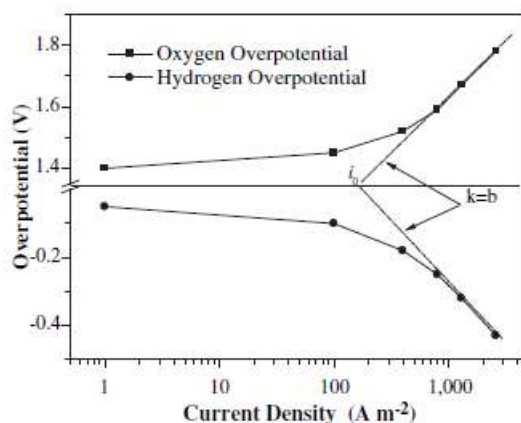
αντιδρώντων σε προϊόντα και το αντίστροφο, άνευ περιορισμών μαζικής μεταφοράς [42].

Συγκεκριμένα, τα υπερδυναμικά της καθόδου και της ανόδου υπολογίζονται από την εξίσωση Tafel (1.18 και 1.19):

$$\eta_{\text{cathode}} = 2.3 \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i}{i_o} \quad (1.18).$$

$$\eta_{\text{anode}} = 2.3 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \log \frac{i}{i_o} \quad (1.19)$$

Στην Εικόνα 1.5. παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ηλεκτρόλυσης νερού όπου παρουσιάζεται η εξίσωση Tafel για τις αντιδράσεις HER και OER.



Εικόνα 1.5. Ανοδική και καθοδική κλίση Tafel [42]

1.5.2. Υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων

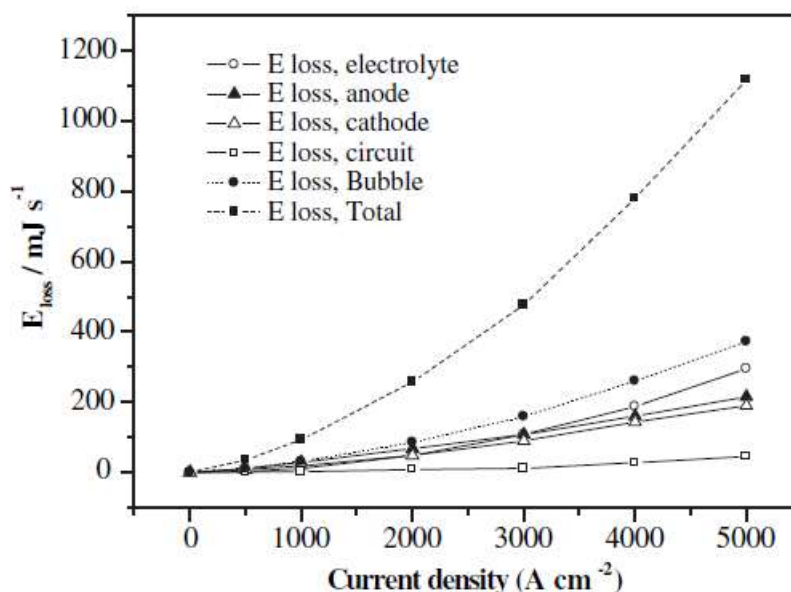
Το υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων (η_o) εξαρτάται από τις ωμικές αντιστάσεις των υλικών που συνθέτουν το ηλεκτρολυτικό κελί. Αναλυτικότερα, οι αντιστάσεις: των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη, της διαχωριστικής μεμβράνης, των καλωδίων σύνδεσης και των αντιστάσεων που προκαλούνται μέσω των φυσαλίδων του παραγόμενου υδρογόνου και οξυγόνου (bubble effect) και επικαλύπτουν μέρος του ηλεκτροδίου. Το υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων ακολουθεί τον νόμο του Ohm ($\eta_o = i R$), το οποίο υποδηλώνει την γραμμικότητα του υπερδυναμικού αντιστάσεων με το ρεύμα που εφαρμόζεται.

Οι συνολικές αντιστάσεις που εμφανίζονται στην ηλεκτρόλυση και συμβάλλουν στο υπερδυναμικό ωμικών αντιστάσεων μπορούν να γραφούν ως:

$$R_{\text{total}} = R_{\text{electrical}} + R_{\text{anode}} + R_{\text{bubble O}_2} + R_{\text{ions}} + R_{\text{membrane}} + R_{\text{bubble H}_2} + R_{\text{cathode}} \quad (1.20),$$

Με $R_{\text{electrical}}$ ορίζεται η συνολική αντίσταση των εξωτερικών κυκλωμάτων και των καλωδίων για τη σύνδεση των ηλεκτροδίων. Με R_{anode} ορίζεται η αντίσταση που συνδέεται με το υπερδυναμικό παραγωγής οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το μέγεθος $R_{\text{bubble O}_2}$ είναι η αντίσταση που δημιουργείται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου καλυπτόμενο μερικώς με φυσαλίδες του παραγόμενου οξυγόνου, ενώ R_{ions} είναι η αντίσταση που δημιουργεί ο ηλεκτρολύτης. Με R_{membrane} ορίζεται η αντίσταση που δημιουργεί η μεμβράνη διαχωρισμού των παραγόμενων αερίων και με $R_{\text{bubble H}_2}$ περιγράφεται η αντίσταση που δημιουργείται από την μερικώς κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου της καθόδου από το υδρογόνο κατά την παραγωγή του. Τέλος με R_{cathode} ορίζεται η αντίσταση που συνδέεται με το υπερδυναμικό της παραγωγής του υδρογόνου στην κάθοδο [42, 52, 54].

Στην Εικόνα 1.6. παρουσιάζεται διακριτά η συνεισφορά των αντιστάσεων στην απώλεια ενέργειας σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, σε συνάρτηση με την πυκνότητα έντασης ρεύματος. Σημαίνων παράγον στην απώλεια ενέργειας διαδραματίζει το φαινόμενο bubble effect το οποίο με την αύξηση της πυκνότητας έντασης του ρεύματος μεγεθύνεται. Τρόποι αντιμετώπισής του είναι η δημιουργία υδροφοβικών επιφανειών επάνω στα ηλεκτρόδια, η χρήση κυκλοφορητή, η δημιουργία πορώδη ηλεκτροδίων ή δομών που να ευνοούν την ροή του ηλεκτρολύτη, καθώς και η χρήση σχετικά μεγάλων ηλεκτροδίων (άνω των 10 cm^2) [55 – 57].



Εικόνα 1.6. Απώλειες ενέργειας στην ηλεκτρόλυση σε συνάρτηση με την πυκνότητα έντασης ρεύματος [41]

1.5.3. Υπερδυναμικό συγκεντρώσεων

Το υπερδυναμικό συγκεντρώσεων οφείλεται στην αργή κίνηση του αποπολωτή προς το ηλεκτρόδιο. Συμβαίνει όταν η μαζική μεταφορά (mass transport) δεν μπορεί να ακολουθήσει τον ρυθμό της αντίδρασης. Λόγω του περιορισμού της μαζικής μεταφοράς τα αντιδρώντα μόρια αδυνατούν να φτάσουν στην επιφάνεια όπου συμβαίνει η αντίδραση (ηλεκτρόδιο) και τα προϊόντα δεν μπορούν να αναχωρήσουν από την επιφάνεια της αντίδρασης (ηλεκτρόδιο), στην συγκεκριμένη πυκνότητα έντασης ρεύματος. Το παραπάνω φαινόμενο οδηγεί στην εξάντληση των αντιδρώντων ή στην συσσώρευση των προϊόντων στο ηλεκτρόδιο. Σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση τρεις είναι οι τρόποι μαζικής μεταφοράς:

α) μέσω διάχυσης, είναι η τυχαία κίνηση των μορίων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Ο ρυθμός διάχυσης εξαρτάται από τη διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στα δυο σημεία μετακίνησης των μορίων και ονομάζεται κλίση συγκέντρωσης (concentration gradient). Επίσης, εξαρτάται από τη σταθερά διάχυσης D , που είναι συγκεκριμένη για κάθε διάλυμα σε καθορισμένη θερμοκρασία. Η κίνηση οφειλόμενη σε κλίση της συγκέντρωσης περιγράφεται από τον 1^ο νόμο του Fick's (1.21). Η ροή (J_i) ως σωματίδια ανά χρονικό διάστημα που διέρχονται από συγκεκριμένο εμβαδόν διατομής δίνεται από τη σχέση:

$$J_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.21)$$

όπου $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ είναι η κλίση της συγκέντρωσης και D_i είναι η σταθερά διάχυσης για το σωματίδιο i [53].

β) Μέσω μεταφοράς φορτισμένων σωματιδίων με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η συνεισφορά της συγκεκριμένης μεταφοράς στην συνολική ροή είναι ανάλογη του φορτίου των ιόντων, της συγκέντρωσής τους, της σταθερά διάχυσης D και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που μεταφέρεται στα ιόντα.

γ) Μέσω του φαινομένου της μεταγωγής (convection). Η μεταγωγή οφείλεται στην ύπαρξη μιας εξαναγκασμένης εξωτερικά παρεχόμενης κίνησης η οποία προσδίδει μια

υδροδυναμική ταχύτητα ανάδευσης. Κατά την ανάδευση του διαλύματος η ταχύτητα μετριέται και ελέγχεται.

Η συνολική μεταφορά μάζας ενός στοιχείου σε ένα ηλεκτρόδιο για μια διάσταση περιγράφεται από την εξίσωση Nernst - Planck:

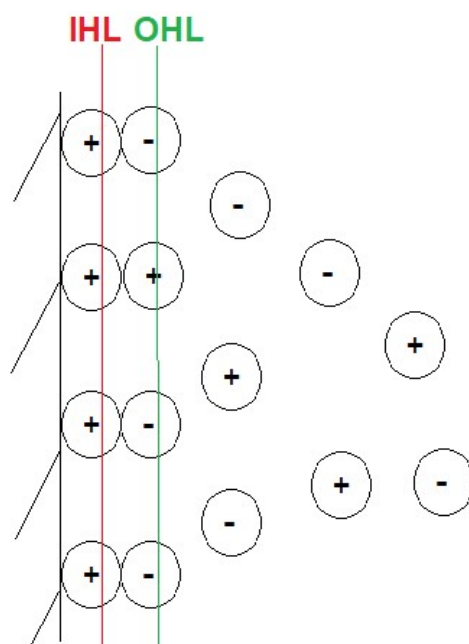
$$J(x, t) = - \left[D_i \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right] - \left[\left(\frac{zF}{RT} \right) D C(x, t) \right] \left(\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) + C(x, t) v_x(x, t) \quad (1.22)$$

Όπου J είναι η ροή ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), D είναι η σταθερά διάχυσης ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων (mol cm^{-3}), ϕ είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό και v_x είναι η υδροδυναμική ταχύτητα ανάδευσης [58].

Η εξίσωση Nernst – Planck συνδυάζει την συνεισφορά όλων των παραγόντων που επηρεάζουν την συνολική μεταφορά – ροή των στοιχείων προς το ηλεκτρόδιο και όλοι οι παράγοντες εξαρτώνται από την απόσταση από αυτό.

1.6. Διπλό ηλεκτρικό υπόστρωμα

Ο ρυθμός αντίδρασης κάθε ηλεκτροδίου, σε συγκεκριμένη πυκνότητα έντασης ρεύματος, εξαρτάται αρχικά από τη φύση και την προεργασία που υπέστη το εκάστοτε ηλεκτρόδιο. Σε δευτερεύον βαθμό ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και της διεπαφής του με το ηλεκτρόδιο. Τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα και είναι κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δημιουργούν ένα στρώμα, γνωστό ως διπλό ηλεκτρικό υπόστρωμα (double layer) (Εικόνα 1.7). Τέλος, ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και χαρακτηρίζεται από το υπερδυναμικό της αντίδρασης (η).



Εικόνα 1.7. Κατανομή ηλεκτρικό διπλό υπόστρωμα (electric double layer) κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

Τα συσσωρευμένα ιόντα δημιουργούν ένα διπλό υπόστρωμα. Το υπόστρωμα αποτελείται από ιόντα προσροφημένα στην επιφάνεια και από ιόντα ευρισκόμενα στο διάλυμα. Τα κοντινότερα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι σχετικά κατανεμημένα και δημιουργούν το στρώμα Helmholtz (IHL). Τα υπόλοιπα που είναι λιγότερα κατανεμημένα δημιουργούν το «έξω» Helmholtz στρώμα (OHL). Είναι φανερό ότι η δημιουργία ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη οφείλεται στη δημιουργία του διπλού ηλεκτρικού υποστρώματος και υπάρχει μια γραμμική σχέση μέχρι το σημείο του OHL και σε αποστάσεις μεγαλύτερες του OHL γίνεται λογαριθμική [42, 59].

Το φαινόμενο δημιουργίας του διπλού ηλεκτρικού υποστρώματος είναι μια μη Φαραδική διαδικασία (non – Faradaic), η οποία δημιουργεί ηλεκτρική χωρητικότητα στο ηλεκτρόδιο. Η ηλεκτρική χωρητικότητα διπλού υποστρώματος (electric double layer capacitance, C_{DL}) που δημιουργείται λαμβάνεται υπόψιν στην κινητική μελέτη ενός ηλεκτροδίου και με διάφορες μεθόδους υπολογίζεται η συνολική ενεργή ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου.

Το ρεύμα που θα διέλθει από μια επιφάνεια ηλεκτροδίου εξαρτάται από το εμβαδόν της ενεργής του επιφάνειας (σχέση 1.27) και υπάρχει μια ανάλογη συσχέτιση

των δυο μεγεθών. Για να καταλήξουμε σε αυτή τη σχέση χρησιμοποιούνται διάφοροι νόμοι και σχέσεις.

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ο αριθμός N των moles των σωματιδίων που ηλεκτρολύονται (H^+ ή O^{2-}) δίνεται από τη σχέση:

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (1.23)$$

με Q το συνολικό φορτίο (σε C) που μεταφέρεται κατά την αντίδραση, n ο στοιχειομετρικός αριθμός ηλεκτρονίων που καταναλώνεται στην αντίδραση ($n=2$ για την ηλεκτρόλυση), F η σταθερά Faraday ($96485 C/mol$).

Ο ρυθμός της ηλεκτρόλυσης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\text{Rate} = \frac{dN}{dt} \quad (1.24)$$

και με $\frac{dQ}{dt} = i$ ορίζεται το Φαραδικό ρεύμα [59].

Επίσης, σημαίνοντα ρόλο διαδραματίζει η έκταση της επιφάνειας που γίνεται η αντίδραση, άρα η 1.24 γίνεται:

$$\text{Rate} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (1.25)$$

όπου με j ορίζεται η πυκνότητα έντασης ρεύματος.

Γενικά η σταθερά ρυθμού μιας αντίδρασης μπορεί να οριστεί από την εξίσωση του Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (1.26)$$

με k τη σταθερά της ταχύτητας, E_A την ενέργεια ενεργοποίησης (kJ mol^{-1}), A τη σταθερά της αντίδρασης (προεκθετικός παράγοντας), R η παγκόσμια σταθερά αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία της αντίδρασης. Παρόλο που η 1.26 είναι απλοποιημένη, γίνεται εύκολα αντιληπτή η συσχέτιση της ενέργειας ενεργοποίησης και του ρυθμού της αντίδρασης k . Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ή μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης (π.χ. με τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών), ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται.

Για αντιδράσεις ενός βήματος, δηλαδή μεταφορά ενός ηλεκτρονίου, η σχέση μεταξύ του ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξίσωση Butler – Volmer:

$$i = i_{\text{cathode}} - i_{\text{anode}} = FAk^0(C_0(0, t) e^{-af(E-E_0)} - C_R(0, t) e^{f(1-a)(E-E_0)}) \quad (1.27)$$

όπου A είναι το ηλεκτροκαταλυτικό ενεργό εμβαδόν επιφάνειας του ηλεκτροδίου, k^0 η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, α είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου με τιμές από 0 έως 1 για αυτό το είδος της αντίδρασης, f είναι ο λόγος του F/RT [41].

Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει περιορισμός μαζικής μεταφοράς η εξίσωση 1.27 απλοποιείται:

$$i = i_0 (e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha)f \eta}) \quad (1.28)$$

όπου το i_0 είναι η πυκνότητα ρεύματος για τη διαχώριση του μορίου του νερού. Για υψηλά υπερδυναμικά (>118 mV στους 298K) η σχέση των υπερδυναμικών και της πυκνότητας ρεύματος δίνεται από την εξίσωση Tafel (1.15).

1.7. Ηλεκτροκαταλύτες

Για την δημιουργία ενός ιδανικού ηλεκτροδίου για αλκαλική ηλεκτρόλυση τα αποτελούμενα υλικά οφείλουν να περιλαμβάνουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά: υψηλή ανεκτικότητα στην διάβρωση, υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ενεργή – ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια, χαμηλό κόστος και μεγάλο χρόνο ζωής [42]. Σύμφωνα με την εξίσωση 1.15 γίνεται αντιληπτό ότι ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης (ηλεκτρόδιο ή παραχθέντες δομές στο υπόστρωμα) παρέχει χαμηλό υπερδυναμικό (η), χαμηλή κλίση Tafel και η αντίδραση γίνεται σε υψηλότερη πυκνότητα έντασης ρεύματος ανταλλαγής (j_0). Συνεπώς, η απόδοση ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από την σύσταση του καταλύτη του αλλά και από τις μικρο-νανοδομές που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια του [62].

Για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση στην ηλεκτρολυτική διαδικασία πρέπει να μειωθούν τα υπερδυναμικά του ηλεκτρολυτικού κελιού και ιδιαίτερα τα υπερδυναμικά ενεργοποίησης της HER και OER. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους οι οποίοι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται μέθοδοι που αλλάζουν την ηλεκτρονιακή δομή, δημιουργώντας κατάλληλα μίγματα ηλεκτροδίων (alloys) ή νοθεύοντας το υπόστρωμα με στοιχεία (elemental doping). Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν υβριδικές δομές όπου συντελούν στην προσρόφηση υδροξειδίου και υδρογόνου. Τέλος, στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τεχνικές οι οποίες στοχεύουν στην αλλαγή της μορφολογίας και γεωμετρίας του υποστρώματος.

Δημιουργούνται νέες δομές στα ηλεκτρόδια (π.χ. ripples, nanowires, spikes) που στοχεύουν στην αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας [63, 64].

Η τελευταία κατηγορία θα αναλυθεί εν συνεχεία εκτενώς. Η εν λόγω διδακτορική διατριβή βασίστηκε στην συγκεκριμένη κατηγορία. Συγκεκριμένα, μέσω της χρήσης βραχύχρονων παλμών λέιζερ επιτυγχάνεται η τροποποίηση της μορφολογίας του υποστρώματος. Παρατηρείται πως σε όλες τις προαναφερθείς κατηγορίες τροποποιείται η κινητική διαδικασία της αντίδρασης ή ο μηχανισμός της HER και επιδιώκεται η μείωση των υπερδυναμικών ενεργοποίησης [61].

Η παραμόρφωση της δομής ενός καταλύτη, π.χ. με μηχανική παραμόρφωση ή με τη χρήση λέιζερ, είναι μια διαδικασία επηρεασμού της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας για την επαύξηση των καταλυτικών του χαρακτηριστικών [65 - 68]. Η επίδραση της αλλαγής της δομής ενός μεταλλικού καταλύτη στην αποδοτικότητά του, επιδέχεται διάφορων ερμηνειών με τη θεωρία ζώνης d (d-band theory) να δύναται να περιγράψει επαρκώς κάποιες περιπτώσεις εξ αυτών.

Αναλύοντας, η d-band theory επηρεάζεται σημαντικά από αλλαγές στον συντονισμό ατόμων του μετάλλου. Ο επηρεασμός μεγιστοποιείται εξουδετερώνοντας την επίδραση της καταπόνησης του μετάλλου. Συγκεκριμένα, μέσω συντονισμού ατόμων του μετάλλου προκαλούνται διακυμάνσεις στην d ζώνη από τον αριθμό των γειτονικών ατόμων του μετάλλου [66, 69]. Με την τάση εφελκυσμού επιτυγχάνεται αύξηση της διατομικής απόστασης στο μέταλλο, μικρότερη επικάλυψη μεταξύ των d τροχιακών και συνεπακόλουθα μικρότερο εύρος της d ζώνης. Δεδομένου του γεγονότος ότι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων στην ζώνη d παραμένει ίδιος, η μερική κάλυψη της ζώνης θα είναι η ίδια με αποτέλεσμα το εύρος της ζώνης να κινηθεί προς τα πάνω και να ελαττωθεί.

Ένα υψηλό κέντρο της ζώνης d οδηγεί σε ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ ενός είδους “ προσρόφησης” και της επιφάνειας. Επίσης, επιτυγχάνει περισσότερες καταστάσεις αντιδέσμησης (antibonding) κάτω από το επίπεδο Fermi, γεγονός που αυξάνει την αλληλεπίδραση με ενδιάμεσες καταστάσεις και μειώνει την ενέργεια σύνδεσης [65, 66].

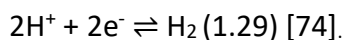
Πέραν των μηχανικών εφαρμογών η παραμόρφωση της επιφάνειας επιτυγχάνεται και μέσω της χρήσης πλάσματος [70]. Επιπλέον, η τεχνική Laser ablation συνιστά μια ακόμη μέθοδος για την παραμόρφωση της επιφάνειας ενός

ηλεκτροκαταλύτη [71]. Επιπροσθέτως, αλλαγές στην επιφάνεια του υποστρώματος ενός μετάλλου πραγματοποιούνται με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών όπως ανοδική κυκλική βολταμετρία [72] ή με την οξείδωση της επιφάνειας του μετάλλου [73].

Όπως θα περιγραφεί και στα επόμενα κεφάλαια η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παραμόρφωση της επιφάνειας του υποστρώματος (Ni, Fe) στη συγκεκριμένη μελέτη ήταν με τη χρήση βραχύχρονων παλμών λέιζερ. Ένα από τα πλεονέκτημα που κατέχει η συγκεκριμένη τεχνική σε σχέση με τις προαναφερθέντες τεχνικές, είναι ότι δεν επιφέρει ιδιαίτερα υψηλά θερμικά φαινόμενα (όπως η τεχνική του πλάσματος ή η Laser ablation) στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μην καταστρέφει το ακτινοβολούμενο υπόστρωμα και να μην δημιουργεί ανεπιθύμητα θραύσματα. Παράλληλα, όπως και θα αποδειχθεί, προσφέρει μεγαλύτερη ενεργή ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια για την HER και υψηλή προσρόφηση για την εναπόθεση σωματιδίων.

1.8. Μηχανισμός έκλυσης υδρογόνου

Ο μηχανισμός έκλυσης υδρογόνου στην κάθοδο ακολουθεί την εξίσωση 1.29:



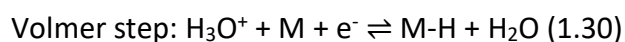
Τα χαρακτηριστικά της HER είναι [75]:

- A) Το στάδιο όπου μεταφέρονται τα ηλεκτρόνια είναι το μοναδικό στάδιο της αντίδρασης,
- B) Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης δεν προσκολλιούνται στο ηλεκτρόδιο,
- Γ) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, οι χημικοί δεσμοί δεν σπάνε, ούτε σχηματίζονται νέοι δεσμοί καθώς και η γεωμετρία των αντιδρώντων παραμένει σταθερή.

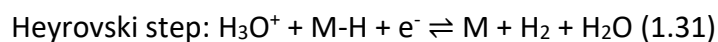
Παρόλο που οι μηχανισμοί της HER έχουν μελετηθεί εκτενώς, δεν είναι πλήρως κατανοητοί, καθώς μεταβάλλονται ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες και τα υλικά του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Υπάρχει ένας αποδεκτός μηχανισμός ο οποίος αποτελείται από την αντίδραση Volmer και ακολουθείται από την αντίδραση Heyrovski ή την αντίδραση Tafel (Εικόνα 1.8). Οι προαναφερθέντες αντιδράσεις περιγράφονται ως εξής:

- A) Μεταφέρονται μόρια νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και γίνεται προσρόφησης τους.
- B) Μεταφέρεται το φορτίο στον ηλεκτροκαταλύτη με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

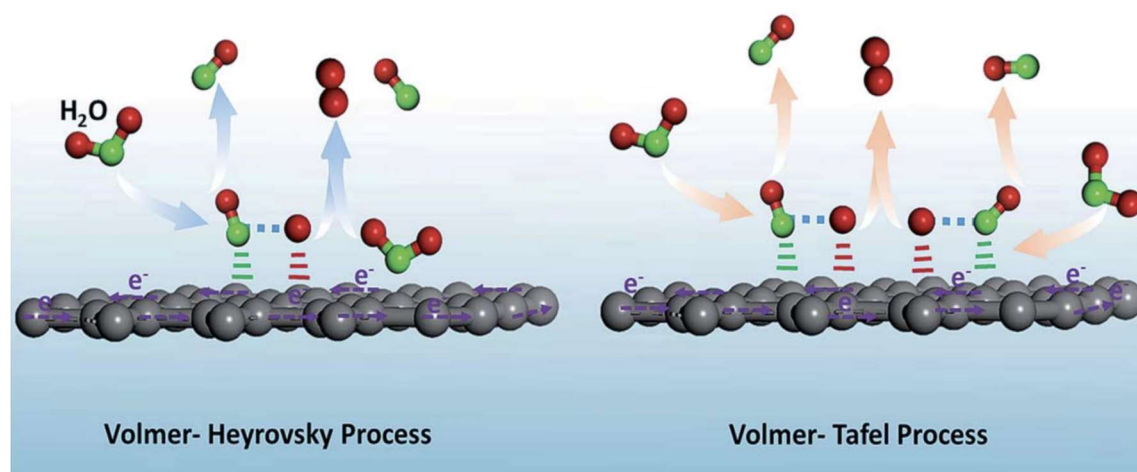
B.1) Σχηματίζονται προσροφημένα άτομα υδρογόνου (H_{ads}) και πραγματοποιείται αντίδραση στις θέσεις ατόμων όπου δεν υπάρχουν H_{ads} . Αυτό το βήμα ονομάζεται Volmer step (εξίσωση 1.30):



B.2) Σχηματίζονται μόρια υδρογόνου μέσω ηλεκτροχημικής εκρόφησης στις θέσεις των ατόμων που υπάρχουν τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου H_{ads} . Το βήμα αυτό ονομάζεται Heyrovski step (εξίσωση 1.31) :



B.3) συνδυασμός σχηματισμού H_{ads} μέσω του βήματος Tafel (εξίσωση 1.32):



Εικόνα 1.8. Ο μηχανισμός αντίδρασης της HER [74, 75].

Κεφάλαιο 2°

2.1. Υλικά υποστρώματος και διάταξη λέιζερ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την HER και έχουν την υψηλότερη απόδοση είναι τα ευγενή μέταλλα Pt, Ir, Rh. Το υψηλό κόστος και ο συχνός “δηλητηριασμός” τους, οδηγεί σε συχνές αντικαταστάσεις τους με λιγότερα ακριβά μέταλλα ή μίγματα μετάλλων. Ένα από αυτά που χρησιμοποιείται ευρέως είναι το νικέλιο (Ni), τα οξειδία του και διάφορα άλατα Ni που χρησιμοποιούνται σε εναποθέσεις. Το νικέλιο έχει υψηλή καταλυτική δράση, υψηλή αγωγιμότητα, είναι αρκετά ανθεκτικό στη διάβρωση σε αλκαλικά διαλύματα και αποτελεί ένα φθινό και σε άφθονη επάρκεια υλικό. Συνεπακόλουθα, η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή βασίστηκε κυρίως στη χρήση του νικελίου ως ηλεκτρόδιο. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν νανοδομήσεις και σε ηλεκτρόδια σιδήρου λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του σιδήρου.

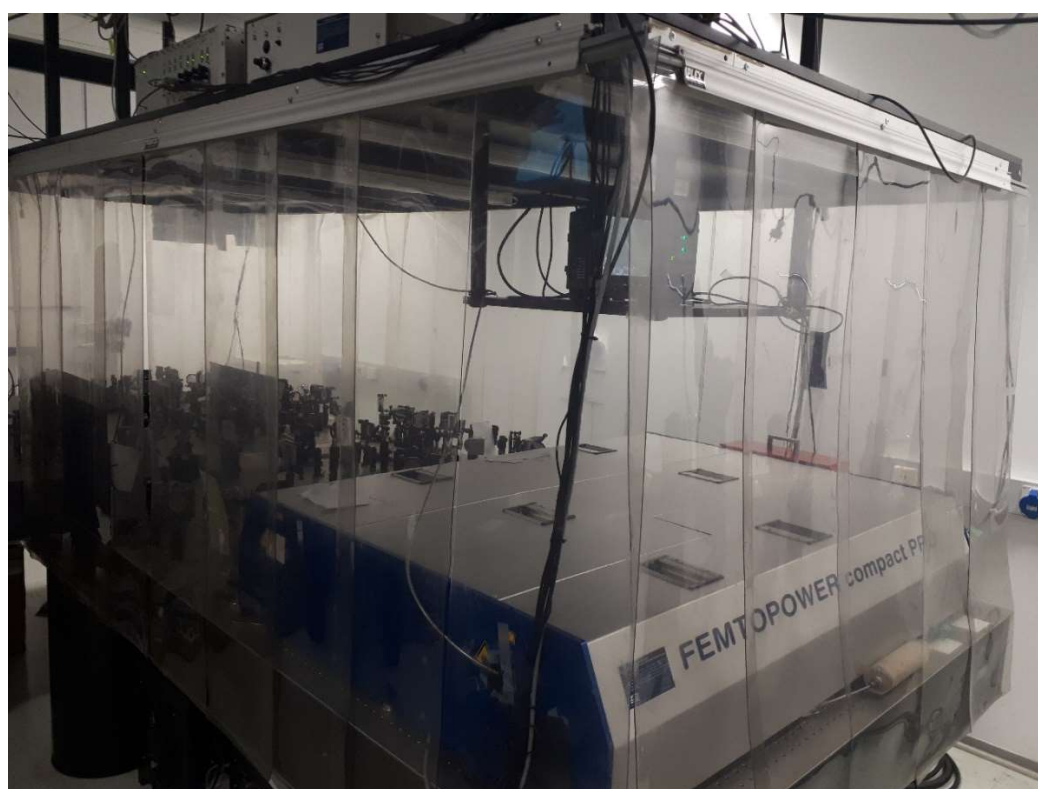
Κεντρική επιδίωξη της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής ήταν να αυξηθεί το παραγόμενο αέριο υδρογόνο. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές που θα αυξήσουν την ενεργή ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (κάθοδος), που θα οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ροή ηλεκτρικού ρεύματος (σχέση 1.27) και συνεπώς σε υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν ακτινοβολήσεις των ηλεκτροδίων μέσω της χρήσης ενός βραχύχρονου παλμού λέιζερ. Με αυτή τη τεχνική αυξήθηκε η ενεργός καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ταυτόχρονα αυξήθηκε η συγκολλητική ικανότητα του ηλεκτροδίου για στοιχεία ως προς εναπόθεση. Επιπλέον, ένας βραχύχρονος παλμός λέιζερ (fs) μεταφέρει άμεσα την ενέργεια του στο ακτινοβολούμενο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται αισθητά η ακτινοβολούμενη επιφάνεια από φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Ταυτόχρονα, ελαττώνεται η παράπλευρη ζημιά του υποστρώματος και δημιουργούνται νανοδομές [78].

Σε δεύτερο στάδιο έγινε ηλεκτρική εναπόθεση σωματιδίων νικελίου, στα ηλεκτρόδια που είχαν ήδη ακτινοβοληθεί με λέιζερ, για περαιτέρω αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας. Ο συνδυασμός των δυο παραπάνω τεχνικών, χωρισμένες σε δυο στάδια, για την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας, δεν

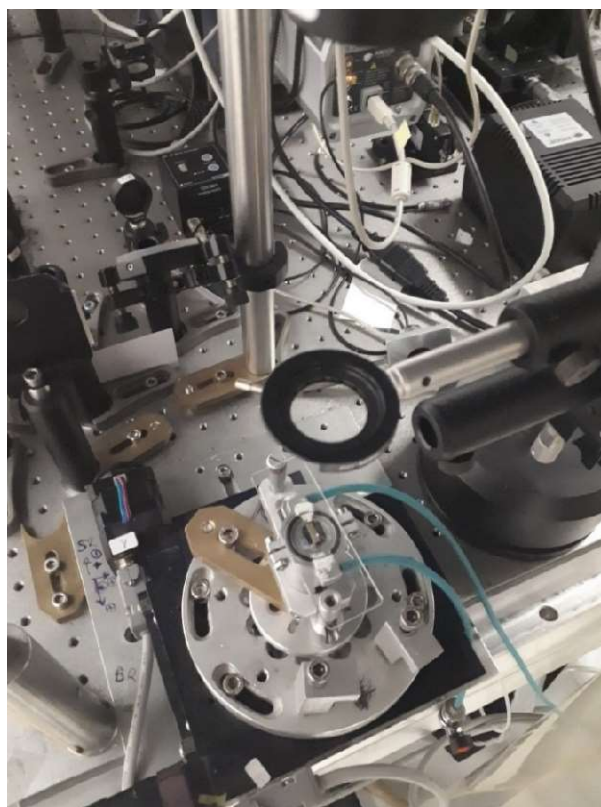
έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την βελτίωση της HER και συνιστά μια καινοτόμα ιδέα καθώς όπως θα αποδειχθεί βελτιώνουν αισθητά την HER και τα παραγόμενα ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρής κλίμακας αλλά και μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

Το λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε (Εικόνα 2.1) ήταν βραχύχρονων παλμών fs ($\lambda=795\text{nm}$) και οδήγησε στη δημιουργία μικροδομών και νανοδομών επάνω στο υπόστρωμα νικελίου με αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειάς του. Η μέγιστη ενέργεια ανά παλμό ήταν 0.5 mJ και ελάχιστη διάρκεια παλμού τα 30 fs. Το κεντρικό μήκος κύματος του λέιζερ ήταν $795 \pm 40\text{ nm}$.



Εικόνα 2.1. FemtoPower compact Pro, σύστημα εργαστηρίου (FLASSS) στο ITE

Το εκάστοτε δείγμα τοποθετούταν σε ένα $x-y$ stepper motor (Εικόνα 2.2), ώστε να γίνει η συνολική σάρωση του ηλεκτροδίου. Τα διάκενα ανάμεσα στις σαρώσεις του λέιζερ υπολογίστηκαν κατόπιν πειραματικών μετρήσεων, ώστε να μην εμφανίζονται επικαλύψεις σαρώσεων, οι οποίες θα δημιουργούσαν θραύσματα και θα παρεμπόδιζαν την ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση.



Εικόνα 2.2. Σύστημα κίνησης του δείγματος και ακτινοβολήση του.

Μέσω μιας διάταξης που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο μετρήθηκε η παραγωγή του αέριου υδρογόνου των ηλεκτροδίων του πειραματικού μέρους. Παράλληλα, επιβεβαιώθηκε η αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου, μέσω μιας καινοτόμα σύνδεσης της παραγωγής υδρογόνου με την πυκνότητα έντασης ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπλέον, μελετήθηκε η σταθερότητα της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας σε σχέση με το χρόνο. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις για την μέτρηση κινητικότητας της αντίδρασης HER στα εν λόγω ηλεκτρόδια και έγινε οπτική και χημική ανάλυση με Scanning Electron Microscopy (SEM) και Energy – Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), αντίστοιχα.

Εξέχουσας σημασίας αποτέλεσμα συνιστά ότι τα νανοδομημένα με λέιζερ ηλεκτρόδια νικελίου παράγουν 3.7 φορές παραπάνω υδρογόνο από ένα μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου. Επίσης, στο δεύτερο στάδιο (στάδιο εναπόθεσης) επιτεύχθηκε περαιτέρω αύξηση της παραπάνω παραγωγής υδρογόνου (4.5 φορές σε σχέση με ένα μη νανοδομημένο). Οι παραπάνω τιμές λήφθηκαν σε πραγματικές συνθήκες, εν απουσία κυκλοφορητή για εξοικονόμηση ενέργειας. Συνεπώς, οι ήδη αυξημένες τιμές παραγόμενου υδρογόνου σε μια διαφορετική διάταξη με

κυκλοφορητή, αναλυτή αερίων, υψηλότερη πίεση, υψηλότερη θερμοκρασία και υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη θα είναι αισθητά αυξημένες. Δεδομένου των αποτελεσμάτων τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν κρίνονται ικανά για χρήση σε ηλεκτρολυτικές διατάξεις τόσο σε μικρής αλλά και σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

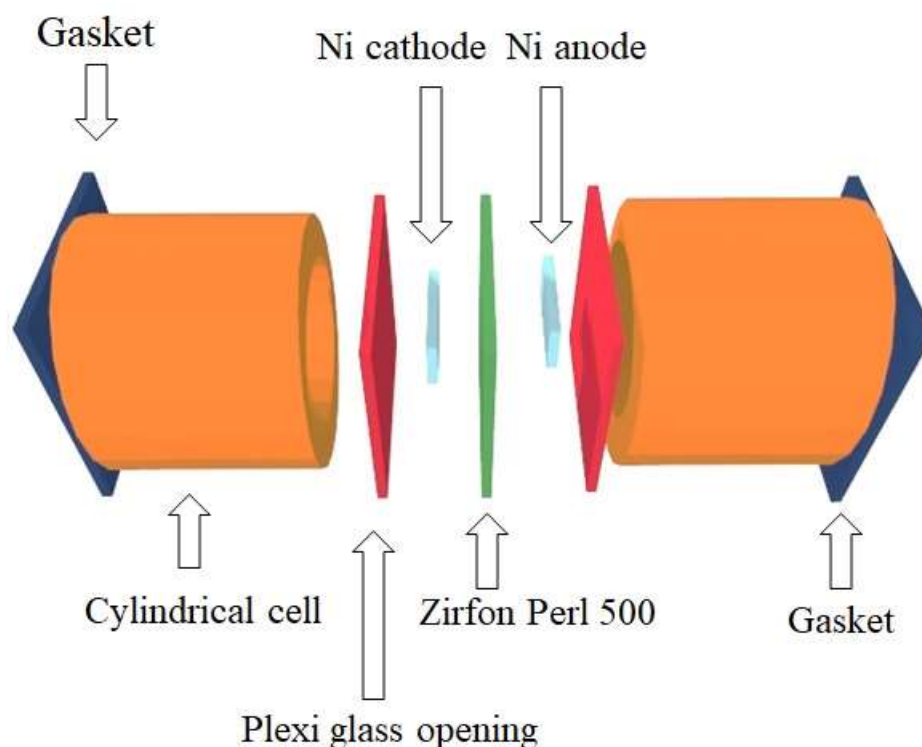
Για την λήψη των απαραίτητων μετρήσεων κατασκευάστηκαν τα απαραίτητα ηλεκτρολυτικά κελιά και η κατάλληλη πειραματική διάταξη, όπου και θα περιγραφθούν στην συνέχεια.

2.2. Ηλεκτρολυτικό κελί και πειραματική διάταξη παραγωγής υδρογόνου

Το ηλεκτρολυτικό κελί (Εικόνα 2.3) που χρησιμοποιήθηκε και έλαβε χώρα η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης κατασκευάστηκε στο εργαστήριο «Δομής της Ύλης και Φυσικής Λέιζερ». Οι αρχικές προσπάθειες οδήγησαν στην κατασκευή ενός ηλεκτρολυτικού κελιού συμβατό με αυτά του εμπορίου. Κατά τη διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου παρατηρήθηκε πως η αύξηση της παραγωγής έτεινε σε μια αύξηση του φαινομένου “bubble effect” γεγονός που παρακώλυε την συνεχή ροή του ηλεκτρολύτη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μην παράγεται το αναμενόμενο υδρογόνο παρά τη δυναμικότητα των ηλεκτροδίων. Συνεπώς, στο επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας κατασκευάστηκε το ηλεκτρολυτικό κελί της Εικόνας 2.3 όπου και δίνει τον απαιτούμενο χώρο στο εκάστοτε ηλεκτρόδιο να παράγει τη μέγιστη ποσότητα υδρογόνου σύμφωνα με τα εγγενή χαρακτηριστικά του και την ενεργό ηλεκτροκαταλυτική επιφάνειά του.

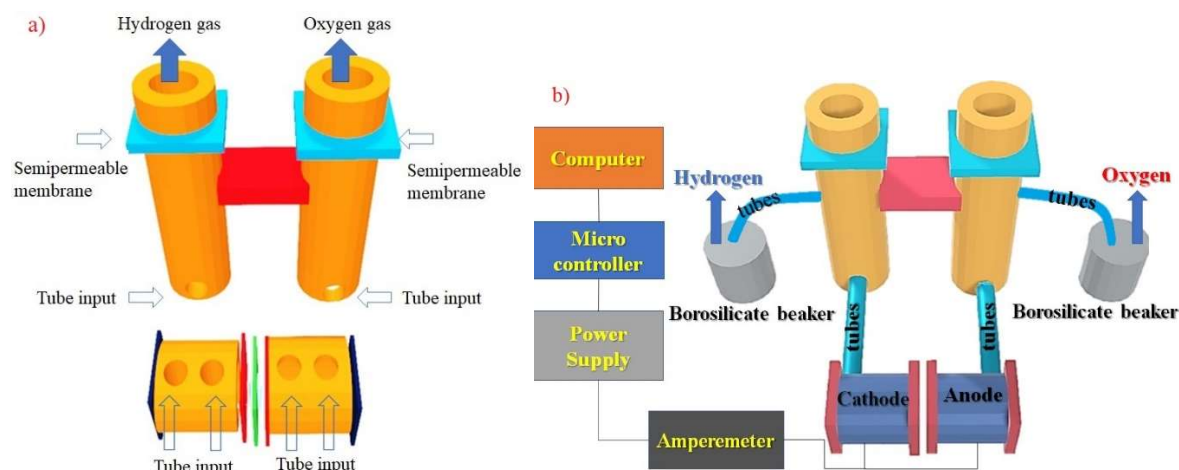
Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 2.3 το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δυο κυλινδρικά κελιά με συνολικό όγκο 15.2 cm^3 το καθένα. Υπάρχουν δυο κομμάτια plexi glass, με κυκλικό άνοιγμα, για να ρέει ο ηλεκτρολύτης καθώς και μια αλκαλική μεμβράνη (Zirfon Perl 500) που διαχωρίζει τα παραγόμενα αέρια. Συνάμα, χρησιμοποιήθηκαν τα κατάλληλα ελαστικά για μόνωση του ηλεκτρικού κελιού από ενδεχόμενες διαρροές. Τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται από εξωτερικό τροφοδοτικό με ένα καλώδιο τιτανίου που είναι προσαρμοσμένο στο κελί και τοποθετούνται στο κελί, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3. Ο τρόπος προσάρτησης των ηλεκτροδίων παρέχει

τη δυνατότητα να τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια σε μεταξύ τους απόσταση 2mm έως 1cm.



Εικόνα 2.3. Ηλεκτρολυτικό κελί για παραγωγή υδρογόνου.

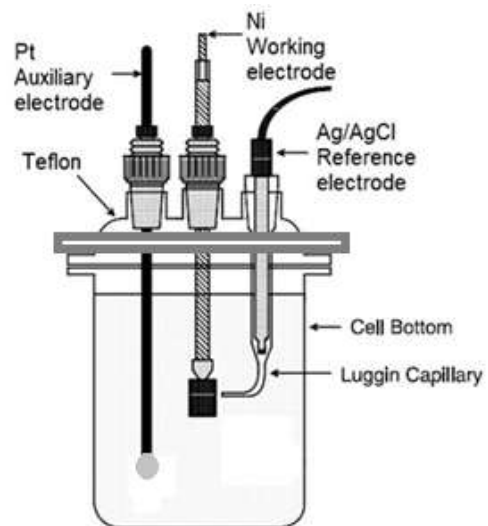
Στην Εικόνα 2.4 a,b παρουσιάζεται όλη η διάταξη για την παραγωγή και μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου. Τα παραγόμενα αέρια (υδρογόνο και οξυγόνο) μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου της μετατόπισης του ηλεκτρολύτη σε ένα προσαρτημένο σύστημα (Εικόνα 2.4a). Με τη χρήση ημιπερατών μεμβρανών έγινε η εκτόπιση του ηλεκτρολύτη συγκεντρώνοντάς τον σε δοχεία και βάση με την ποσότητά του υπολογιζόταν το παραγόμενο υδρογόνο. Η ηλεκτρική πηγή και το αμπερόμετρο χειριζόταν με τη χρήση του Η/Υ και οι τιμές λαμβανόταν σε πραγματικό χρόνο, γεγονός που έδινε τη δυνατότητα στον διαχειριστή να παρέμβει άμεσα εάν αντιλαμβανόταν κάποια παρακώλυση στη διαδικασία.



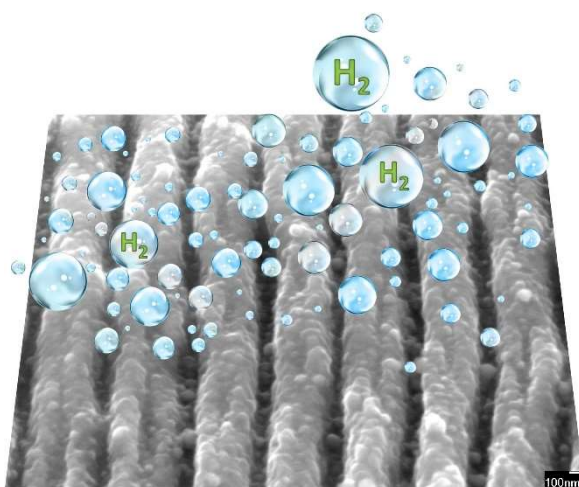
Εικόνα 2.4. α) Ηλεκτρολυτικό κελί και προσαρτώμενο σύστημα, β) Συνολική διάταξη για την παραγωγή και μέτρηση του αέριου υδρογόνου.

2.3. Πειραματική διάταξη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5. Αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl 3.5M KCl (reference electrode) συνδεδεμένο με ένα Luggin Capillary για την μείωση των ωμικών αντιστάσεων. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode) είναι ένα ηλεκτρόδιο Pt (99.9% καθαρότητας) διαστάσεων 2 mm × 10 mm. Ως ηλεκτρόδιο προς μελέτη (working electrode) αποτελούσε το εκάστοτε ηλεκτρόδιο του οποίου μετριόταν οι ηλεκτροχημικές τιμές. Ο ηλεκτρολύτης ήταν 1 M KOH και τα πειράματα γινόταν σε 298K και 1 atm. Το δυναμικό ισορροπίας κατά την HER για τις παραπάνω συνθήκες είναι $E^{\text{eq}}_{\text{HER}} = -1023 \text{ mV (vs Ag/AgCl)}$. Για τη λήψη των ηλεκτροχημικών τιμών χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης όπου ήταν συνδεδεμένος με ένας ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 2.5. Ηλεκτροχημικό κελί [79].



3.1. Ηλεκτρόδια Νικελίου με ακτινοβολήση λέιζερ και δημιουργία νανοδομών και ripples

Όπως προαναφέρθηκε σκοπός της ακτινοβολήσης με λέιζερ ήταν η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας ηλεκτροδίων νικελίου. Τα ηλεκτρόδια νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 99% καθαρότητας και διαστάσεων (23 x 3.3) mm. Η ροή ενέργειας (fluence) του λέιζερ υπολογίστηκε και ήταν $0.47 \pm 0.02 \text{ J cm}^{-2}$.

Κάθε δείγμα ηλεκτροδίου προτού ακτινοβοληθεί είχε λειανθεί και είχε περάσει από υπερήχους σε διάλυμα καθαρής αιθανόλης για να καθαριστεί από ενδεχόμενα υπολείμματα τα οποία θα οδηγούσαν σε μερική διάχυση των ακτινών του λέιζερ. Εν συνεχεία, τα δείγματα ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

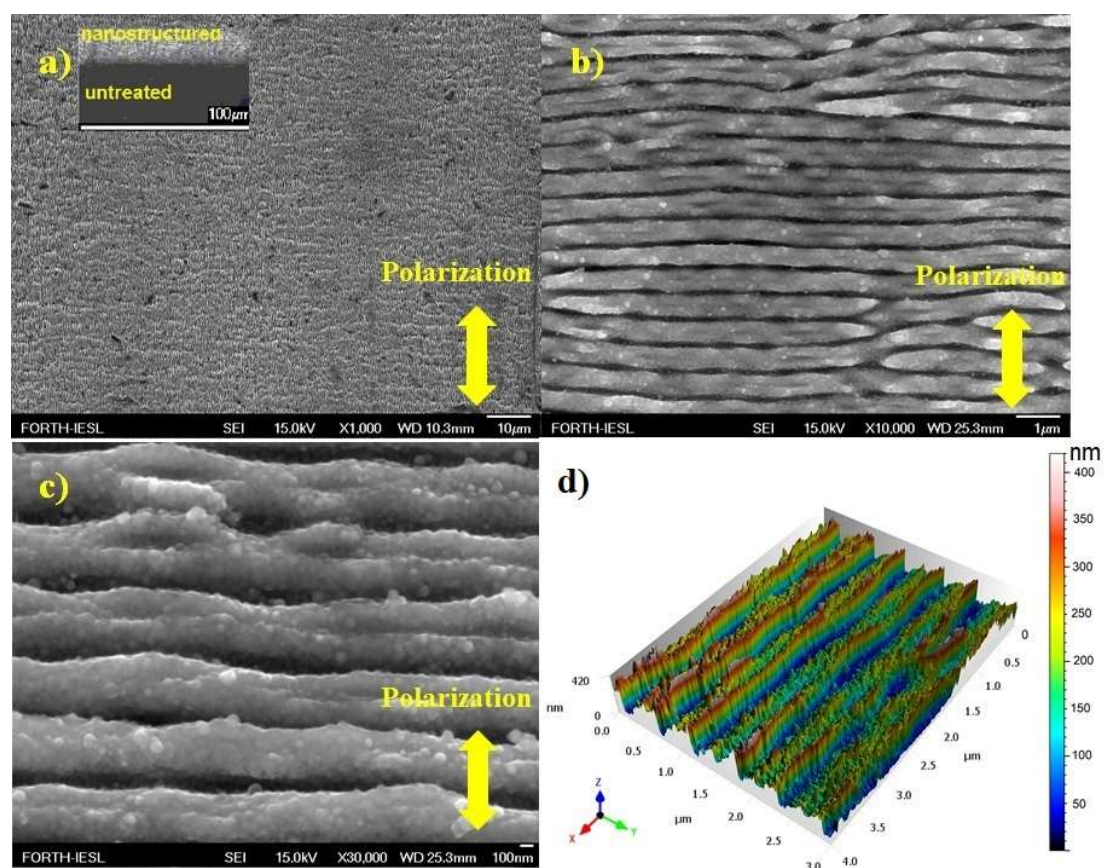
Πραγματοποιήθηκαν πολλά πειράματα και δοκιμές ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες ακτινοβολήσης του λέιζερ με στόχο τη δημιουργία περιοδικών σαρώσεων (ripples) για την μεγιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου. Εκπονήθηκαν πειράματα διαφορετικών τιμών ροής ενέργειας, ταχύτητας σάρωσης, καθώς και διαφορετικών διάκενων (200μm – 20μm) ανάμεσα στις σαρώσεις του λέιζερ. Οι καλύτερες συνθήκες καθορίστηκαν με ταχύτητα σάρωσης $250 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$, διάκενο σαρώσεων 25 μm και υπολογισμένη ροή ενέργειας του λέιζερ $0.47 \pm 0.02 \text{ J cm}^{-2}$. Προκύπτει ότι η μέση τιμή του κύματος για τα ripples ήταν $\lambda_{\text{ripple}} = (570 \pm 30) \text{ nm}$ με υψηλή περιοδικότητα. Η ακτινοβολήση του λέιζερ γινόταν κάθετα στη πόλωση του πεδίου. Παρόλο αυτά, έγιναν δοκιμές και με παράλληλη πόλωση όπου δεν

παρατηρήθηκαν αισθητές διαφορές στην παραγωγή υδρογόνου και στην μορφολογία των δομών που προκύπτουν.

Η περιοδικότητα των δομών όπως φαίνεται και στην οπτική ανάλυση (Εικόνα 3.1) βασίζεται στην παρεμβολή του προσπίπτοντος κύματος με ένα κύμα πλάσμονιου (plasmon wave) της επιφάνειας, που συνεπάγεται περιοδική ενεργειακή προσρόφηση στην επιφάνεια που ακτινοβολείται [80].

3.2. Οπτική ανάλυση νανοδομημένων ηλεκτροδίων Ni

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι δομές που δημιουργούνται με την ακτινοβολήση λέιζερ επάνω στο ηλεκτρόδιο νικελίου.



Εικόνα 3.1. a), b), c) SEM εικόνες για διαφορετικές μεγεθύνσεις, c) είναι εικόνα υπό κλίση 10°, d) 3D απεικόνιση του νανοδομημένου ηλεκτροδίου με τη χρήση λογισμικού Mountains Pro.

Στις υψηλής μεγέθυνσης Εικόνα 3.1c, παρατηρείται ότι εκτός από τα “ripples” δημιουργούνται και πολύ μικρότερες δομές (protrusions) της τάξεως των nm με τυχαία κατανομή επάνω στο ακτινοβολημένο ηλεκτρόδιο. Οι συγκεκριμένες δομές έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία [79, 81, 82] και προφανώς, λόγω των συγκεκριμένων

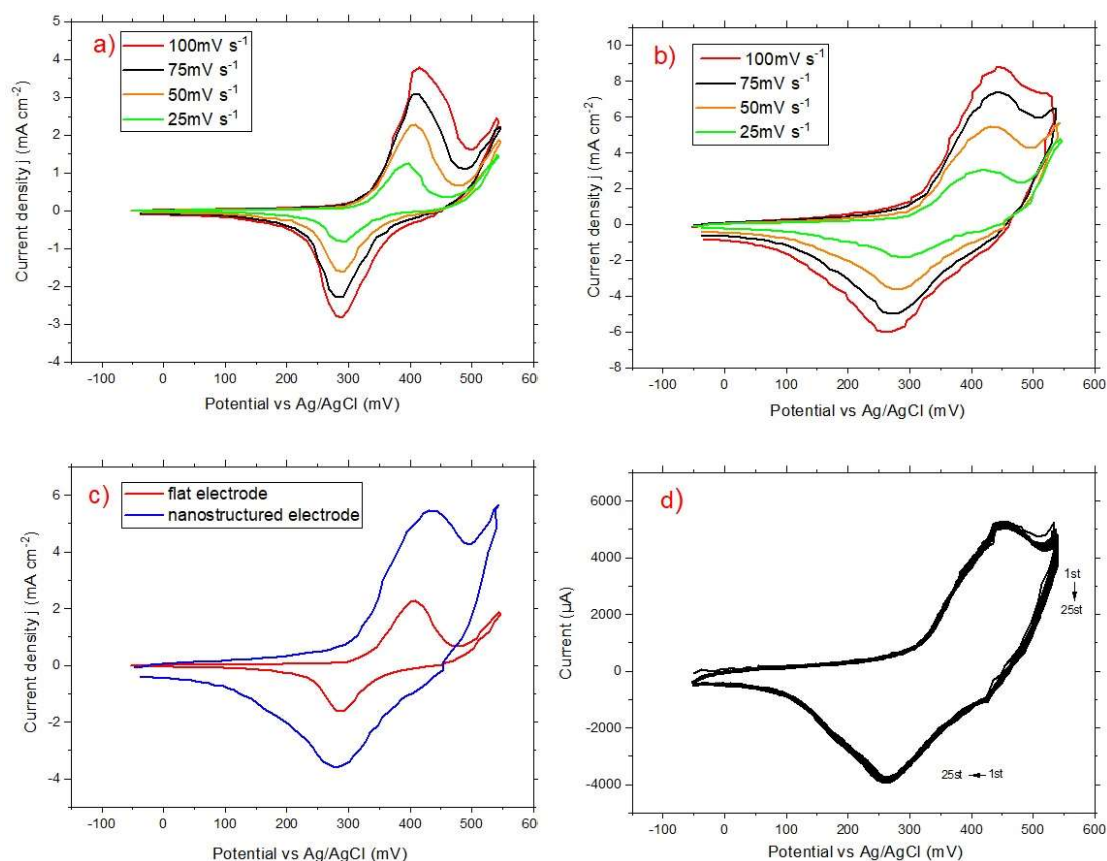
δομών αλλά και των δημιουργούμενων “ripples” η ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου σημειώνει σημαντική αύξηση. Οι συγκεκριμένες νανοδομές προκύπτουν λόγω της ανομοιογενούς απορρόφησης της ενέργειας του παλμού από την επιφάνεια. Η ανομοιογενής απορρόφηση εκδηλώνεται κυρίως λόγω της διαφορετικής ανακλαστικότητας και απορροφητικότητας που εμφανίζουν ορισμένα micro και nano σημεία του υποστρώματος.

Για τον υπολογισμό της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν αρκετές εικόνες SEM υπό διάφορες κλίσης γωνίας και με τη χρήση λογισμικού επεξεργασίας και προφίλ εικόνας, μετρήθηκε ότι το ύψος των “ripples” ήταν $h = (410 \pm 20)$ nm (Εικόνα 3.1d). Συνάμα, υπολογίστηκε και ο συντελεστής τραχύτητας επιφάνειας, $\sigma = 15 \pm 2.5$, σε σχέση με ένα ιδανικά λείο ηλεκτρόδιο νικελίου.

3.3. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Για την λήψη των ηλεκτροχημικών τιμών χρησιμοποιήθηκε το κελί της Εικόνας 2.5, με ηλεκτρολύτη 1M KOH. Λήφθηκαν κυκλικά βολταγραφήματα από 0 έως 600 mV (vs Ag/AgCl) για να συγκριθούν οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας έντασης ρεύματος, προκειμένου να διαπιστωθεί η αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας [83, 84]. Παράλληλα, με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας περιεγράφηκαν οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της σάρωσης.

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταγραφήματα ενός νανοδομημένου ηλεκτροδίου νικελίου και ενός μη νανοδομημένου, ώστε να διαφανεί η σύγκριση των δυο ηλεκτροδίων. Είναι προφανές ότι η μέγιστη πυκνότητα έντασης του ρεύματος (J_{peak}) του νανοδομημένου ηλεκτροδίου είναι μεγαλύτερη, περίπου τρεις φορές (Εικόνα 3.2c). Αποτέλεσμα που επιδεικνύει την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και οδηγεί σε μεγαλύτερη ροή ηλεκτρικού ρεύματος (εξίσωση Radles – Sevcik) καθώς και σε αύξηση της παραγωγής υδρογόνου.



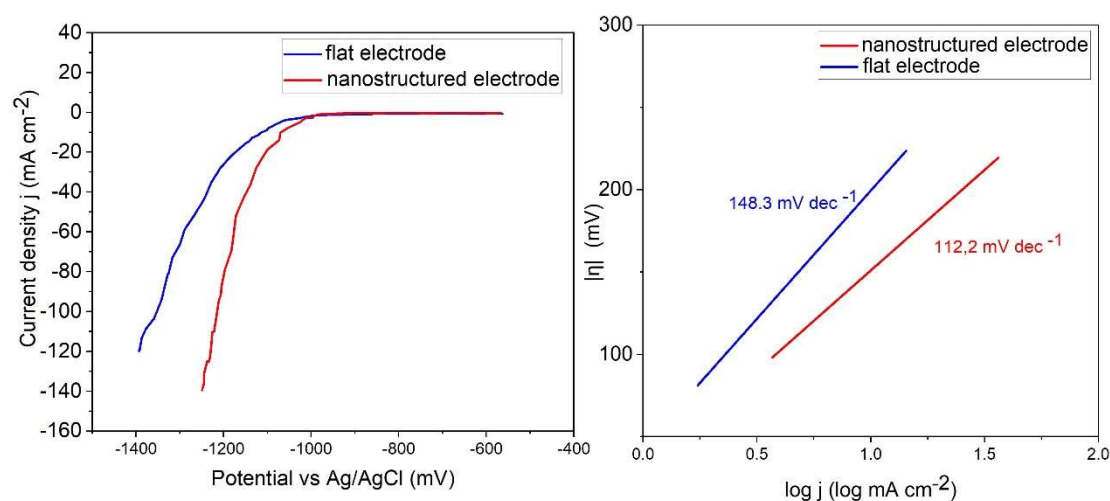
Εικόνα 3.2. Κυκλικά βολταγραφήματα σε 1M KOH. α) Μη δομημένο ηλεκτρόδιο σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης, β) νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σε διάφορες ταχύτητες σάρωσης, γ) σύγκριση νανοδομημένης και μη επιφάνειας σε ταχύτητα σάρωσης 50mV s^{-1} , δ) κυκλικό βολταγράφημα διαδοχικών σαρώσεων της νανοδομημένης επιφάνειας με ταχύτητα σάρωσης 100 mV s^{-1} .

Όπως παρατηρείται στις Εικόνες 3.2a,b σε χαμηλά δυναμικά επάνω στο ηλεκτρόδιο του νικελίου δημιουργείται $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 2\text{e}^-$. Σε υψηλότερα δυναμικά δημιουργείται η σταθερότερη ένωση του $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Σε δυναμικά περίπου στα 400 mV (vs. Ag/AgCl) δημιουργούνται οι ενώσεις $\beta\text{-NiOOH}$ μέσω της οξείδωσης του $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ και το Ni (III) μέσω της οξείδωσης του Ni (II). Σε δυναμικά υψηλότερα των 540 mV (vs. Ag/AgCl) αρχίζει η παραγωγή οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο. Οι παραπάνω αντιδράσεις για τα αναφερόμενα δυναμικά συνάδουν με την βιβλιογραφία [85 - 87].

Για να ελεγχθεί η σταθερότητα του ηλεκτροδίου στο συγκεκριμένο εύρος σαρώσεων δυναμικού, λήφθηκε και κυκλικό βολταμογράφημα 25 διαδοχικών σαρώσεων (Εικόνα 3.2d), όπου παρατηρείται ότι το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο

προσδίδει σταθερές και επαναλήψιμες τιμές. Οι επαναλήψιμες τιμές του ηλεκτροδίου παρέχουν την πληροφορία ότι το παραχθέν ηλεκτρόδιο διαθέτει χαρακτηριστικά ενός πυκνωτή.

Κατόπιν λήφθηκαν καθοδικές καμπύλες πόλωσης (cathodic polarization curves) από τα -600 mV μέχρι τα -1400 mV (vs Ag/AgCl), για το νανοδομημένο και το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο ώστε να εκτιμηθεί η κινητική διεργασία των ηλεκτροδίων κατά την HER. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτροχημικό κελί της Εικόνας 2.5 και ένας ποτενσιοστάτης για την λήψη των πειραματικών τιμών. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 1 mV s^{-1} . Όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.3α, το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σε τιμές πυκνότητας έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} παρουσιάζει υπερδυναμικό $|\eta_{10}| = (152 \pm 2.9) \text{ mV}$, ενώ το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο παρουσιάζει υπερδυναμικό $|\eta_{10}| = (195.3 \pm 3.4) \text{ mV}$ (Πίνακας 3.1). Συνεπώς, σε χαμηλές πυκνότητες έντασης ρεύματος (10 mA cm^{-2}) παρατηρείται μια μείωση 22% στο υπερδυναμικό του νανοδομημένου ηλεκτροδίου.



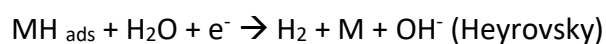
Εικόνα 3.3. α) Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Νικελίου, β) ανάλυση Tafel και κλίση Tafel για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο.

Στον Πίνακα 3.1. παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς (α), των καθοδικών κλίσεων Tafel, καθώς και των ρευμάτων ανταλλαγής (j_0). Παρατηρείται ότι το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου εμφανίζει υψηλότερο j_0 καθώς και χαμηλότερη καθοδική κλίση Tafel με αποτέλεσμα καλύτερες κινητικές διεργασίες και υψηλότερη απόδοση για την ημι-αντίδραση HER.

Πίνακας 3.1. Ηλεκτροχημικές τιμές του νανοδομημένου και μη νανοδομημένου ηλεκτροδίου σε ηλεκτρολύτη 1M KOH.

	-b (mV dec ⁻¹)	j ₀ (μA cm ⁻²)	α (transfer coefficient)	η ₁₀
Untreated (flat) surface	148.3 ± 5.2	-2.7 ± 0.03	0.39	195.3 ± 3.4
Nanostructured surface	122.2 ± 2.8	-6.57 ± 0.15	0.52	152 ± 2.9

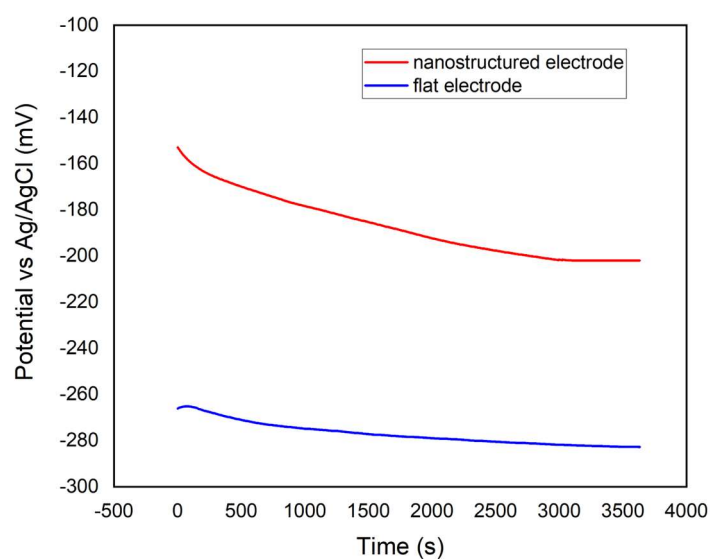
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [88] οι τιμές των κλίσεων Tafel που υπολογίστηκαν συνάδουν με τον μηχανισμό Volmer Heyrovsky:



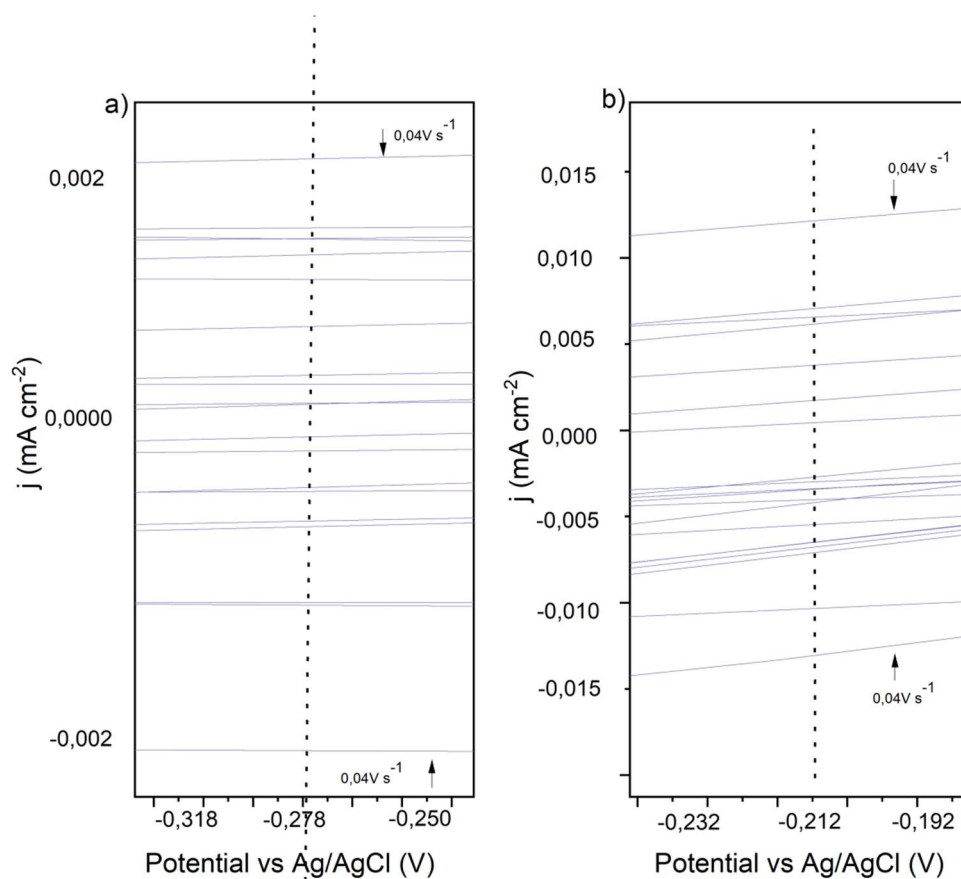
όπου το M είναι το ελεύθερο μέρος της μεταλλικής επιφάνειας και το MH_{ads} το μέρος του μετάλλου που έχει καλυφθεί από άτομα υδρογόνου.

Κατόπιν για να εκτιμηθεί η συνολική ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μετρήθηκε η χωρητικότητα διπλού στρώματος (double layer capacitance C_{DL}) με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Για την συγκεκριμένη μέθοδο λαμβάνονται τιμές γύρω από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open circuit potential) (OCP) σε μη Φαραδικές περιοχές, με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Κατόπιν λαμβάνεται ο μέσος όρος των δυο μέγιστων πυκνοτήτων έντασης ρεύματος (καθοδική και ανοδική) ως άξονας y και ο άξονας x είναι η ταχύτητα σάρωσης (V s⁻¹). Η κλίση της ευθείας γραμμής είναι η C_{DL} [89 - 92].

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζεται το δυναμικό ισορροπίας (OCP) και σύμφωνα με τις τιμές της Εικόνας 3.4 πραγματοποιήθηκαν οι σαρώσεις των κυκλικών βολταμογραφημάτων (Εικόνα 3.5) γύρω από το δυναμικό ισορροπίας (±50 mV).

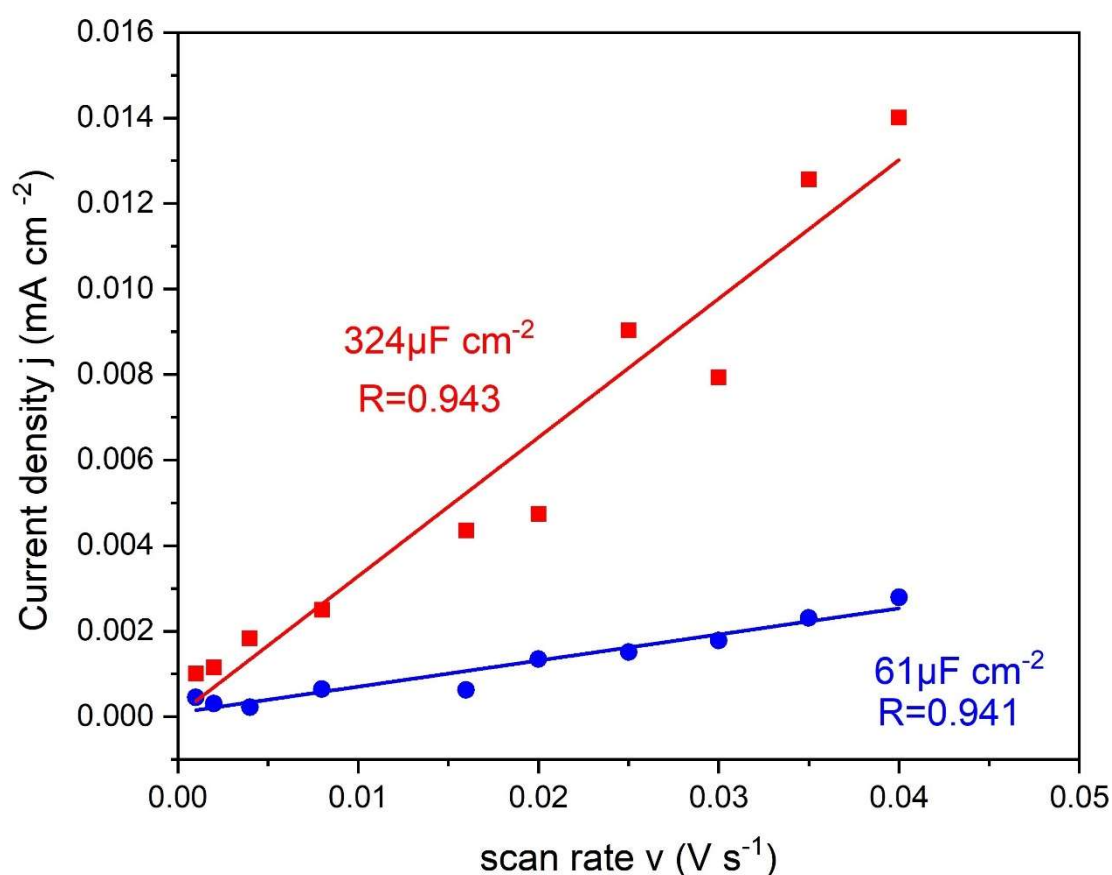


Εικόνα 3.4. OCP τιμές για λείο και νανοδομημένο ηλεκτρόδιο (1h).



Εικόνα 3.5. Κυκλικά βολταγραφήματα γύρω από OCP για εύρεση C_{DL} . a) Λείο ηλεκτρόδιο Νικελίου, b) Νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου.

Από την Εικόνα 3.6 διαφαίνεται η αύξηση της C_{DL} . Συγκεκριμένα προκύπτει πως η αύξηση της C_{DL} του νανοδομημένου ηλεκτροδίου νικελίου είναι 5.3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη δημιουργία “ripples” καθώς και στις πολύ μικρότερες νανοδομές (protrusions) όπως φαίνονται και στην Εικόνα 3.1c, που “διακοσμούν” την επιφάνεια και δημιουργούνται κατά την διαδικασία της ακτινοβολήσης του ηλεκτροδίου με βραχυπρόθεσμους παλμούς λέιζερ.



Εικόνα 3.6. Απόλυτη τιμή της πυκνότητας έντασης ρεύματος (καθοδικών και ανοδικών ρευμάτων) σε συνάρτηση με την ταχύτητα σάρωσης για $.001 V s^{-1}$, $0.002 V s^{-1}$, $0.004 V s^{-1}$, $0.008 V s^{-1}$, $0.016 V s^{-1}$, $0.02 V s^{-1}$, $0.025 V s^{-1}$, $0.03 V s^{-1}$, $0.035 V s^{-1}$, $0.04 V s^{-1}$ για το νανοδομημένο και το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Νικελίου.

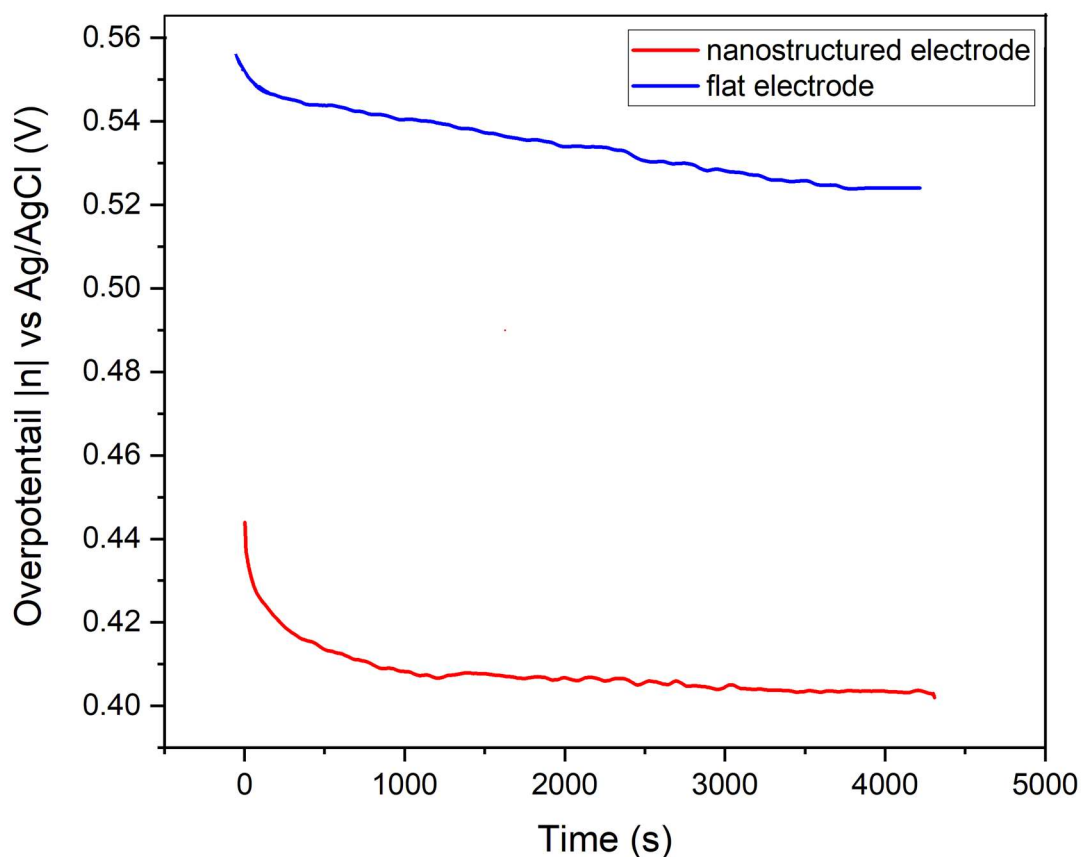
Για να υπολογιστεί η πραγματική ηλεκτροκαταλυτική ενεργός νανοδομημένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου με τη βοήθεια των ηλεκτροχημικών τιμών και να συγκριθεί με αυτή που πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση εικόνας, υπολογίστηκε η ECSA

(electrochemical active surface area). Χρησιμοποιώντας την C_{DL} ενός τέλει λείου ηλεκτροδίου Νικελίου, η οποία είναι $20 \mu F cm^{-2}$ και με τη χρήση της σχέσης $ECSA = C_{DL} / C_{DL \text{ flat}}$ [93 - 95], υπολογίστηκε ότι ήταν $16.2 cm^{-2}$ (Πίνακας 3.2). Ο συγκεκριμένος συντελεστής επιβεβαιώνει τον συντελεστή $\sigma = 15 \pm 2.5$, αποτέλεσμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι βελτιωμένες ηλεκτροχημικές τιμές του ηλεκτροδίου οφείλονται κυρίως στην αύξηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας. Παράλληλα, καθώς οι τιμές των δυο συντελεστών έχουν μικρή απόκλιση, διαφαίνεται πως και μέσω της ανάλυσης εικόνων SEM μπορεί να γίνει ικανοποιητική εύρεση της τραχύτητας επιφάνειας των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται σωστή επιλογή ηλεκτροδίων για την ηλεκτρολυτική διαδικασία.

Πίνακας 3.2. Double-layer capacitance και ECSA για τα προς μελέτη ηλεκτρόδια, υπολογισμένοι από CVs δεδομένα σε μη Φαραδικές περιοχές.

Electrode	C_{DL} by CV ($\mu F cm^{-2}$)	ECSA cm^{-2}
Untreated electrode	61 ± 7	3.05 ± 0.3
Nanostructured electrode	324 ± 5	16.2 ± 0.2

Για να ελεγχθεί η σταθερότητα και η λειτουργία του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σε πυκνότητες έντασης ρεύματος βιομηχανικών “electrolyzers”, χρησιμοποιήθηκε πυκνότητα έντασης ρεύματος $300 mA cm^{-2}$. Τα υπερδυναμικά των ηλεκτροδίων σε αυτή την πυκνότητα έντασης παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.7. Παρατηρείται μια αισθητή μείωση του υπερδυναμικού του νανοδομημένου ηλεκτροδίου με τιμή $(408 \pm 5) mV$ σε σχέση με το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο $(526 \pm 7) mV$. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι και τα δυο ηλεκτρόδια φτάνουν σε μια ημί-σταθερή τιμή υπερδυναμικού μετά από 1500s και έπειτα διατηρούν σταθερό το υπερδυναμικό τους.



Εικόνα 3.7. Σύγκριση απόλυτης τιμής υπερδυναμικών $|\eta|$ σε συνάρτηση με το χρόνο, για το νανοδομημένο και το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο, μέσα σε διάλυμα 1 M KOH και με πυκνότητα έντασης 300 mA cm^{-2} για 1.5h.

3.4. Παραγωγή και μέτρηση ποσότητας αέριου υδρογόνου

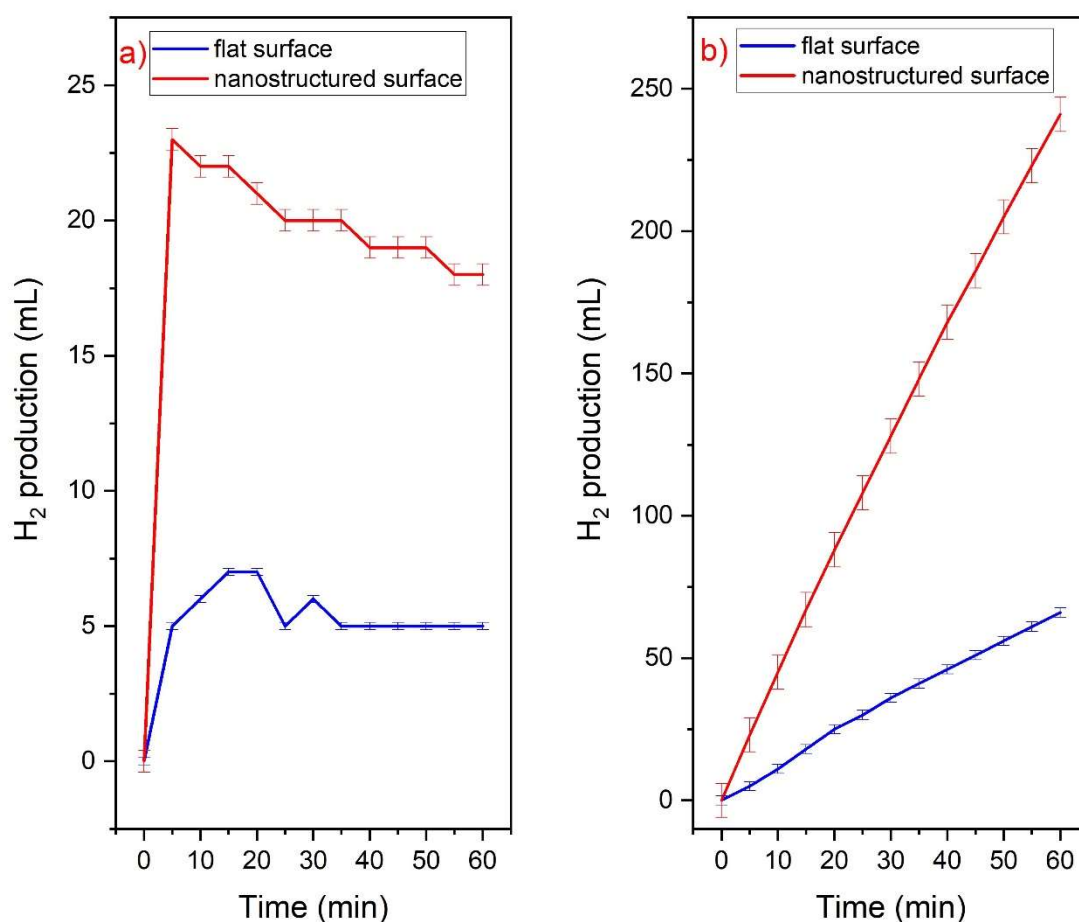
Με τη διάταξη της Εικόνας 2.4 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την παραγωγή υδρογόνου. Ως κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια ίδιων γεωμετρικών διαστάσεων (0.8 cm^2), ένα νανοδομημένο και ένα μη νανοδομημένο, για να πραγματοποιηθεί η σύγκρισή τους. Η άνοδος αποτελούταν από ένα λείο ηλεκτρόδιο νικελίου (ηλεκτρόδιο αναφοράς). Σε αυτό το σημείο είναι άξιο αναφοράς ότι για άνοδο χρησιμοποιήθηκαν και νανοδομημένα ηλεκτρόδια νικελίου, αλλά δεν παρουσιάστηκε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας υδρογόνου, σε σχέση με τη χρήση (ως άνοδο) ενός λείου ηλεκτροδίου νικελίου.

Η διαδικασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε για όλα τα ηλεκτρόδια υπό σταθερή διαφορά δυναμικό 3 V και ο ηλεκτρολύτης ήταν 1 M KOH. Η

επιλογή αυτής της τιμής της ηλεκτρικής τάσης έγινε για να είναι πιο ορατή η σύγκριση της παραγόμενης ποσότητας υδρογόνου, ανάμεσα στο λείο και το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο. Σε χαμηλότερες ηλεκτρικές τάσεις το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο έχει πολύ χαμηλή παραγωγή υδρογόνου και οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι στα όρια του σφάλματος.

Κατόπιν κάθε μέτρησης-πειράματος, το κελί και το σύστημα καθαριζόταν με τρεχούμενο νερό και έπειτα με απιονισμένο νερό. Για κάθε επόμενο πείραμα χρησιμοποιούταν νέο διάλυμα του ίδιου ηλεκτρολύτη (1M KOH).

Παρατηρώντας την Εικόνα 3.8 φαίνεται ότι η παραγωγή του υδρογόνου στο νανοδομημένο ηλεκτρόδιο είναι αυξημένη κατά 3.7 φορές, συγκρινόμενη με ένα μη



Εικόνα 3.8. α) Σύγκριση ρυθμού παραγόμενου υδρογόνου για 5 min του νανοδομημένου και μη ηλεκτροδίου Ni, β) Σύγκριση συγκεντρωτικής αύξησης υδρογόνου για 1 h ηλεκτρολυτικής διαδικασίας για το νανοδομημένο και μη ηλεκτρόδιο.

νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Ni. Το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Ni παράγει (241 ± 6) mL αέριου υδρογόνου σε μια 1 h, ενώ το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Ni παράγει (66 ± 1.6) mL (Εικόνα 3.8b).

Το ποσοστό αύξησης της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σε σχέση με ένα μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα είναι περίπου 5.3 φορές μεγαλύτερη. Αυτή η τιμή συγκρινόμενη με την αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου (3.7) είναι μεγαλύτερη. Η παραπάνω απόκλιση ενδέχεται να οφείλεται στο φαινόμενο “bubble effect” όπου οι φυσαλίδες των παραγόμενων αερίων καταλαμβάνουν χώρο του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα να δημιουργούν εμπόδια στη ροή του ηλεκτρολύτη επάνω στο ηλεκτρόδιο, ενώ ταυτόχρονα αυξάνουν την ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου [55, 96, 97].

Το φαινόμενο “bubble effect” μπορεί να ελαττωθεί με την χρήση ενός κυκλοφορητή του ηλεκτρολύτη, που θα οδηγούσε σε υψηλότερες τιμές απόδοσης παραγόμενου υδρογόνου. Η χρήση πυκνότερου ηλεκτρολύτη, υψηλότερης θερμοκρασίας και ενός αναλυτή αερίων, σε μια διαφορετική διάταξη θεωρείτε ότι θα παρείχαν μεγαλύτερη αύξηση υδρογόνου. Επίσης, το φιλμ του οξειδίου του νικελίου που δημιουργείται επάνω στο ηλεκτρόδιο ή οι ακαθαρσίες που έχουν παραμείνει στην επιφάνεια, δημιουργούν μη αγωγίμες περιοχές, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας [93, 98, 99].

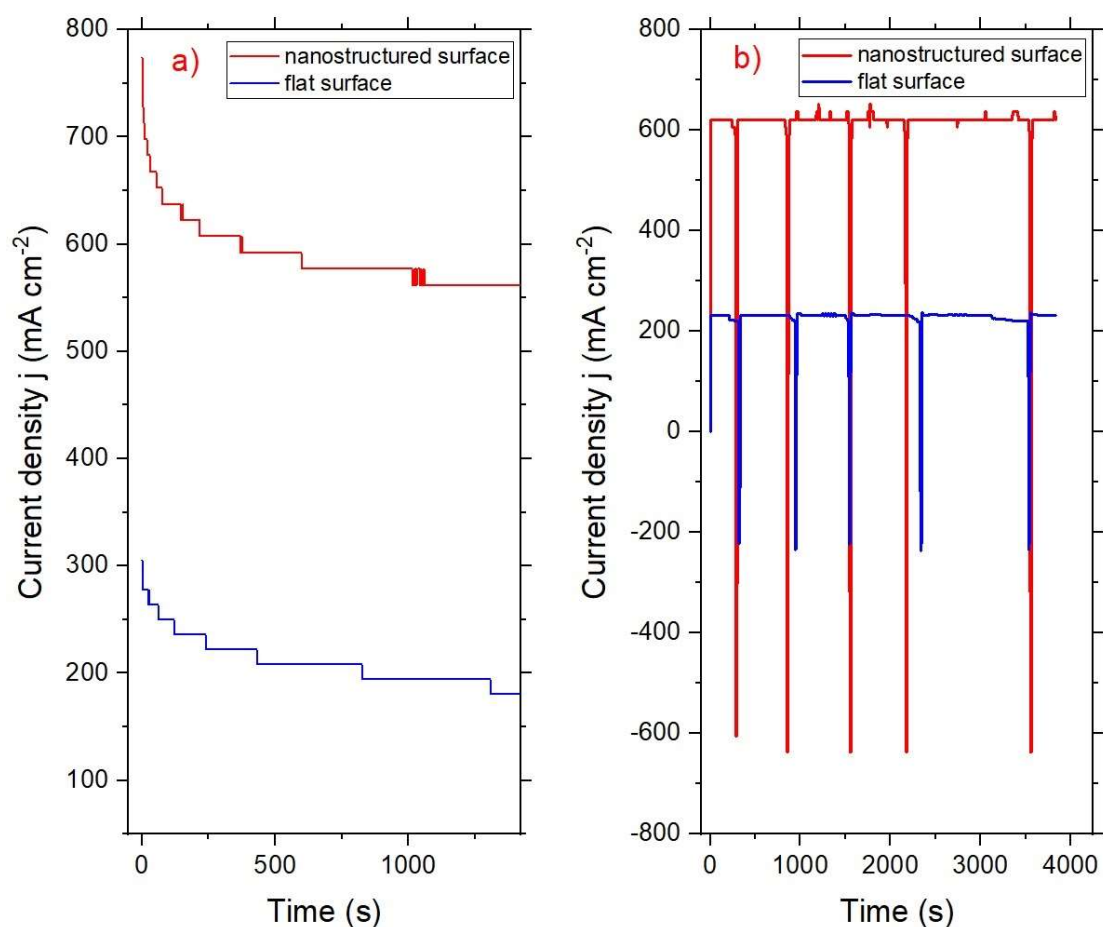
Η δημιουργία του οξειδίου του νικελίου είναι αναπόφευκτη στη συγκεκριμένη διάταξη, αλλά όσο αφορά τις ακαθαρσίες σίγουρα έχουν αποφευχθεί καθώς έγινε προσεκτικός καθαρισμός των ηλεκτροδίων, πριν αλλά και μετά την ακτινοβόληση και δεν υπήρχαν ίχνη τους στην οπτική ανάλυση του SEM. Επιπροσθέτως, οι ατέλειες που δεν μπορούν να αποφευχθούν κατά την ακτινοβόληση της επιφάνειας από το λέιζερ δημιουργούν ασυνέχειες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι δημιουργούμενες ατέλειες έχουν ως αποτέλεσμα την διασκόρπιση και εγκλωβισμό ηλεκτρονίων μέσα σε αυτές, με άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας της επιφάνειας, που με τη σειρά της οδηγεί σε χαμηλότερα ρεύματα κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία [55, 79].

Παρόλο που και η χρήση του λέιζερ για την δημιουργία νανοδομών δημιουργεί ατέλειες, όπως άλλωστε όλες οι μέθοδοι για τη δημιουργία νανοδομών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, η αύξηση της παραγωγής αέριου υδρογόνου κατά 3.7

φορές είναι μια πολύ σημαντική βελτίωση και με πιο εκλεπτυσμένες μορφολογίες του ηλεκτροδίου (για παράδειγμα: δομών “spikes” ή “nanorods”) ενδέχεται να αυξηθεί παραπάνω.

Για την μέτρηση της σταθερότητας παραγωγής υδρογόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε μια πρωτότυπη ιδέα. Σε πραγματικό χρόνο λαμβανόταν τιμές της πυκνότητας έντασης ρεύματος (j) σε συνάρτηση με το χρόνο (Εικόνα 3.9a). Σύμφωνα με τις τιμές που παραθέτονται στην Εικόνα 3.9a, γίνεται αντιληπτό ότι το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου παράγει περισσότερο ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία. Επίσης, παρατηρείται και στα δυο ηλεκτρόδια μια αρχική πτώση της πυκνότητας έντασης ρεύματος στα πρώτα 250s, όπου μπορεί να οφείλεται στην αντίδραση του OH^- με τα $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ και NiO φιλμ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου έως ότου η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο φτάσει σε μια ημι-σταθερή κατάσταση [100, 101].

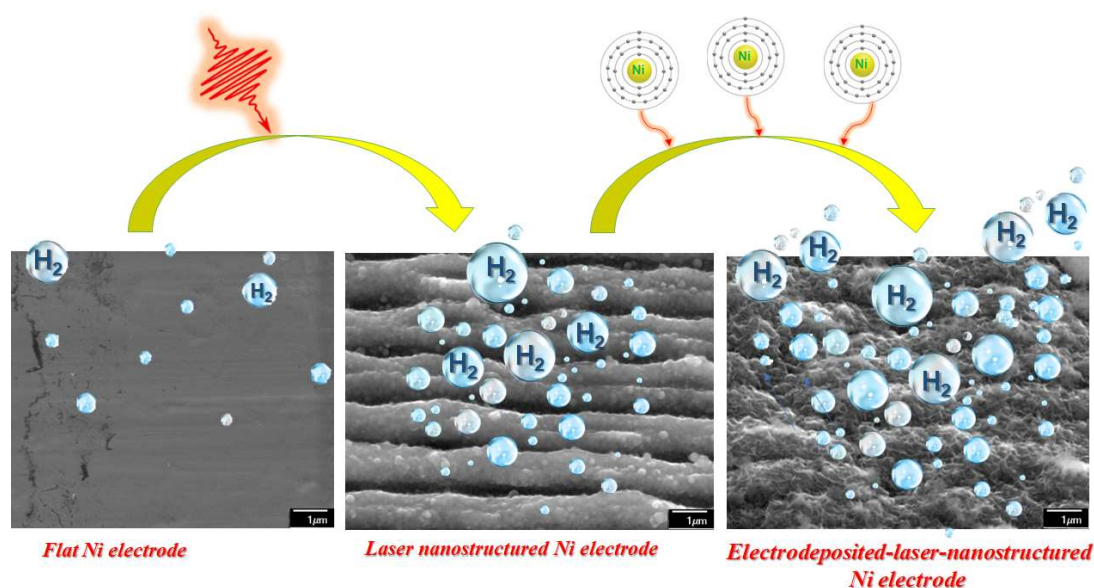
Για να αποφευχθεί η παραπάνω πτώση με αποτέλεσμα τη βελτίωση της παραγωγής χρησιμοποιήθηκε μια πρωτότυπη προσέγγιση. Ένας μικροεπεξεργαστής συνδέθηκε στη διάταξη και έλεγχε το μετρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία. Όταν το ηλεκτρικό ρεύμα ελαττωνόταν κατά 75% της αρχικής του τιμής, στιγμιαία άλλαζε η πολικότητα του ηλεκτρολυτικού κελιού για 2s. Ο χρόνος όπου άλλαζε η πολικότητα (2s) ήταν αρκετά μικρός για να αποφευχθεί η μεγάλη πρόσμιξη των αερίων στο ίδιο κελί. Η σταθερότητα της προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 3.9b, όπου επιπροσθέτως φαίνεται η μεγάλη διαφορά της πυκνότητας έντασης ρεύματος των δυο ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση.



Εικόνα 3.9. α) Πυκνότητα έντασης ρεύματος – χρόνο κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία σε ηλεκτρολύτη 1M KOH και ηλεκτρική τάση 3V για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο, β) Σταθερότητα πυκνότητας έντασης για το νανοδομημένο και μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο με εναλλαγή πόλωσης της πηγής.

Στην συγκεκριμένη κατασκευή νανοδομημένου ηλεκτροδίου παρατηρήθηκαν μειωμένες τιμές υπερδυναμικού σε πυκνότητα έντασης 10 mA cm^{-2} και σε 300 mA cm^{-2} , χαμηλότερη κλίση Tafel και η αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου ήταν 3.7 φορές σε σχέση με ένα μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου. Η αύξηση της παραγωγής υδρογόνου συνδέεται άμεσα με την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας και των δομών που δημιουργήθηκαν επάνω σε αυτήν. Τέλος, η συσχέτιση της πυκνότητας έντασης ρεύματος με την παραγωγή υδρογόνου, κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία καταδεικνύει ότι το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο παρέχει υψηλότερες και σταθερότερες τιμές, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου.

Κεφάλαιο 4°



4.1. Ηλεκτρόδια Νικελίου με ακτινοβολήση λέιζερ και εναπόθεση σωματιδίων Νικελίου με χρονοαμπερομετρία

Στα ηλεκτρόδια που αρχικά είχαν νανοδομηθεί με ακτινοβολία λέιζερ παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας κατά 16 φορές, προκαλεί αύξηση της παραγωγής υδρογόνου κατά 3.7 φορές. Με στόχο την περαιτέρω αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, χρησιμοποιήθηκαν ήδη ακτινοβολημένα ηλεκτρόδια νικελίου και έγινε ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων νικελίου σε αυτά. Η συγκεκριμένη διαδικασία για την κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου, για χρήση τους σε ηλεκτρολυτικές διαδικασίες δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία είναι ταυτόχρονη ακτινοβολήση με λέιζερ και εναπόθεση σωματιδίων, όπου οδηγεί σε αλλαγές του κρυσταλλικού πλέγματος και των εγγενών χαρακτηριστικών του μετάλλου [102, 103].

Ο σκοπός της προσέγγισης που ακολουθήθηκε ήταν η περαιτέρω αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου χωρίς να αλλάξουν τα εγγενή χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. Η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε χωρίζεται σε δυο βήματα, με διαφορετικό στόχο το καθένα. Στο πρώτο βήμα, με τη ακτινοβολήση του λέιζερ επιτυγχάνεται η αρχική αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας με τη δημιουργία των μικροδομών επάνω στο ηλεκτρόδιο, αλλά και των μικρότερων νανοδομών (protrusions). Οι συγκεκριμένες δομές, όπως παρουσιάστηκε

στο 3^ο Κεφάλαιο, αυξάνουν από μόνες τους κατά ένα παράγοντα (3.7) την παραγωγή του υδρογόνου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την εξίσωση Radles-Sevcik. Η εξίσωση Radles-Sevcik δηλώνει ότι η αύξηση της επιφάνειας οδηγεί σε αύξηση της μέγιστης ποσότητας του ρεύματος στην ηλεκτρόλυση. Επίσης, με το πρώτο βήμα επιτυγχάνεται ένα υπόστρωμα για καλύτερη προσκόλληση των σωματιδίων που πρόκειται να επικολληθούν στο ηλεκτρόδιο, καθώς υποστρώματα που έχουν υποβληθεί σε ακτινοβολία λέιζερ προσδίδουν καλύτερη προσρόφηση [104 - 106].

Στο δεύτερο βήμα, με την ηλεκτροεναπόθεση των σωματιδίων νικελίου, επιτυγχάνεται περαιτέρω αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας καθώς τα σωματίδια νικελίου δημιουργούν μια δενδριτική μορφολογία στο ηλεκτρόδιο επιτρέποντας την καλύτερη διέλευση του ηλεκτρολύτη και την καλύτερη αγωγιμότητα. Η μορφολογία αυτή έχει ως συνέπεια την περαιτέρω αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου.

Στο συγκεκριμένο μέρος της διατριβής θα συγκριθούν τρία ηλεκτρόδια και θα παρατεθούν οι ηλεκτροχημικές τιμές τους, η ανάλυση SEM και EDX, η σύγκριση της παραγωγής τους σε υδρογόνο καθώς και η συσχέτισή της με το ηλεκτρικό ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία. Για λόγους ευκολίας τα τρία ηλεκτρόδια ονομάστηκαν:

- Electrodeposited-nanostructured-electrode (ELN), Νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου με ακτινοβολία λέιζερ στο οποίο κατόπιν έγινε εναπόθεση
- Nanostructured electrode (LN), νανοδομημένο ηλεκτρόδιο νικελίου με ακτινοβολία λέιζερ (χωρίς εναπόθεση)
- Flat electrode, μη ακτινοβολημένο και χωρίς εναπόθεση ηλεκτρόδιο νικελίου.

Οι συνθήκες ακτινοβολίας λέιζερ ήταν οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στην εισαγωγή του πρακτικού μέρους (παράγραφος 2.1.). Η μοναδική διαφορά ήταν ότι το διάκενο μεταξύ των σαρώσεων του λέιζερ ήταν 50μm, έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα (σε σχέση με διάκενο 25μm) να προσκολληθούν οι εναποτιθέμενες δομές σε όλη την ακτινοβολημένη επιφάνεια και ταυτόχρονα η δημιουργία τους να είναι συντομότερη αυτής των 25μm διάκενων. Επίσης, σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν η διαφορά των διάκενων δεν παρουσίασε διαφορές τόσο στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις και μετρήσεις υδρογόνου, αλλά και στις οπτική ανάλυση.

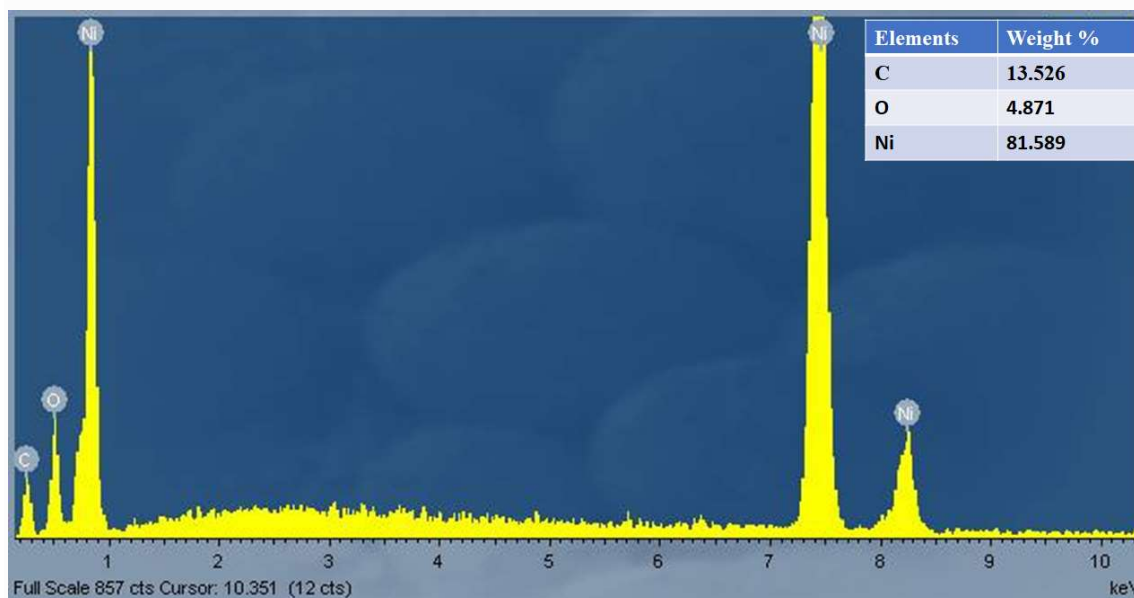
4.2. Ηλεκτρο-εναπόθεση σωματιδίων Ni σε ήδη ακτινοβολημένα ηλεκτρόδια (LN)

Η ηλεκτρο-εναπόθεση των σωματιδίων νικελίου επιτεύχθηκε με την μέθοδος της χρονοαμπερομετρίας. Χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης, ηλεκτρονικός υπολογιστής, τα δείγματα για εναπόθεση και το διάλυμα όπου αποτελούταν από $1.9 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (technical grade), $0.38 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich), $0.64 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (99%) και το pH του διαλύματος μετρήθηκε 4.5. Κατά την εναπόθεση ως ηλεκτρόδια εργασίας (working electrode) χρησιμοποιήθηκαν: το ακτινοβολημένο με λέιζερ ηλεκτρόδιο και ένα μη ακτινοβολημένο ηλεκτρόδιο. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode) χρησιμοποιήθηκε ένα φύλλο καθαρού νικελίου (99%) και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) χρησιμοποιήθηκε ένα Ag/AgCl (3.5M KCl). Η διαδικασία της ηλεκτρο-εναπόθεσης έγινε στα -1.1 V (vs Ag/AgCl) στους 298K. Πριν την ηλεκτρο-εναπόθεση τα ηλεκτρόδια εργασίας είχαν καθαριστεί σε διάλυμα καθαρής αιθανόλης με τη χρήση υπερήχων και είχαν πλυθεί με απιονισμένο νερό. Κατόπιν της διαδικασίας της ηλεκτρο-εναπόθεσης τα ηλεκτρόδια εργασίας πλύθηκαν επιμελώς με απιονισμένο νερό.

Όπως θα συζητηθεί παρακάτω η εναπόθεση αύξησε την ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια έως 97.3 φορές και δεν υπήρξε μεταβολή της επιφάνειας από χημικά στοιχεία του διαλύματος ηλεκτροεναπόθεσης. Μετά από πολλές επαναλήψεις των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος εναπόθεσης διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο στην καλύτερη απόδοση της HER. Πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις για χρονικά διαστήματα από 5 min έως 20 min, με σταδιακή αύξηση του χρόνου της εναπόθεσης ανά δυο λεπτά. Παρατηρήθηκε ότι για τον μικρότερο χρόνο εναπόθεσης εμφανίζονται καλύτερες ηλεκτροχημικές μετρήσεις, υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου, καλύτερη προσκόλληση και καλύτερες δομές στην οπτική ανάλυση. Για τους παραπάνω λόγους το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιήθηκε εναπόθεση 5min, χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκριση με τα υπόλοιπα δυο ηλεκτρόδια.

4.3. Οπτική, μορφολογική και χημική ανάλυση των ELN, LN, Flat ηλεκτροδίων

Κατόπιν της ηλεκτροεναπόθεσης των σωματιδίων νικελίου στο ακτινοβολημένο με λέιζερ ηλεκτρόδιο, πραγματοποιήθηκε X-ray energy dispersive spectroscopy, για να βρεθεί η χημική σύσταση του ηλεκτροδίου. Παρατηρήθηκε (Εικόνα 4.1) ότι χημικά στοιχεία των αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση δεν ήταν παρόντα (εκτός του νικελίου). Η απουσία χημικών στοιχείων των αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση, ήταν μια συνθήκη του πειράματος ώστε να μην αλλοιωθούν τα εγγενή χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου του νικελίου. Το οξυγόνο που ανιχνεύθηκε οφείλεται στο στρώμα NiO που δημιουργείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς τα πειράματα διεξάγονται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.



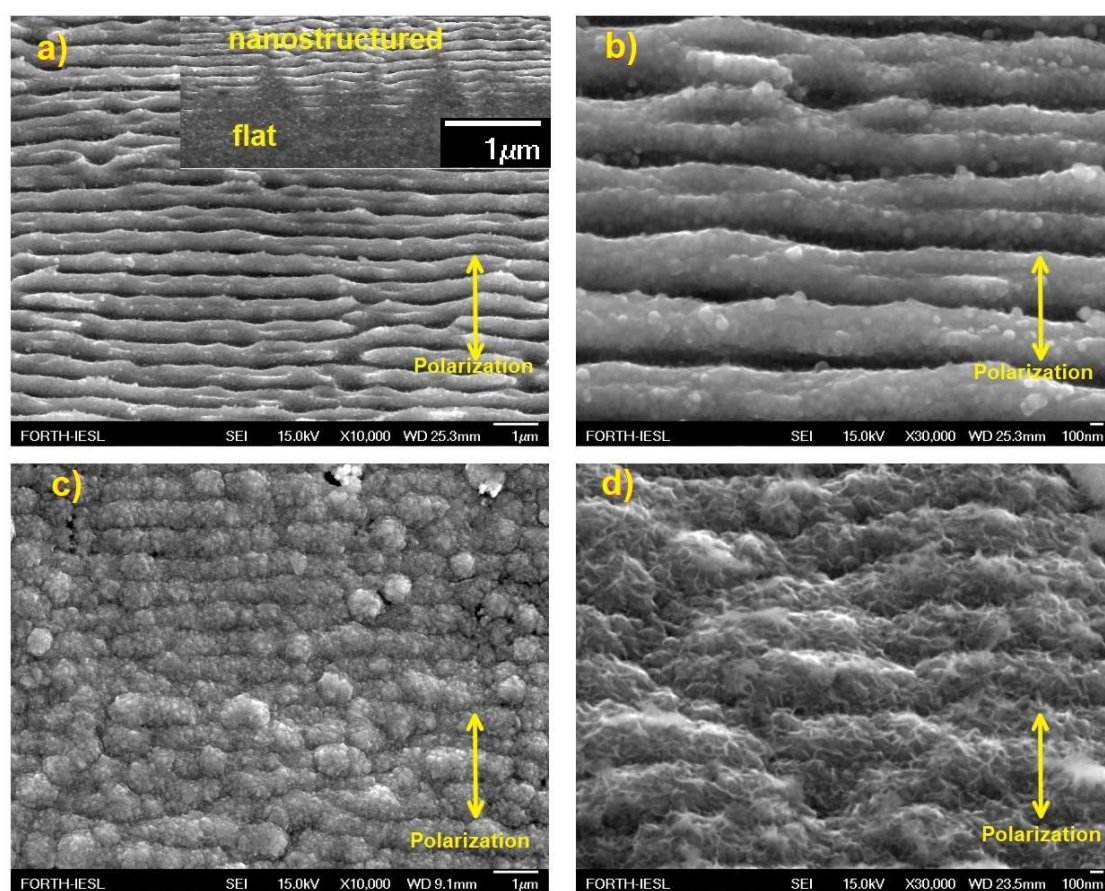
Εικόνα 4.1. EDX analysis του ELN ηλεκτροδίου πριν από την ηλεκτρόλυση

Στην οπτική ανάλυση των εικόνων SEM (Εικόνα 4.2c), παρατηρείται ότι στο ELN ηλεκτρόδιο, δημιουργούνται νέες σφαιρικές δομές. Αυτές οι σφαιρικές δομές αυξάνουν την ενεργή ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και έχουν παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία [87].

Από την υψηλότερη μεγέθυνσης εικόνα SEM (Εικόνα 4.2d) φαίνεται η δημιουργία πορώδη δενδριτικών (dendrite-like) δομών κατόπιν της εναπόθεσης. Οι δομές αυτές παρέχουν βελτιωμένες ηλεκτροχημικές τιμές σε σύγκριση με τα υπόλοιπα

ηλεκτρόδια όπου θα παρουσιαστούν παρακάτω και συνάδουν με τη βιβλιογραφία [87, 107, 108].

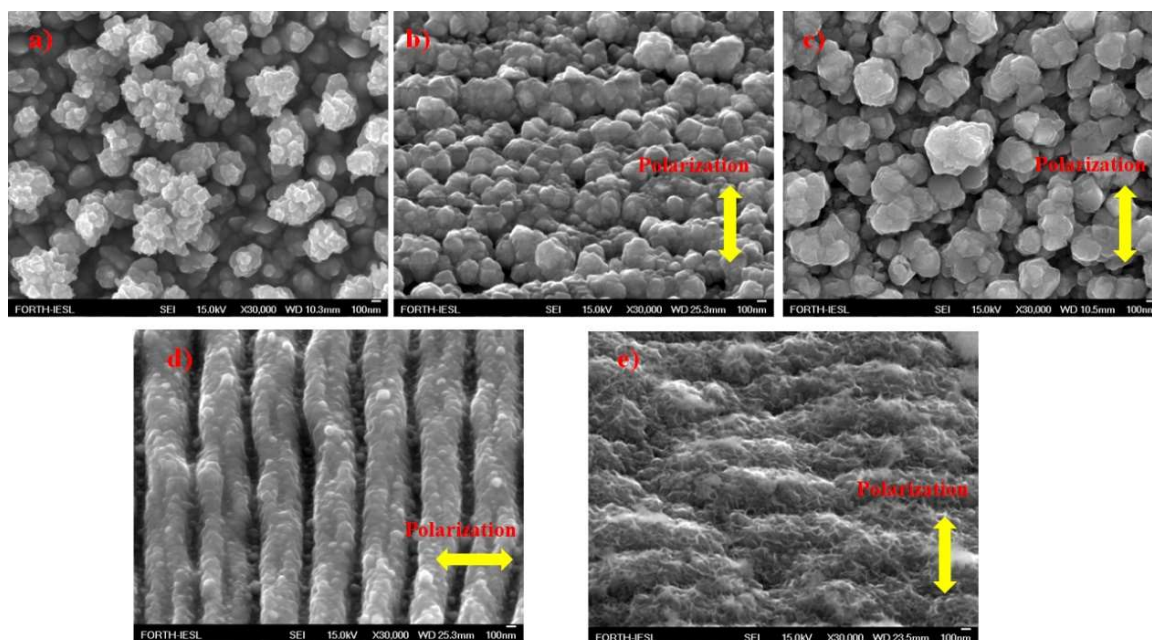
Παράλληλα, από την Εικόνα 4.2d γίνεται εμφανές ότι η εναπόθεση των σωματιδίων νικελίου δημιουργεί μια ψευδό – 3d μορφολογία με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο, καθώς το δίκτυο των διακλαδώσεων εξαπλώνεται σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 4.2. SEM images of: the LN-electrode (a, b), flat-electrode compared to LN-electrode (inset) (a), the ELN-electrode (c, d) at various magnification scales.

Παρατηρώντας την Εικόνα 4.2c, γίνεται αντιληπτό ότι κατά την εναπόθεση δημιουργούνται συσσωματώματα. Η δημιουργία των συσσωματωμάτων συνδέεται άρρητα με το χρονικό διάστημα που λαμβάνει χώρα η εναπόθεση [109] και μπορεί να φανεί εκτός από την βιβλιογραφία και από την Εικόνα 4.3 όπου παρουσιάζονται επιλεκτικά κάποια ηλεκτρόδια με εναπόθεση που πραγματοποιήθηκαν στο πείραμα. Παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης οδηγεί σε περισσότερα

συσσωματώματα που ναι μεν αυξάνουν την επιφάνεια αλλά εν τέλει μειώνουν την ενεργή ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια, καθώς εμποδίζουν την ροή του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συνεπώς ελαττώνουν το ηλεκτρικό ρεύμα στην ηλεκτρολυτική διάταξη και μειώνουν την απόδοση της αντίδρασης HER [110, 111]. Παράλληλα, γίνεται αντιληπτό ότι αναλόγως το υπόστρωμα (εάν έχει υποστεί ακτινοβολήση ή όχι) επιτυγχάνεται διαφορετική μορφολογία κατά την επίστρωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εικόνα 4.3a, όπου έγινε επίστρωση σε μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο και η μορφολογία του επιστρωμένου νικελίου είναι σαν «λουλούδι». Ενώ στις εικόνες 4.3b, c παρατηρείται ότι η επίστρωση σε νανοδομημένες επιφάνειες, για «υψηλό» χρόνο επίστρωσης εμφανίζει σφαιρική μορφολογία.



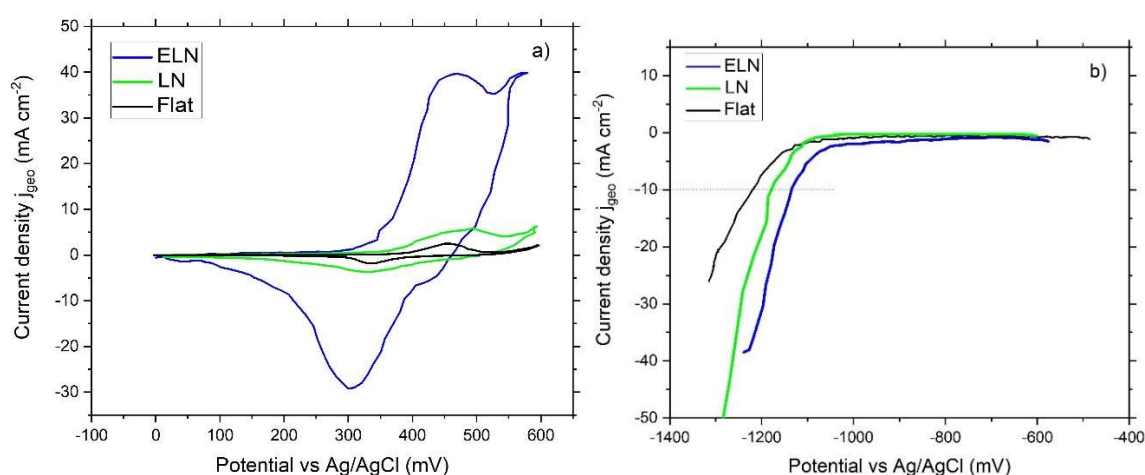
Εικόνα 4.3. Εικόνες SEM ίδιας μεγέθυνσης: a) Εναπόθεση σε Flat Ni ηλεκτρόδιο, b) 10min εναπόθεσης σε LN Ni ηλεκτρόδιο, c) 20 min εναπόθεσης σε LN Ni electrode, d) LN Ni ηλεκτρόδιο (χωρίς εναπόθεση), e) 5min εναπόθεσης σε LN Ni ηλεκτρόδιο (ELN).

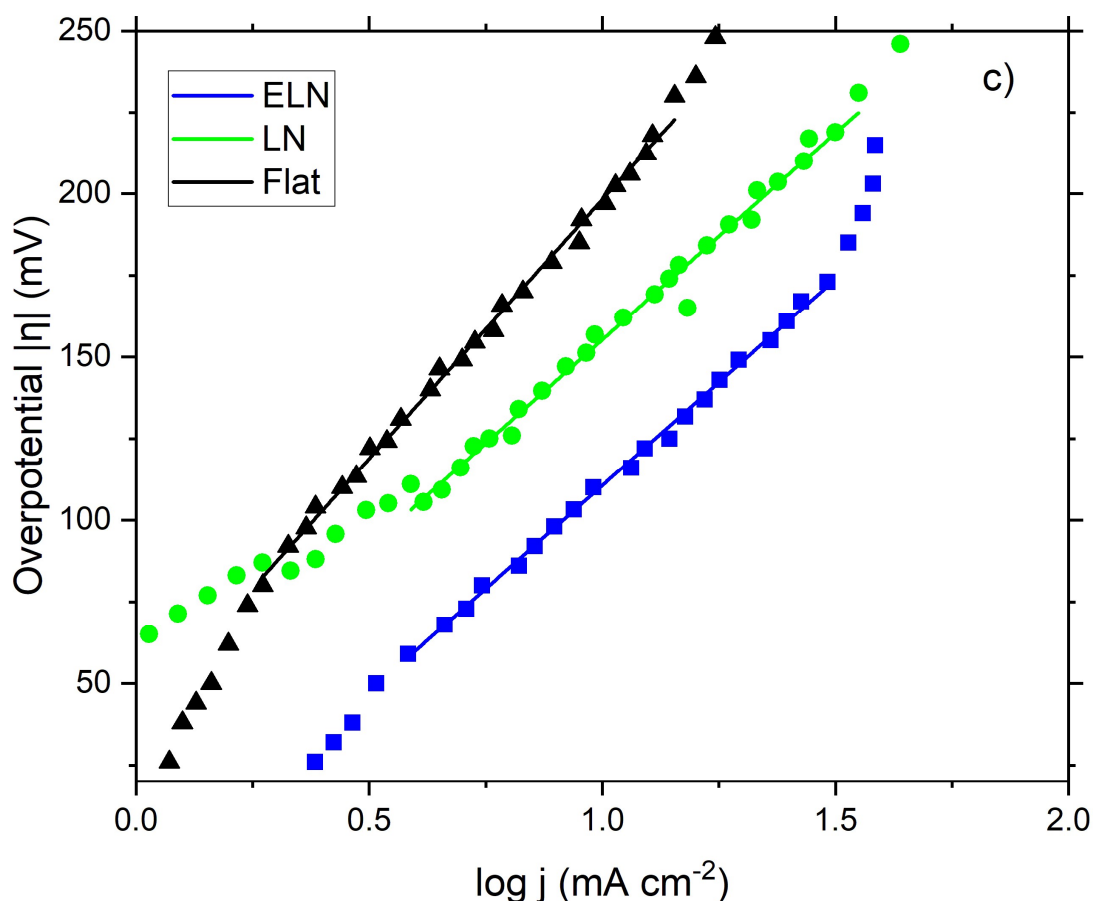
Σύμφωνα με τις μετρήσεις του πειράματος έγινε αντιληπτό ότι το ηλεκτρόδιο στο οποίο έγινε ηλεκτροεναπόθεση για το μικρότερο χρονικό διάστημα (5 min) (ELN ηλεκτρόδιο) δίνει τα καλύτερα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα και είναι αυτό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση με τα υπόλοιπα δυο ηλεκτρόδια.

4.4. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις ELN, LN, Flat ηλεκτροδίων

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (Cyclic Voltammetry, Cathodic Polarization Curves), πραγματοποιήθηκαν στο κελί της Εικόνας 2.5 και ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά τα ELN, LN και Flat.

Στην Εικόνα 4.4a, παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταγραφήματα των τριών ηλεκτροδίων, όπου μελετήθηκαν οι αντιδράσεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και έγινε μια εκτίμηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας τους, παρατηρώντας τις μέγιστες τιμές έντασης ρεύματος κάθε ηλεκτροδίου. Πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις δυναμικών από 0 έως 600 mV (vs Ag/AgCl) με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s⁻¹. Παρατηρείται ότι σε δυναμικά από -65 έως -300 mV (vs Ag/AgCl) η ένωση β – Ni (OH)₂ δημιουργείται και σε δυναμικά γύρω στα 365 έως 435 mV (vs Ag/AgCl) το Ni οξειδώνεται σε Ni⁺³ [84 - 87].





Εικόνα 4.4. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις των τριών ηλεκτροδίων προς μελέτη: α) Κυκλικά βολταγραφήματα με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s⁻¹, β) Καμπύλες πόλωσης με ταχύτητα σάρωσης 1mV s⁻¹, c) Tafel slopes.

Κρίνοντας από την μέγιστη πυκνότητα έντασης (J_{peak}) των ηλεκτροδίων της Εικόνας 4.4a, το ELN έχει τη μεγαλύτερη J_{peak} , περίπου 7 μεγαλύτερη από το LN και 13 φορές μεγαλύτερη από το Flat electrode. Οι μεγάλες τιμές J_{peak} δίνουν μια εκτίμηση ότι η ενεργός ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ELN είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο ηλεκτρόδια [93, 112]. Η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας θα επαληθευθεί και παρακάτω με μετρήσεις C_{DL} , της ECSA και του συντελεστή τραχύτητας R_f .

Οι καθοδικές πολωτικές καμπύλες (Εικόνα 4.4b) ελήφθησαν από τα -600mV έως τα -1300mV (vs Ag/AgCl) με ταχύτητα 1mV s⁻¹, για να μελετηθεί η κινητική διεργασία HER των ηλεκτροδίων (Πίνακας 4.1). Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις ελήφθησαν με το ηλεκτροχημικό κελί της Εικόνας 2.3. Επίσης, υπολογίστηκαν οι κλίσεις Tafel κάθε ηλεκτροδίου (Εικόνα 4.4c, Πίνακας 4.1).

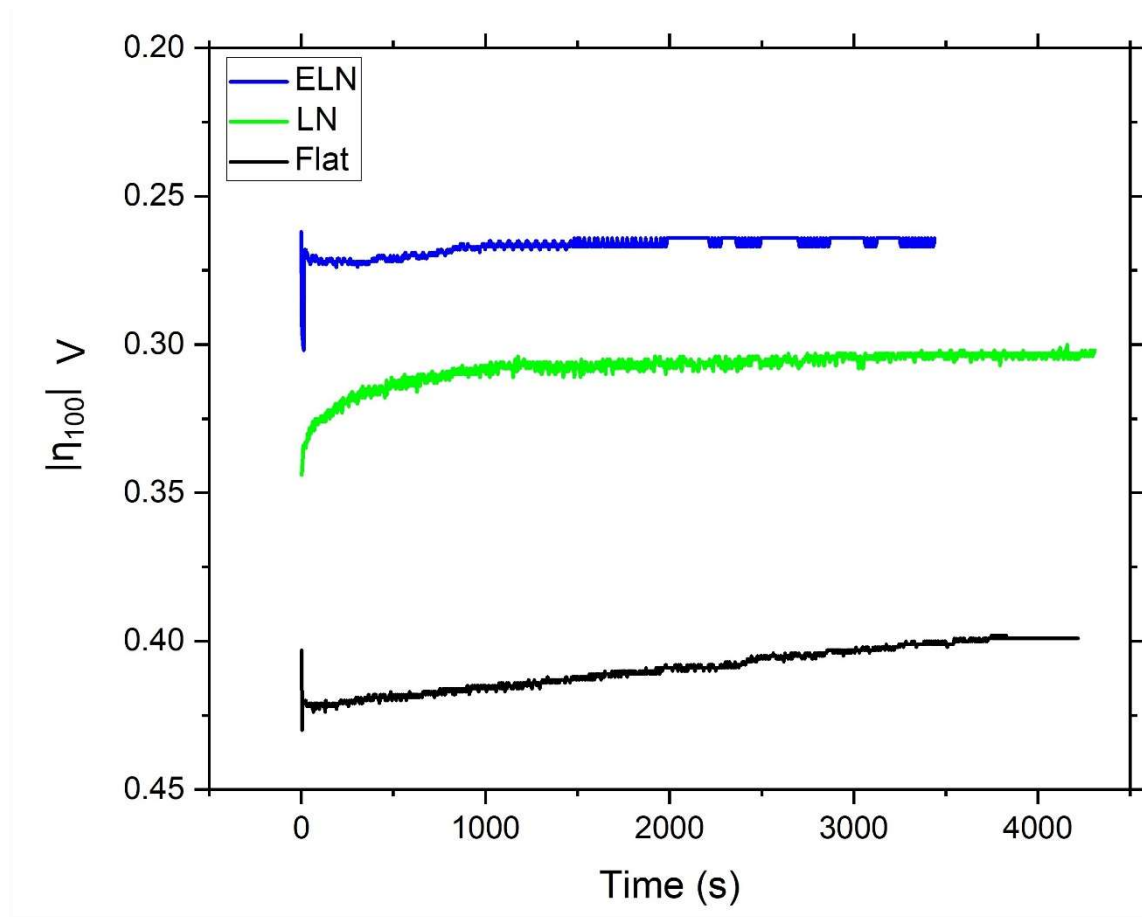
Πίνακας 4.1. Ηλεκτροχημικές τιμές των κλίσεων Tafel, υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10 mA cm^{-2} και 100 mA cm^{-2} για τα LN, ELN και Flat ηλεκτρόδια.

Electrodes	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	$ \eta_{10} $ (mV)	$ \eta_{100} $ (mV)
ELN	-121.3 ± 2.6	108	264 ± 0.003
LN	-126.3 ± 3.1	162	310 ± 0.005
Flat	-157.8 ± 3.9	196	397 ± 0.007

Από τον Πίνακα 4.1 και την Εικόνα 4.4b,c είναι προφανές ότι το ELN ηλεκτρόδιο παρουσιάζει τις καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές. Σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} έχει υπερδυναμικό $|\eta_{10}| = 108 \text{ mV}$ το οποίο είναι αισθητά μειωμένο σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο όπου εμφανίζει υπερδυναμικό $|\eta_{10}| = 162 \text{ mV}$. Επίσης, είναι πολύ βελτιωμένο συγκρίνοντάς το με το Flat ηλεκτρόδιο. Παράλληλα, η κλίση Tafel του ELN ηλεκτροδίου είναι βελτιωμένη τόσο σε σχέση με το LN αλλά και με το Flat ηλεκτρόδιο. Οι παραπάνω βελτιωμένες ηλεκτροχημικές τιμές οφείλονται στην αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας λόγω της δενδριδικής μορφής του ELN ηλεκτροδίου.

Όπως και στα ηλεκτρόδια νικελίου με ακτινοβολήση λέιζερ και δημιουργία νανοδομών και “ripples” (Κεφάλαιο 3^ο) και οι κλίσεις Tafel που ελήφθησαν για το ELN ηλεκτρόδιο οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση HER ακολουθεί τον μηχανισμό Volmer Heyrovsky [113].

Κατόπιν πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm^{-2} (Εικόνα 4.5), με στόχο να ερευνηθεί η σταθερότητα των ηλεκτροδίων αλλά και να μετρηθούν τα υπερδυναμικά τους σε συνθήκες πυκνότητας έντασης ρεύματος ενός πραγματικού “electrolyzer”.



Εικόνα 4.5. Τιμές υπερδυναμικών σε συνάρτηση με το χρόνο για πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm⁻², για τα ηλεκτρόδια ELN, LN, Flat.

Τα υπερδυναμικά όπου μετρήθηκαν δείχνουν μια ξεκάθαρη βελτίωση του LN ηλεκτροδίου όταν πραγματοποιείται σε αυτό εναπόθεση σωματιδίων νικελίου (Εικόνα 4.5). Το ELN ηλεκτρόδιο εμφανίζει υπερδυναμικό $|\eta_{100}| = 264$ mV (Πίνακας 4.1) ενώ το LN $|\eta_{100}| = 310$ mV (Πίνακας 4.1). Το υπερδυναμικό του ELN ηλεκτροδίου σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm⁻² είναι αρκετά βελτιωμένο σε σχέση με ηλεκτρόδια νικελίου που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία [99 - 104] ή καλύτερο και από Ni-alloys ή πορώδη ηλεκτρόδια νικελίου [56, 116-120]. Επίσης, πλησιάζουν αισθητά το υπερδυναμικό η_{100} των state-of-the-art ηλεκτροδίων 40% Pt/C (189mV) όπου όπως αναφέρθηκε νωρίτερα έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και υπόκεινται σε «χημικό δηλητηριασμό».

Επιπλέον οι τιμές των υπερδυναμικών που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [56, 120, 121], είναι για πολύ πυκνότερο διάλυμα KOH (6M) και υψηλότερη θερμοκρασία,

όπου συνεπάγεται υψηλότερη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Συνεπώς το ELN ηλεκτρόδιο σε αντίστοιχες συνθήκες θα έδινε ακόμα χαμηλότερα υπερδυναμικά.

Επίσης, σε σύγκριση του ELN ηλεκτρόδιο με ηλεκτρόδια που παράγονται με ακτινοβολήση λέιζερ [123, 124], παρατηρείται ότι οι ηλεκτροχημικές τιμές του ELN είναι καλύτερες και επίσης δύναται να είναι ακόμα καλύτερες καθώς για τα εν λόγω ηλεκτρόδια της βιβλιογραφίας οι ηλεκτροχημικές τιμές ελήφθησαν σε υψηλότερη θερμοκρασία (333K) και σε πυκνότερο διαλύτη, συνθήκες όπου αυξάνουν την αντίδραση HER.

Τα υπερδυναμικά των ηλεκτροδίων ELN, LN, Flat σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm^{-2} , είναι υψηλότερα από τα αναμενόμενα λαμβάνοντας υπόψιν μόνο την κλίση Tafel του κάθε ηλεκτροδίου. Αυτή η συμπεριφορά όμως είναι αναμενόμενη λόγω παραγόντων όπως του “bubble effect”, όπου εμποδίζει μέρος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και οδηγεί σε απώλεια της απόδοσης της HER [55].

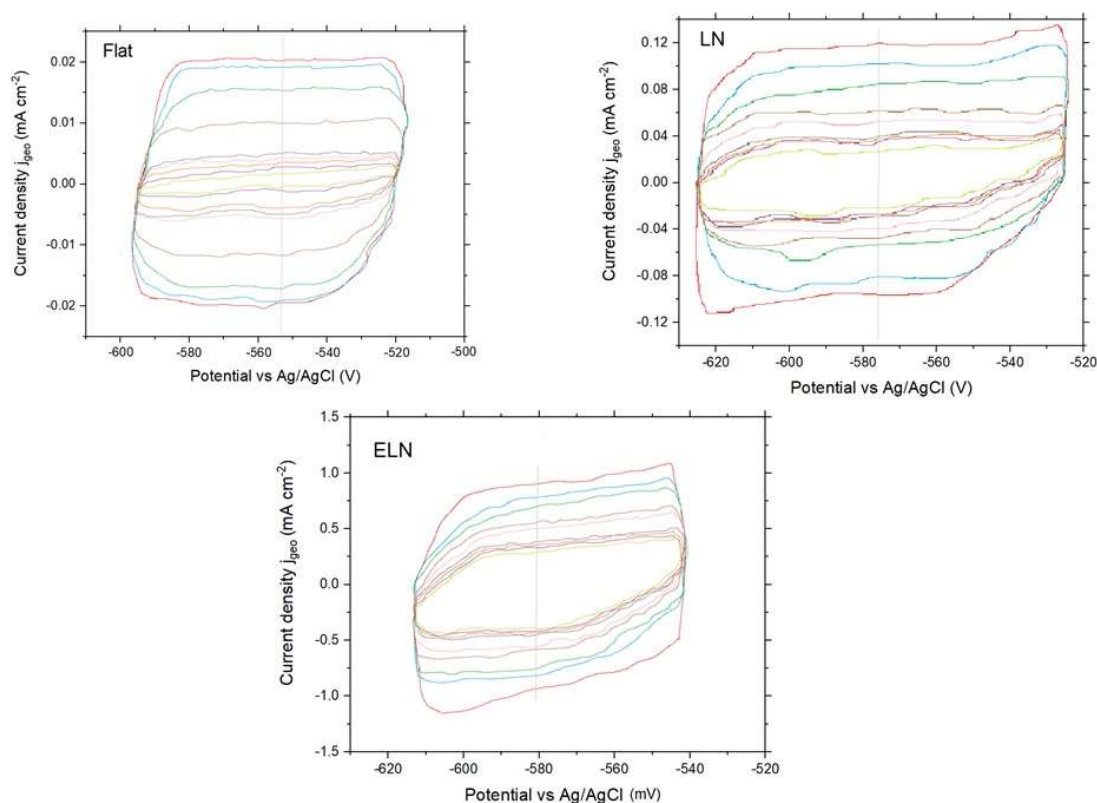
Επίσης, το υπερδυναμικό δύναται να επηρεάζεται από παράλληλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διαδικασία λόγω «ακαθαρσιών» στον “electrolyzer” όπου οδηγούν σε αλλαγή του μηχανισμού HER [124].

Επίσης, η ανομοιογένεια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία οφείλεται στη διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης καθώς και στην ακτινοβολήση του λέιζερ δημιουργεί τροποποίηση στη μορφολογία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, με συνέπεια την αλλαγή στην ενεργό ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου [55, 56, 101].

Τα παραπάνω είναι κοινά προβλήματα ενός πραγματικού ηλεκτρολυτικού συστήματος και μπορούν να λυθούν μερικώς με κάποιον κυκλοφορητή και διαχωριστή αερίων ή με ανάδευση του ηλεκτρολύτη. Επίσης, όπως παρουσιάστηκε και στην Εικόνα 3.9 (Κεφάλαιο 3^ο), η γρήγορη εναλλαγή πολικότητας είναι μια λύση των παραπάνω προβλημάτων.

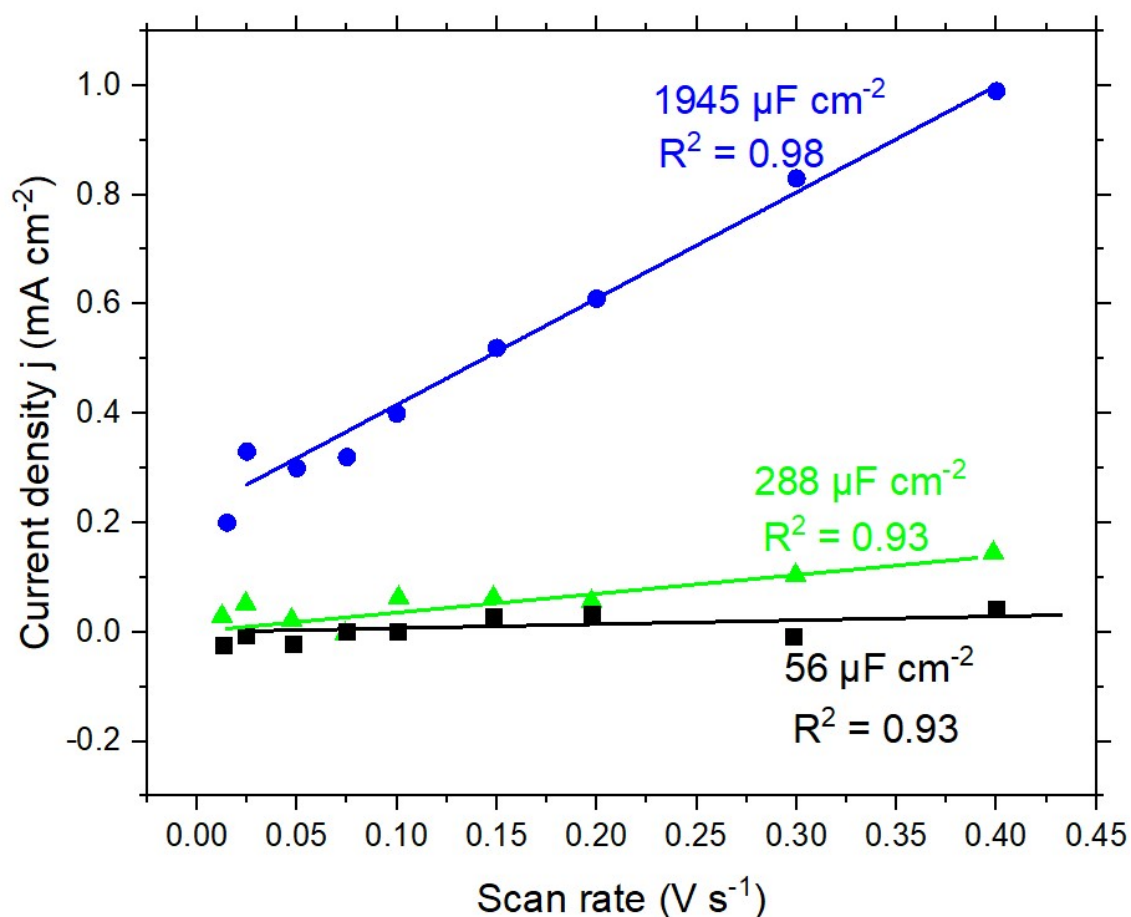
Έπειτα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την εκτίμηση της χωρητικότητας (C_{DL}) των ηλεκτροδίων και έγιναν υπολογισμοί για την εύρεση της ECSA καθώς και του προσδιορισμού της τραχύτητας (Roughness factor) της επιφάνειας του κάθε ηλεκτροδίου.

Για την εκτίμηση της C_{DL} χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας. Ελήφθησαν τιμές έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με το εκάστοτε δυναμικό, με ταχύτητες σάρωσης από 0.015 V s^{-1} έως 0.4 V s^{-1} , σε μη Φαραδικές περιοχές γύρω από το OCP ($\pm 50 \text{ mV}$) [101, 125, 126] και τα διαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6. CVs για τον προσδιορισμό της C_{DL} των ηλεκτροδίων: Flat, LN, ELN. Ταχύτητες σάρωσης: 0.015, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4 V s^{-1} .

Κατόπιν υπολογίστηκαν οι χωρητικότητες του εκάστοτε ηλεκτροδίου σχεδιάζοντας την μέση τιμή της μέγιστης ανοδικής και απόλυτης τιμής της καθοδικής πυκνότητας έντασης ρεύματος για κάθε ταχύτητα σάρωσης και μετρήθηκε η κλίση των ευθειών όπου είναι ο παράγοντας C_{DL} (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7. Καμπύλες πυκνότητας έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με ταχύτητα σάρωσης (0.015 V s⁻¹ – 0.4 V s⁻¹) για τον προσδιορισμό της C_{DL}.

Κρίνοντας από τις τιμές που μετρήθηκαν για την χωρητικότητα του εκάστοτε ηλεκτροδίου (Πίνακας 4.2) είναι εμφανή η αύξηση στην C_{DL} του ELN ηλεκτροδίου. Αυξήθηκε κατά ένα παράγοντα 6.75 σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο και κατά ένα παράγοντα 35 σε σχέση με το Flat ηλεκτρόδιο.

Πίνακας 4.2: Τιμές C_{DL} για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και Flat με τη μέθοδο κυκλικής βολταμετρίας σε ταχύτητες σάρωσης 0.015 V s⁻¹ έως 0.4 V s⁻¹.

Electrodes	C _{DL} values (μF cm ⁻²)
ELN	1945 ± 9
LN	288 ± 12
Flat	56 ± 5

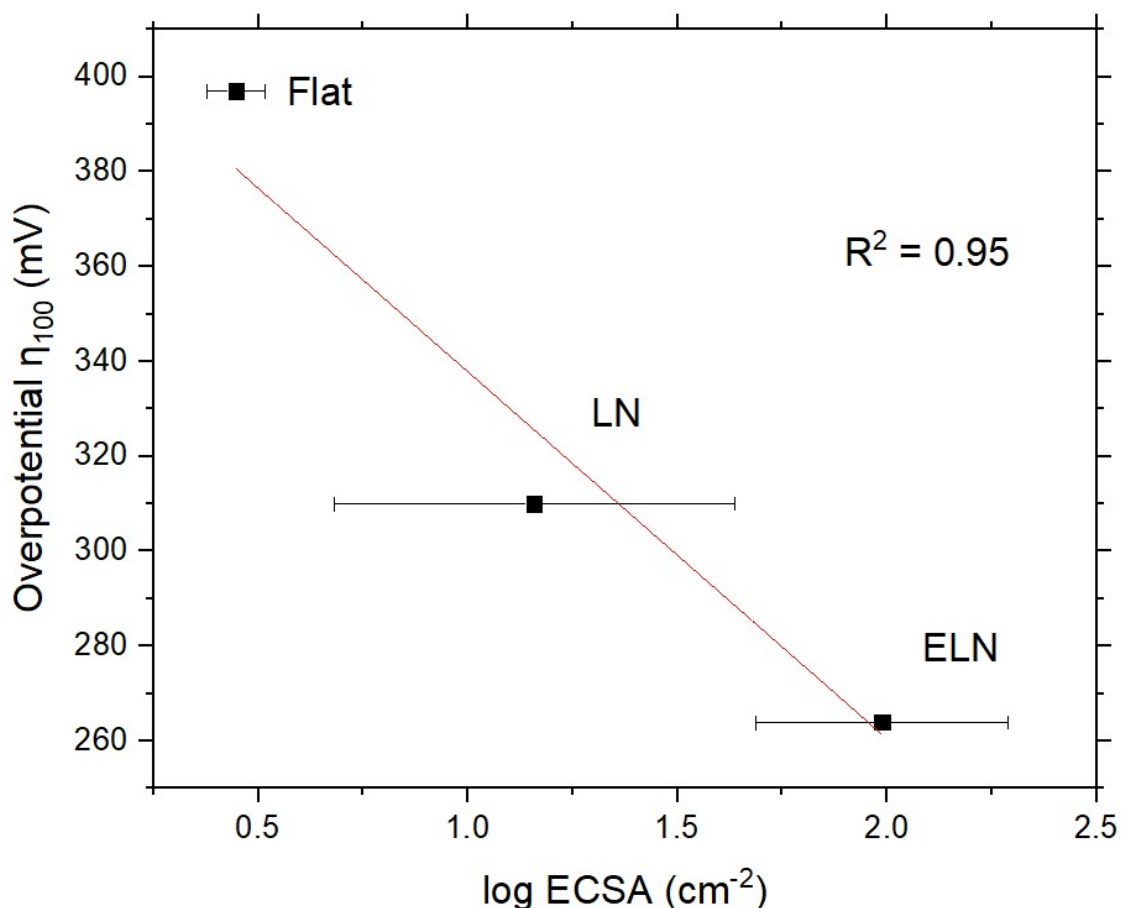
Για την εκτίμηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας, (Πίνακας 4.3), χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση $ECSA = \frac{CDL}{20}$, όπου ο συντελεστής 20 είναι η χωρητικότητα για ένα απόλυτα λείο ηλεκτρόδιο νικελίου ($20 \mu F cm^{-2}$) [95, 127].

Πίνακας 4.3. ECSA και R_f για τα ELN, LN, Flat ηλεκτρόδια

Electrodes	ECSA (cm^{-2})	Roughness factor (R_f)
ELN	97.3 ± 2	685.8 ± 14
LN	14.4 ± 3	88.8 ± 18
Flat	2.8 ± 1	13.4 ± 5
Perfectly smooth Ni electrode	1 ± 0.2	

Από τις τιμές του Πίνακα 4.3 γίνεται εμφανής η αύξηση της ECSA για το ELN σε σύγκριση με το LN και Flat ηλεκτρόδιο. Συνεπώς, η ηλεκτροεναπόθεση και η αλλαγή της μορφολογίας της επιφάνειας του LN ηλεκτροδίου σε δενδριτική, οδηγούν σε αύξηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας.

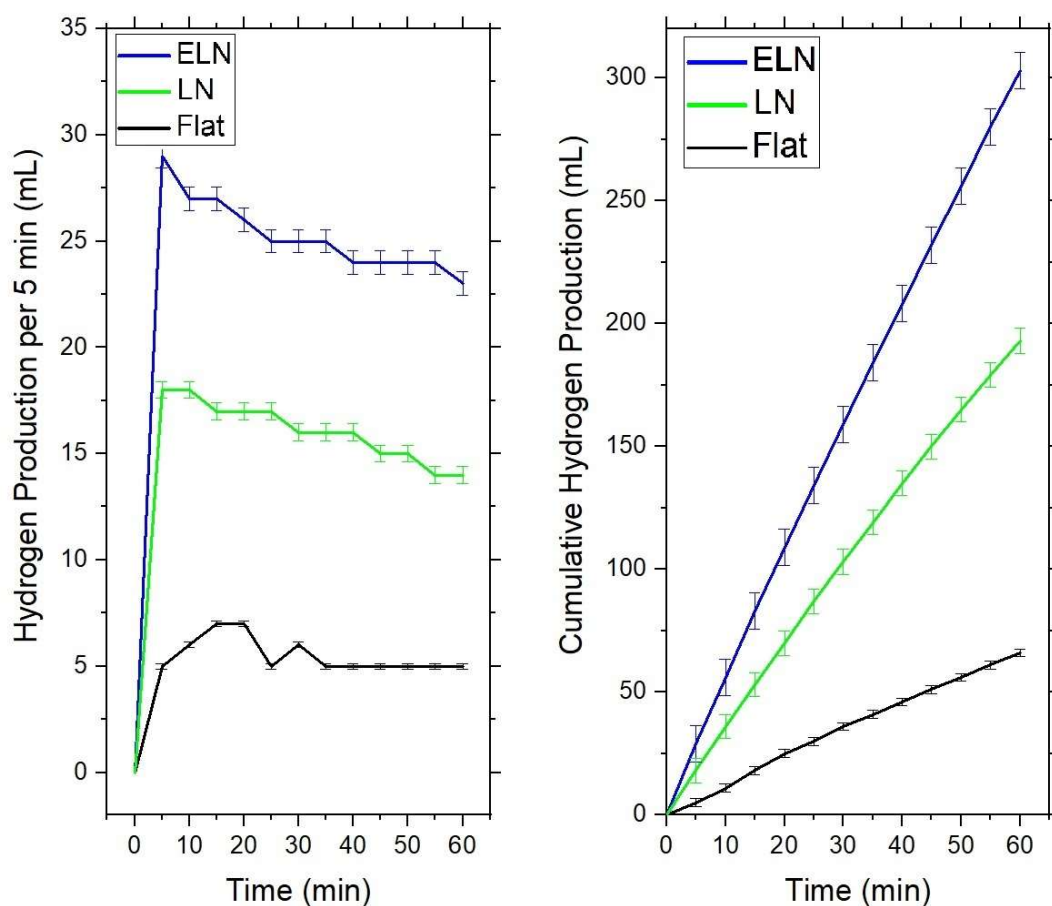
Επιπλέον, υπολογίστηκε ο συντελεστής τραχύτητα (R_f) για το κάθε ηλεκτρόδιο, με τη σχέση $R_f = ECSA / A_{geo}$ και σχεδιάστηκε το διάγραμμα $|j_{100}|$ σε συνάρτηση με την $\log ECSA$ (Εικόνα 4.8) για να φανεί εάν η αύξηση της κινητικότητας της HER οφείλεται κυρίως στην τραχύτητα και αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ELN ηλεκτροδίου. Από την ανάλογη συσχέτιση του $|j_{100}| - \log ECSA$, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της κινητικότητας της HER οφείλεται στην αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας [123].



Εικόνα 4.8. Υπερδυναμικό στα 100 mA cm⁻² |η|₁₀₀ vs log ECSA

4.5. Παραγωγή και μέτρηση ποσότητας αέριου υδρογόνου στα ELN, LN, Flat ηλεκτρόδια

Η μέτρηση της παραγόμενης ποσότητας αέριου υδρογόνου των ηλεκτροδίων ELN, LN, Flat πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη της Εικόνας 2.2. Ως κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια ELN, LN και Flat σε ίδιες γεωμετρικές διαστάσεις (0.8 cm²). Η άνοδος αποτελούταν από ένα λείο ηλεκτρόδιο νικελίου (ηλεκτρόδιο αναφοράς). Η διαδικασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε για όλα τα ηλεκτρόδια υπό σταθερή διαφορά δυναμικό 3 V και ο ηλεκτρολύτης ήταν 1 M KOH.



Εικόνα 4.9. Παραγωγή αέριου υδρογόνου ανά πέντε λεπτά και συγκεντρωτικά για μια ώρα λειτουργίας για τα ηλεκτρόδια ELN, LN, Flat.

Από την Εικόνα 4.9 παρατηρείται η αυξημένη παραγωγή του αέριο υδρογόνου κατά την χρήση του ELN ηλεκτροδίου. Η αύξηση της παραγωγής είναι 4.5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το Flat ηλεκτρόδιο (Πίνακας 4.4) και 1.6 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο (Πίνακας 4.4).

Πίνακας 4.4: Παραγωγή αέριου υδρογόνου για τα υπό μελέτη ηλεκτρόδια ανά πέντε λεπτά και συγκεντρωτικά για μια ώρα λειτουργίας, υπό σταθερή τάση 3 V.

Electrodes	Production per 5 min (mL)	Cumulative production 1h (mL)
ELN	23 – 29	303 ± 7.4
LN	14 - 18	193 ± 5
Flat	5 – 7	66 ± 1.6

Η αξιολογή περαιτέρω αύξηση που δημιουργεί η εναπόθεση των σωματιδίων νικελίου στο νανοδομημένο ηλεκτρόδιο οφείλεται στην δενδριτική μορφή του ELN ηλεκτροδίου, η οποία οδηγεί σε επιπλέον αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του νανοδομημένου ηλεκτροδίου. Επίσης, επιτυγχάνεται καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στο δίκτυο που δημιουργείται από τα εναποτιθέμενα σωματίδια (Πίνακας 4.3).

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.3 υπάρχει μια αισθητή αύξηση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ELN ηλεκτροδίου (97.3) σε σχέση με το Flat ηλεκτρόδιο (2.8). Παρόλο την εντυπωσιακή αύξηση της ECSA του ELN ηλεκτροδίου, η αύξηση στην παραγωγή του αέριου υδρογόνου ήταν κατά ένα παράγοντα 4.5. Αυτή η αισθητή απόκλιση στην παραγωγή του αέριου υδρογόνου και στην ECSA, μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο “bubble effect” όπου μέσω των «φυσαλίδων» δημιουργεί εμπόδια στην διέλευση του ηλεκτρολύτη επάνω στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και είναι ιδιαίτερα αισθητό σε υψηλά ρεύματα [55].

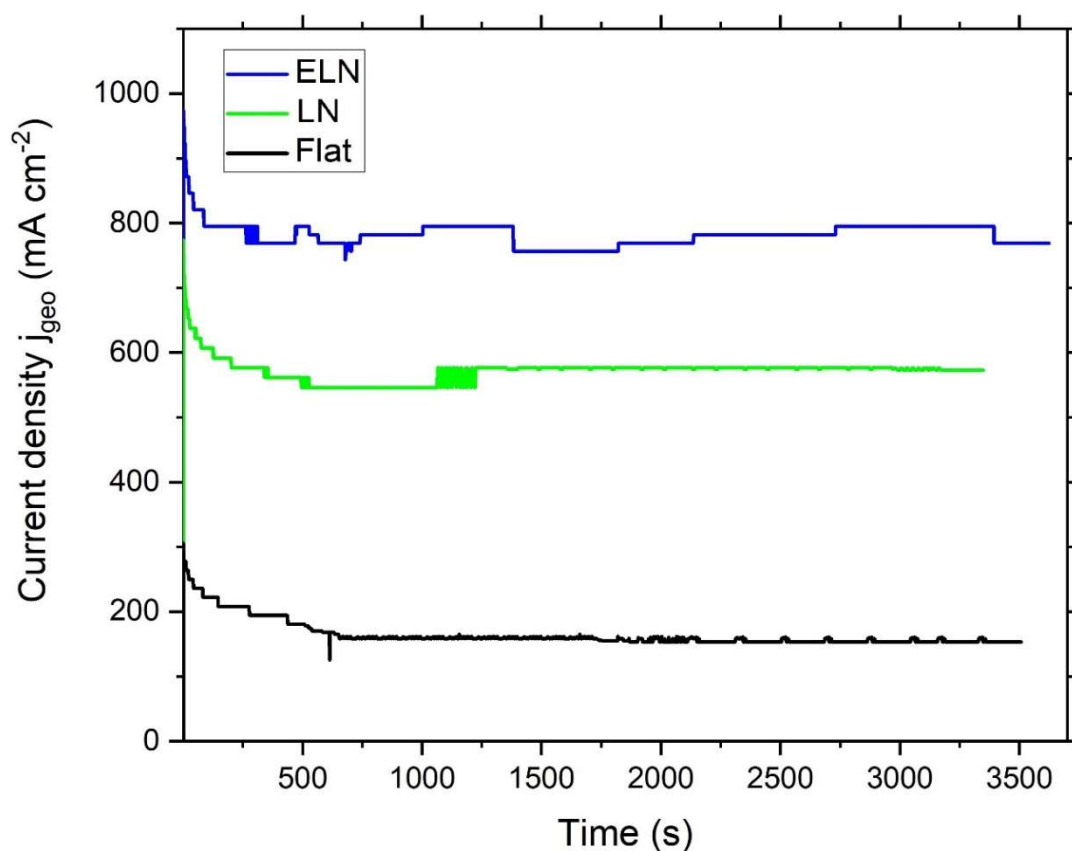
Επίσης, οι ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά την ακτινοβολήση του ηλεκτροδίου ή κατά την ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων νικελίου, έχουν ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ασυνέχειες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι ασυνέχειες αυτές οδηγούν σε εγκλωβισμό και διασκορπισμό των ηλεκτρονίων εντός των ασυνεχειών, με αποτέλεσμα τη μείωση της αναμενόμενης αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου, καθώς και της μειωμένης έντασης ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση[79].

Επιπροσθέτως, η ανομοιογένεια των ηλεκτροεναποτιθέμενων σωματιδίων νικελίου, καθώς και τα δημιουργούμενα συσσωματώματα πιθανόν εμποδίζουν την ροή του ηλεκτρολύτη επάνω στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα την δημιουργία μικρότερης έντασης ρεύματος [111].

Παρόλο των παραπάνω εμποδίων η επιπλέον αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου σε σχέση με τα νανοδημεμένα ηλεκτρόδια (LN) είναι σημαντική και τα ELN ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε μια ηλεκτρολυτική διάταξη με σημαίνοντα βελτιωμένα αποτελέσματα.

Εν κατακλείδι, για να επιβεβαιωθεί η σταθερότητα την ηλεκτρολυτικής διαδικασίας και για να αποδοθεί η συσχέτιση του ηλεκτρικού ρεύματος κατά την

ηλεκτρόλυση με την παραγωγή του υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε η συσχέτιση της πυκνότητας έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (Εικόνα 4.10).

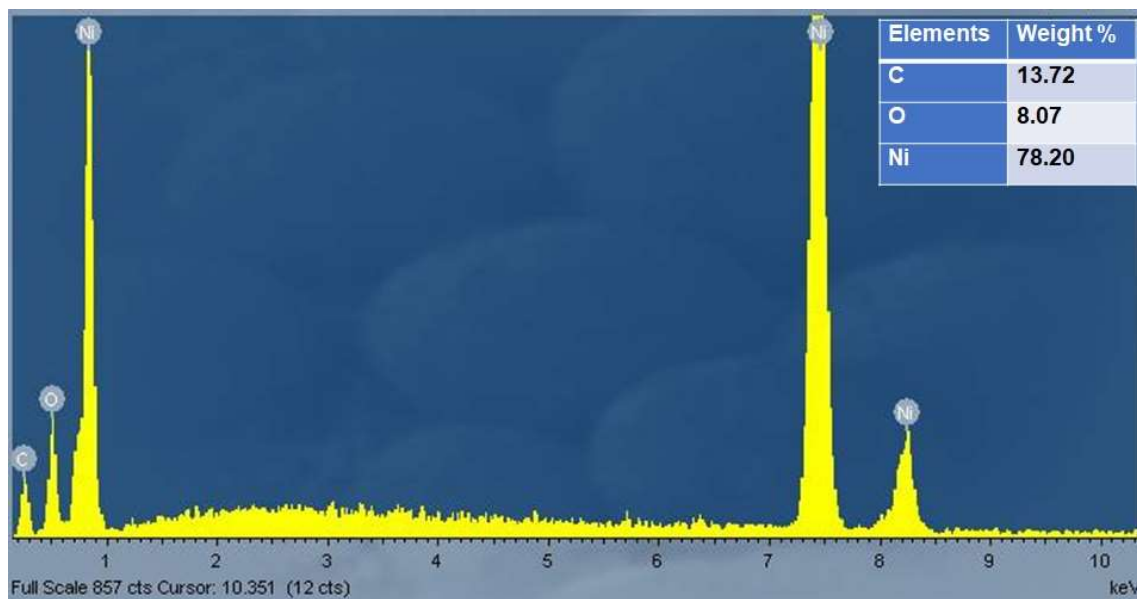


Εικόνα 4.10. Πυκνότητα έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία υπό σταθερή τάση 3V.

Από την Εικόνα 4.10 παρατηρείται ότι η πυκνότητα έντασης ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση είναι μεγαλύτερη για το ELN ηλεκτρόδιο και σταθερή κατά την έλευση του χρόνου. Αποτέλεσμα που συνάδει με τις ηλεκτροχημικές και ηλεκτρολυτικές μετρήσεις.

Μετά το πέρας όλων των μετρήσεων, που διαρκέσανε αρκετές εβδομάδες και με αρκετές ώρες ηλεκτρόλυσης του κάθε ηλεκτροδίου, ελήφθη EDX ανάλυση (Εικόνα 4.11) του ELN ηλεκτροδίου για να φανεί η σταθερότητα της δομής. Συγκρίνοντας την χημική ανάλυση από την Εικόνα 4.1, όπου ήταν η EDX ανάλυση του ELN προτού ξεκινήσουν οι μετρήσεις, και την χημική ανάλυση από την Εικόνα 4.11, παρατηρείται μια μεγάλη σταθερότητα στη ποσόστωση των χημικών στοιχείων. Στην Εικόνα 4.11 παρατηρείται μια αύξηση του οξυγόνου, πιθανόν λόγω της περαιτέρω έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα και στην δημιουργία NiO/ NiOOH ενώσεων στο ηλεκτρόδιο. Η

μείωση του νικελίου είναι πολύ μικρή, γεγονός που ενισχύει την σταθερότητα του ELN ηλεκτροδίου.



Εικόνα 4.11. Ανάλυση EDX για το ELN ηλεκτρόδιο μετά το πέρας των μετρήσεων.

Με τη συγκεκριμένη «δύο βημάτων» δημιουργία ηλεκτροδίων επετεύχθη η κατασκευή ηλεκτροδίων (ELN) με βελτιωμένα υπερδυναμικά και ιδιαίτερα υψηλές τιμές C_{DL} , ως επακόλουθο της δενδριτικής μορφολογίας του ELN ηλεκτροδίου. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα των πειραμάτων οδηγεί στα εξής δυο συμπεράσματα. Πρώτον, η νανοδόμηση των επιφανειών προσδίδει ιδιαίτερη προσρόφηση σωματιδίων που οδηγεί στο δεύτερο συμπέρασμα, ότι η χρήση διαφορετικών επιστρώσεων ενδέχεται να βελτιώσει επιπλέον την παραγωγή υδρογόνου αλλά και τις ηλεκτροχημικές τιμές του ηλεκτροδίου.

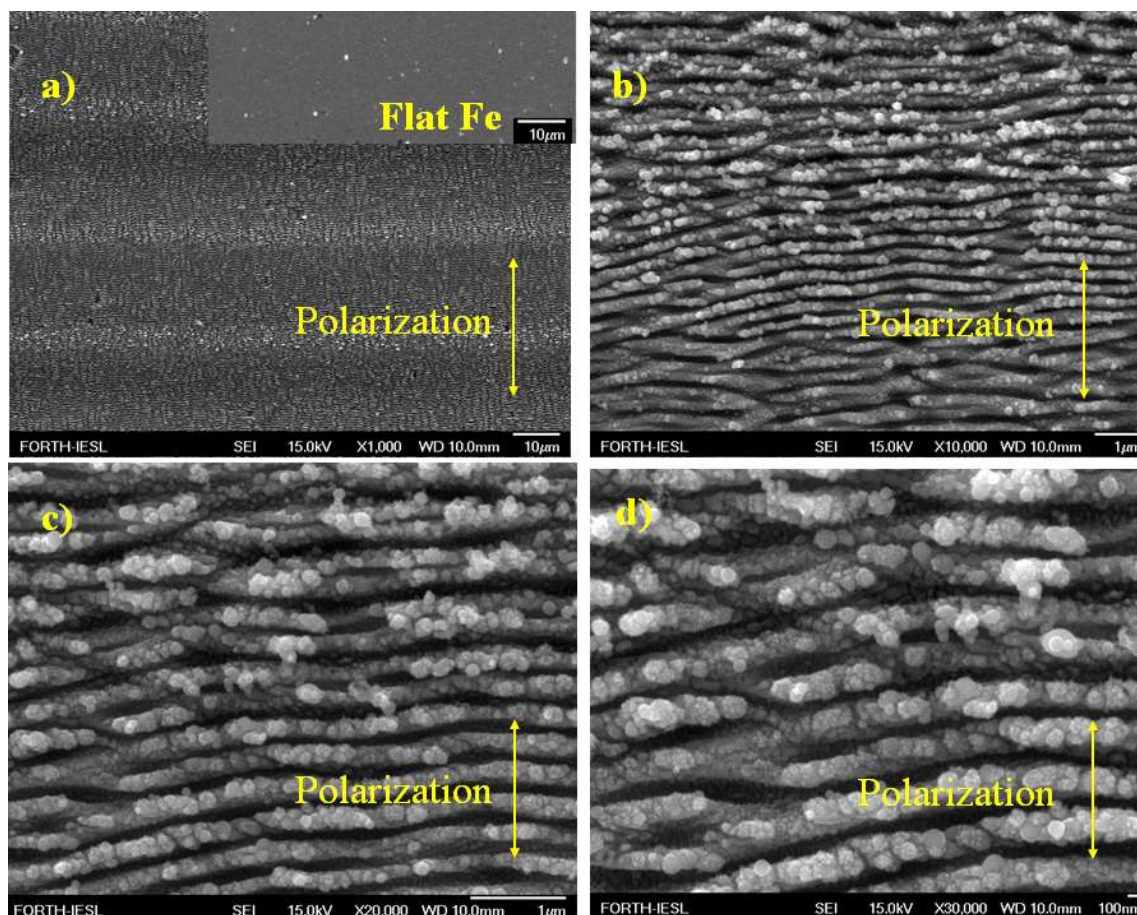
5.1. Νανοδόμηση σιδήρου

Στη παρούσα διατριβή και μελέτη, εκτός από την χρήση του νικελίου ως υποστρώματος για τη δημιουργία “ripples” και νανοδομών, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα και το μέταλλο του σιδήρου (Fe 99%). Παρόλο που ο σίδηρος είναι λιγότερο ανθεκτικός σε αλκαλικά διαλύματα, σε σχέση με το νικέλιο, έχει ιδιαίτερα υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [42], λόγος που οδήγησε στην πραγματοποίηση πειραμάτων νανοδόμησης με ακτινοβολία λέιζερ. Ο στόχος ήταν να μελετηθεί η τυχόν αύξηση παραγωγής αέριου υδρογόνου ενός νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου, σε σχέση με ένα λείο ηλεκτρόδιο σιδήρου. Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός, ότι σε μελλοντικές μελέτες δύναται να χρησιμοποιηθούν νανοδομημένα ηλεκτρόδια νικελίου και σιδήρου για τη δημιουργία μιας μπαταρίας Ni-Fe, λόγω των ιδιαίτερα αποδοτικών ηλεκτροχημικών τιμών που θα παρατεθούν παρακάτω.

Για την ακτινοβολήση του υποστρώματος του σιδήρου με λέιζερ εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν και στο νικέλιο, καθώς οι ανακλαστικότητες των δυο υλικών είναι παραπλήσιες. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα λέιζερ για την νανοδόμηση του υποστρώματος (Εικόνα 3.1, 3.2). Για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η διάταξη και το κελί της Εικόνας 2.3 με διαφορά ότι το “working electrode” ήταν το “nanostructure Fe” καθώς και το μη νανοδομημένο (Flat Fe). Τέλος, για τη μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου και των ηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη της Εικόνας 2.2.

5.2. Οπτική ανάλυση νανοδομημένου σιδήρου

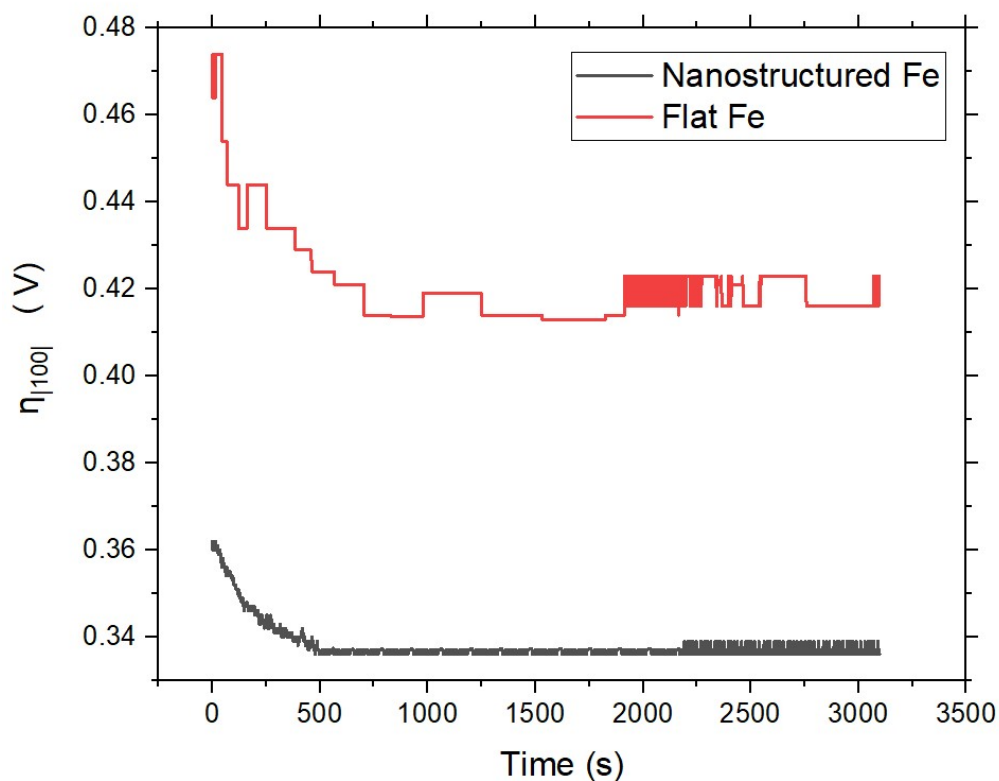
Από την οπτική ανάλυση των εικόνων SEM (Εικόνα 5.1) παρατηρείται ότι στην επιφάνεια τα ripples εμφανίζουν μια περιοδικότητα $\lambda = 553 \pm 6\text{nm}$. Η μορφολογία των “ripples” είναι όμοια με αυτή του νικελίου με τη διαφορά ότι τα δημιουργούμενα “protrusions” είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος από του νικελίου. Ενδεχομένως, το μεγαλύτερο μέγεθος των “protrusions” να μην συντελεί στην αύξηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας όσο του νικελίου, εξ ου και η μικρότερη παραγωγή υδρογόνου που θα παρουσιαστεί.



Εικόνα 5.1. Εικόνες SEM του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, Inset του μη νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου.

5.3. Ηλεκτροχημική μέτρηση υπερδυναμικού $|\eta_{100}|$

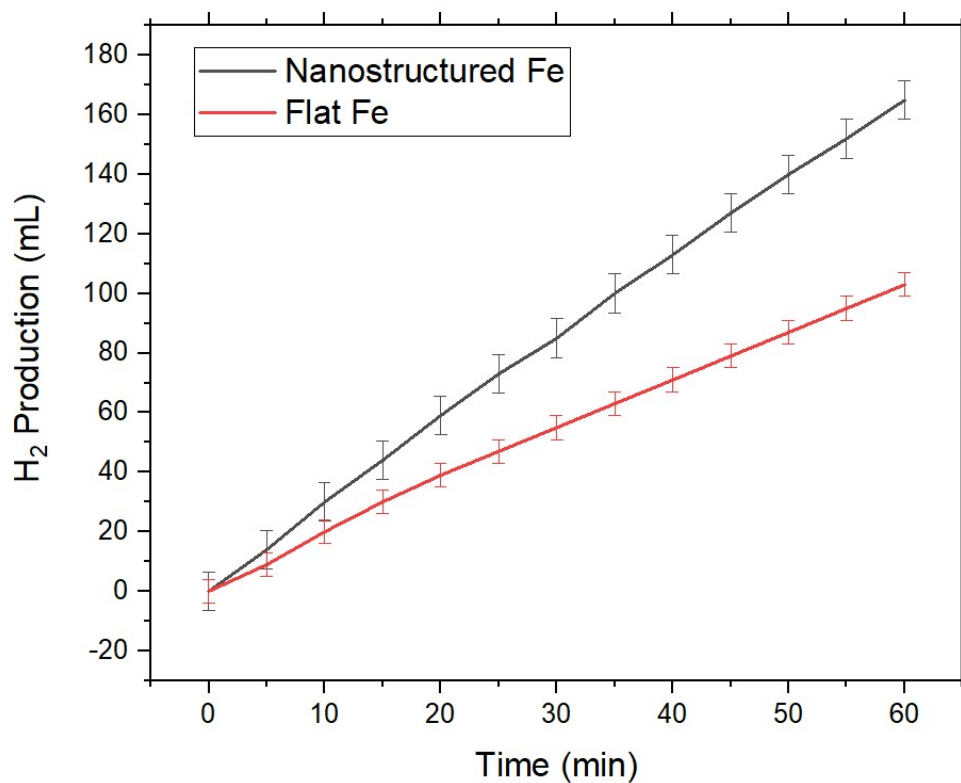
Παρατηρήθηκε ότι σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm^{-2} κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, η νανοδομημένη επιφάνεια σιδήρου (nanostructured Fe) εμφανίζει $|\eta_{100}| = 0.36 \text{ V}$ και το Flat electrode εμφανίζει $|\eta_{100}| = 0.42 \text{ V}$, μετά από 1 ώρα χρήσης σε αλκαλικό διάλυμα 1M KOH (Εικόνα 5.2). Το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου εμφανίζει μια μείωση του υπερδυναμικού του κατά 1.2 φορές σε αυτή την πυκνότητα έντασης ρεύματος, η οποία προσομοιάζει πραγματικούς “electrolyzers”. Παρόλο την αισθητή μείωση του υπερδυναμικού του νανοδομημένου σιδήρου, τα ηλεκτρόδια νικελίου που παραχθήκανε και παρουσιάστηκαν στα κεφάλαια 3 και 4, εμφανίζουν χαμηλότερα υπερδυναμικά. Πολύ πιθανόν όμως με κάποια εναπόθεση στοιχείων ή ενώσεων και τα νανοδομημένα ηλεκτρόδια σιδήρου να εμφανίσουν χαμηλότερα υπερδυναμικά.



Εικόνα 5.2. Υπερδυναμικά σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm⁻² για το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου και για το επίπεδο (Flat) ηλεκτρόδιο σιδήρου.

5.4. Μέτρηση παραγόμενου υδρογόνου και ηλεκτρικής σταθερότητας των ηλεκτροδίων νανοδομημένου Fe και Flat Fe

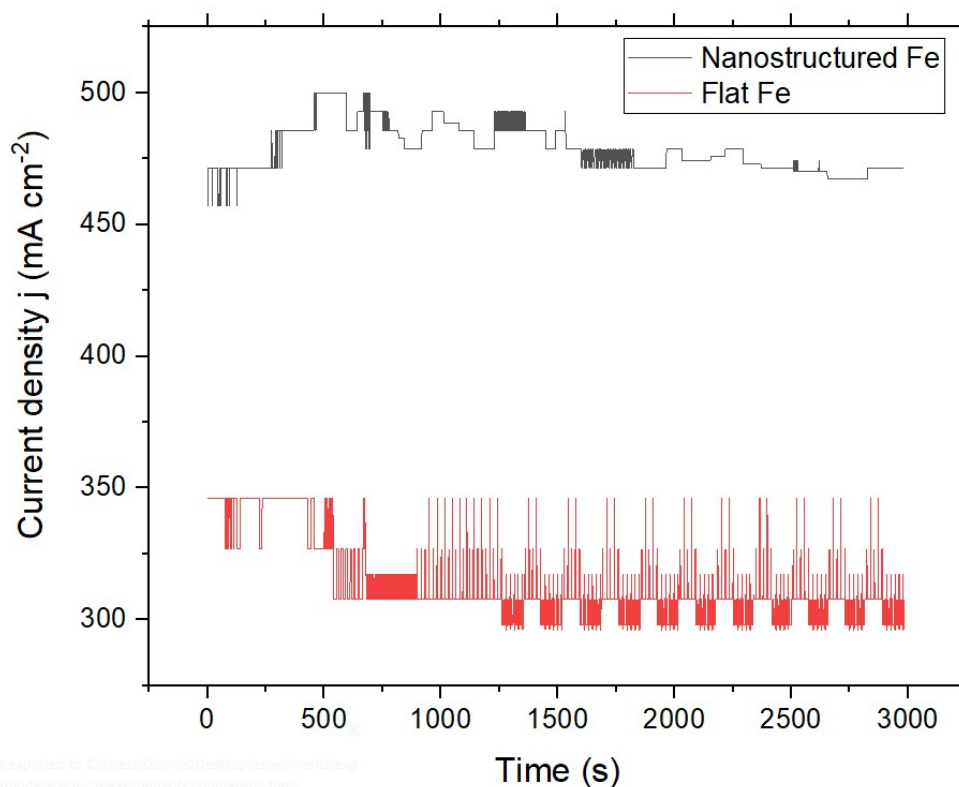
Κατόπιν μετρήθηκε η παραγωγή του αέριου υδρογόνου με τα ηλεκτρόδια “nanostructured Fe” και “Flat Fe”, υπό σταθερή ηλεκτρική τάση 3 V και στην Εικόνα 5.3 και Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Παρατηρείται ότι η παραγωγή υδρογόνου του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σιδήρου είναι 1.6 φορές μεγαλύτερη από το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου.



Εικόνα 5.3. Συνολική παραγωγή υδρογόνου από τα ηλεκτρόδια: νανοδομημένο Fe, μη νανοδομημένο Fe, για 1 ώρα ηλεκτρόλυσης σε διάλυμα 1M KOH.

Πίνακας 5.1. Παραγωγή αέριου υδρογόνου με τη χρήση των νανοδομημένων ηλεκτροδίων σιδήρου (nanostructured Fe) και τον μη νανοδομημένων ηλεκτροδίων σιδήρου (Flat Fe).

Electrodes	Production per 5 min (mL)	Cumulative production 1h (mL)
Nanostructured Fe	14 - 16	165 ± 6
Flat Fe	8 - 10	103 ± 4



Εικόνα 5.4. Μέτρηση πυκνότητας έντασης ηλεκτρικού ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία για σταθερή ηλεκτρική τάση 3 V.

Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η πυκνότητα έντασης ρεύματος των δυο ηλεκτροδίων κατά την ηλεκτρόλυση σε σταθερή ηλεκτρική τάση 3 V. Παρατηρείται μια αύξηση της τάξεως της 1.5 φορές του νανοδομημένου ηλεκτροδίου σε σχέση με το μη νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου, που είναι κοντά στην αύξηση (1.6) του παραγόμενου υδρογόνου που παρατηρήθηκε στην Εικόνα 5.3 και Πίνακα 5.1.

Συγκρίνοντας τις τιμές του παραγόμενου υδρογόνου με την αντίστοιχη αύξηση του νανοδομημένου νικελίου (3.7 φορές), γίνεται αντιληπτό ότι εκτός από την ενεργό ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, σημαίνονται ρόλο στην παραγωγή του υδρογόνου διαδραματίζουν και τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Συνεπώς, ενώ ο σίδηρος έχει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, στην αλκαλική ηλεκτρόλυση παράγει μικρότερη ποσότητα υδρογόνου και εμφανίζει μικρότερες πυκνότητες έντασης ρεύματος (Εικόνα 5.4), σε σχέση με το νικέλιο (Εικόνα 4.10). Μέσω, αυτών των συγκρίσεων η παρούσα διατριβή και μελέτη οδηγήθηκε κυρίως στην χρήση νικελίου ως υπόστρωμα για την αλκαλική ηλεκτρόλυση.

Κεφάλαιο 6°

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάστηκαν δυο καινοτόμες και αποδοτικές μεθόδους παραγωγής ηλεκτροδίων για αλκαλική ηλεκτρόλυση. Προσδοκάτε πως μέσω αυτών των δυο πρωτότυπων μεθόδων θα συμβάλλουν στην ομαλή μετάβαση της «πράσινης ενέργειας». Ταυτόχρονα, στην παρούσα διατριβή κατασκευάστηκε μια πρωτότυπη ηλεκτρολυτική διάταξη για την μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου βασισμένη σε ήδη υπάρχοντες φυσικοχημικούς νόμους. Επετεύχθη μια πρωτότυπη σύνδεση της σταθερότητας της παραγωγής του υδρογόνου, κατά την ηλεκτρόλυση, με το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα.

Επιπρόσθετα, επετεύχθη μια σημαντική αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας μέσω της χρήσης βραχύχρονων παλμών λέιζερ για τη δημιουργία νανοδομών σε επιφάνειες ηλεκτροδίων. Γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου. Αξίζει να τονιστεί πως με τη χρήση λέιζερ δύναται να επιτευχθούν πιο εκλεπτυσμένες και περιοδικές δομές σε σχέση με συγκεκριμένες τεχνικές εναπόθεσης. Επίσης, λόγω της γρήγορης μεταφοράς ενέργειας στο υπόστρωμα που ακτινοβολείται, η ακτινοβολούμενη επιφάνεια επηρεάζεται ελάχιστα από φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας χωρίς να δημιουργούνται παράπλευρες ζημιές στο υπόστρωμα.

Εν συνεχεία, όπως διαπιστώθηκε μέσω της παρούσας διδακτορικής διατριβής τα νανοδομημένα ηλεκτρόδια έχουν καλύτερη προσρόφηση σε υλικά προς εναπόθεση με αποτέλεσμα να δημιουργείται ακόμα μεγαλύτερη ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια (97.3 φορές για το ELN ηλεκτρόδιο) με υψηλότερη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου (4.5 φορές στο ELN ηλεκτρόδιο). Η αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου ενδεχομένως να καταδειχτεί μελλοντικά πως είναι μεγαλύτερη με τη δημιουργία διαφορετικού σχήματος νανοδομών επάνω στο υπόστρωμα που να επιτρέπουν ακόμα καλύτερη διέλευση του ηλεκτρολύτη και να αυξάνουν την αγωγιμότητα του υποστρώματος.

Ο Πίνακας 6.1 εμπεριέχει τις τιμές της παραγωγής υδρογόνου των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη. Αρχικά, παρατηρείται ότι η νανοδόμηση των επιφανειών αυξάνει την παραγωγή του υδρογόνου είτε αυτή πραγματοποιείται σε νικέλιο, είτε σε σίδηρο. Λόγω των εγγενών χαρακτηριστικών των μετάλλων η αύξηση

στο νικέλιο καταδεικνύεται 3.7 φορές μεγαλύτερη (σε σχέση με ένα λείο ηλεκτρόδιο νικελίου) ενώ του σιδήρου 1.6 φορά μεγαλύτερη (σε σχέση με ένα λείο ηλεκτρόδιο σιδήρου). Το ELN ηλεκτρόδιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου (4.5 φορές σε σχέση με ένα λείο ηλεκτρόδιο νικελίου) λόγω της νέας δενδριτικής μορφολογίας που επιτεύχθηκε μετά την ηλεκτροεναπόθεση. Η εισήγαγε μια 3d μορφή στο ηλεκτρόδιο που επιτρέπει την καλύτερη διέλευση του ηλεκτρολύτη

Πίνακας 6.1. Συγκεντρωτικός πίνακας παραγωγής υδρογόνου και υπερδυναμικών ($\eta_{|100|}$).

Ηλεκτρόδια	Παραγωγή υδρογόνου για 1h (mL)	Υπερδυναμικό $\eta_{ 100 }$ (mV)
ELN	303 ± 7.4	264 ± 0.003
LN	241 ± 6	310 ± 0.005
Flat Ni	66 ± 1.6	397 ± 0.007
Nanostructured Fe	165 ± 6	360 ± 0.009
Flat Fe	103 ± 4	420 ± 0.004

Τα υπερδυναμικά των ηλεκτροδίων ακολουθούν την πορεία αύξησης της παραγωγής του υδρογόνου καθώς το μικρότερο υπερδυναμικό εμφανίζεται στο ELN, μετά στο LN, κατόπιν στο νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σιδήρου, μετά στο λείο ηλεκτρόδιο νικελίου και τέλος στο λείο ηλεκτρόδιο σιδήρου. Σύμφωνα με τη σύγκριση των υπερδυναμικών γίνεται αντιληπτό ότι η νανοδόμηση των μετάλλων βελτιώνει την HER, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου. Επίσης, τα εγγενή χαρακτηριστικά του μετάλλου διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή υδρογόνου.

Παρόλο που τα ηλεκτρόδια τα οποία παρήχθησαν ήταν για εργαστηριακή χρήση, η μέγιστη δυνατή αύξηση παραγωγής υδρογόνου που επιτεύχθηκε (κατά 4.5 φορές) είναι αξιόλογη και μπορεί να βρει άμεση εφαρμογή κυρίως σε μικρής κλίμακας διατάξεις. Το ELN ηλεκτρόδιο παρουσιάζει τιμές υπερδυναμικού όμοιες με το Raney – Ni 10.1% PMR. Τα ηλεκτρόδια των Raney-Ni θεωρούνται κορυφαία του είδους τους, όμως για την κατασκευή τους απαιτείται πολύ χρόνος και υψηλό κόστος, και για την

παραγωγή τους χρειάζεται πλήθος διαδικασιών και μεθόδων. Εν αντιθέσει, για τη σύνθεση του LN ηλεκτροδίου απαιτείται μόνο η ακτινοβολήση του λέιζερ. Για το ELN ηλεκτρόδιο απαιτείται και η εναπόθεση των σωματιδίων νικελίου. Συνεπώς, η μέθοδος που εισήχθη στην παρούσα μελέτη μειώνει το χρόνο και τη πολυπλοκότητα της διαδικασίας για τη παραγωγή ηλεκτροδίων προς χρήση τους στην HER.

Επιπρόσθετα, λόγω της μικρής γεωμετρικής επιφάνειας των LN και ELN ηλεκτροδίων, παρέχεται πλέον η δυνατότητα να μικρύνει το μέγεθος του ηλεκτρολυτικού κελιού (η καρδιά του συστήματος) που συνεπάγεται μικρότερο βάρος και όγκο, ευκολία στη μεταφορά και μεγάλη προσαρμοστικότητα, οφέλη που μπορούν να εφαρμοστούν σε μικρές συσκευές όπως drones ή συσκευές που απαιτούν μικρές χωρικές διατάξεις.

Για μεγάλης κλίμακας διατάξεις απαιτούνται ισχυρότερα λέιζερ με τη δυνατότητα να νανοδομούν μεγαλύτερες επιφάνειες ηλεκτροδίων, γεγονός που θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου με μικρότερο κόστος και σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Ταυτόχρονα, η αυξημένη απόδοση παραγωγής υδρογόνου θα επιφέρει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη που συντελεί στην μετάβαση της πράσινης ενεργειακής ανάπτυξης. Επίσης, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης δύναται να συνδυαστεί με «καθαρές» ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με παραγωγή μηδενικών ρύπων. Θεωρείτε ότι ηλεκτρόδια όπως το ELN ή αντίστοιχα ηλεκτρόδια, στο εγγύς μέλλον θα χρησιμοποιούνται ευρέως, καθώς το κόστος κατασκευής τους είναι χαμηλό, το υλικό του υποστρώματος (νικέλιο) άφθονο και μη σημαντικά καταστρεπτέο κατά την ηλεκτρόλυση.

Όπως προαναφέρθηκε στον πρόλογο, οι στόχοι που τέθηκαν στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ήταν:

- i. Η ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου παραγωγής ηλεκτροδίων για την κατασκευή ανθεκτικών ηλεκτροδίων σε αλκαλικά διαλύματα με μια σχετικά απλή διαδικασία,
- ii. Η δημιουργία νανοδομών με τη χρήση βραχύχρονων παλμών λέιζερ επάνω στο υπόστρωμα του ηλεκτροδίου Ni και Fe για αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του,

- iii. Η επιπρόσθετη αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας των νανοδομημένων επιφανειών με ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων Ni,
- iv. Η αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου στα νανοδομημένα ηλεκτρόδια,
- v. Η δημιουργία μιας διάταξης για την μέτρηση του παραγόμενου υδρογόνου, η οποία θα δύναται να υπόκειται σε αλλαγές ανάλογα με το μέγεθος των ηλεκτροδίων.

Οι παραπάνω στόχοι θεωρείται ότι στέφθηκαν με επιτυχία,

- i. Τα ηλεκτρόδια που παράχθηκαν διατηρούν τη μορφή τους και τα ίδια ηλεκτροχημικά δεδομένα μετά από μήνες χρήσης τους. Επίσης, έγιναν δοκιμές των νανοδομημένων ηλεκτροδίων σε θερμοκρασίες ανόπτησης και μετά επαχρησιμοποίηθηκαν στην ηλεκτρολυτική διαδικασία δίνοντας τα ίδια ηλεκτροχημικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η χρήση βραχύχρονου παλμού λέιζερ για δημιουργία ηλεκτροδίων προς χρήση σε HER, είναι λιγότερη σύνθετη διαδικασία από τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και αναφέρθηκαν στον πρόλογο.
- ii. Όπως αποδείχθηκε στα κεφάλαια 3 και 5 της παρούσας διατριβής τα ακτινοβολημένα-νανοδομημένα ηλεκτρόδια του νικελίου και του σιδήρου αυξάνουν την ενεργό ηλεκτροκαταλυτική τους επιφάνεια σε σχέση με τα αντίστοιχα λεία ηλεκτρόδια (3.7 και 1.6 φορές αντίστοιχα).
- iii. Όπως αποδείχθηκε στο κεφάλαιο 4 το ELN ηλεκτρόδιο αυξάνει επιπλέον την ενεργό ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου ($ECSA = 97 \text{ cm}^{-2}$).
- iv. Τα νανοδομημένα ηλεκτρόδια εμφανίζουν ενισχυμένη απόδοση παραγωγής υδρογόνου, όπως παρουσιάστηκε σε όλα τα κεφάλαια και στον Πίνακα 6.1.
- v. Η διάταξη, με τα πλεονεκτήματα που παρέχει, παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2 και δύναται να αλλάζει για την χρήση του εκάστοτε ηλεκτροδίου.

Εν κατακλείδι, στην συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάστηκαν δυο μέθοδοι κατασκευής αποδοτικών ηλεκτροδίων ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Όλα τα παραχθέντα ηλεκτρόδια αυξάνουν την απόδοση της HER και σίγουρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ομαλή μετάβαση στη πράσινη ενέργεια, καθώς συνδυάζουν μικρό μέγεθος, μεγάλη απόδοση και χαμηλό κόστος.

Μελλοντικές μελέτες

Όπως προαναφέρθηκε οι βραχύχρονοι παλμοί λέιζερ δύνανται να δημιουργήσουν περίπλοκες και περίτεχνες αρχιτεκτονικές δομές, οι οποίες θα επιτρέπουν την καλύτερη διέλευση του ηλεκτρολύτη και θα παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου. Προς αυτή την κατεύθυνση η δημιουργία δομών όπως ακίδων, “nanowires”, “nanocubes”, “spikes” στην επιφάνεια του υποστρώματος προσδοκάτε ότι θα αυξήσει την παραγωγή υδρογόνου.

Στο τέταρτο Κεφάλαιο, παρουσιάστηκε και είναι άξιο αναφοράς το γεγονός της ιδιαίτερα αυξημένης C_{DL} ($1945 \mu F cm^{-2}$) που εμφάνισαν τα Electrodeposited-Laser-Nanostructured (ELN) ηλεκτρόδια, τα οποία κάλλιστα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αποθήκη ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς εμφανίζουν χαρακτηριστικά πυκνωτή (supercapacitor). Παράλληλα, οι αυξημένες C_{DL} τιμές των νανοδομημένων ηλεκτροδίων νικελίου και σιδήρου οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια μπορούν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν στην δημιουργία μια νέας μπαταρίας νικελίου–σιδήρου, η οποία μπορεί να διερευνηθεί σε μελλοντική μελέτη.

Επίσης, από την οπτική ανάλυση που διεξήχθη για το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο (Κεφάλαιο 3^ο), διαπιστώθηκε ότι με τη κατάλληλη ανάλυση του προφίλ αρκετών εικόνων SEM, υπό πολλές οπτικές γωνίες, παρέχεται η δυνατότητα στον ερευνητή να υπολογίσει το πάχος ή το ύψος των δομών χωρίς τη χρήση Atomic force microscopy (AFM). Παρόμοια ανάλυση δεν έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα και θα μπορούσε να οδηγήσει σε έναν καινούριο τρόπο μελέτης ηλεκτροδίων, ειδικά σε περιπτώσεις όπου είναι δύσκολο να βρεθεί το κατώτατο κατώφλι του μετάλλου για υπολογισμό του ύψους των δομών.

Βιβλιογραφία

1. Midilli A, Ay M, Dincer I, Rosen M. Hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renew Sustain Energy*, Volume 9, Issue 255, (2005).
2. Hirscher M. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; (2009).
3. World Electricity Generation, BP, January 2022, Visited March 2022 <https://www.worldenergydata.org/world-electricity-generation/>
4. J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 29, Pages 15072-15086, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
5. Teichmann D, Arlt W, Wasersche P. Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy. *International Journal Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 118, (2012).
6. Noor, M.M. & Wandel, Andrew & Yusaf, T.F., The development of mild combustion open burner experimental setup. *International Conference on Mechanical Engineering Research 2013* Volume: 2nd (2013).
7. Zhang B, Wu Y. Recent advances in improving performances of the lightweight complex hydrides Li-Mg-N-H system. *Prog Nat Sci: Mater Int*, Volume 27, Issue 21, (2017).
8. De Jongh PE, Adelhelm P. Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals. *Chem Sus Chem*, Volume 3 Issue 1332, (2010).
9. United Nations, Framework Convention on Climate Change (COP21) Paris Agreement, (2016).
10. PCC. 2014 Fifth Assessment Report of the IPCC. Geneva, Switzerland: IPCC
11. United Nations. 2016 World population projected to reach 9.7 billion by 2050. Department of Economic and Social Affairs
12. World Energy Scenarios. Composing energy futures to 2050. London, UK: World Energy Council, (2013).

13. Götz M, Lefebvre J, Mörs F, McDaniel Koch A, Graf F, Bajohr S, Reimert R, Kolb T. Renewable power-to-gas: a technological and economic review. *Renewable Energy* Volume 85, Pages 1371–1390, (2016).
14. Renewables. 2016 REN21. 2016 Global Status Report. 2016 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
15. J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 29, Pages 15072-15086, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
16. Ren J, Musyoka NM, Langmi HW, Mathe M, Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *Int Journal Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 289, (2017).
17. Prabhukhot PR, Wagh MM, Gangal AC. A review on solid state hydrogen storage material. *AdvEnergy Power*, Volume 4(2), Issue 11, (2016).
18. Iordache I, Schitea D, Gheorghe AV, Iordache M. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. *Int J Hydrogen Energy*, (2014).
19. European Commission. Hydrogen energy and fuel cells: a vision of our future. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities; (2003).
20. Chalk SG, Miller JF. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. *J Power Sources* Volume 159, Issue 73, (2006).
21. Jorgensen SW. Hydrogen storage tanks for vehicles: recent progress and current status. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, Volume 15, Issue 39, (2011).
22. Georgina Jeerh, Mengfei Zhang, Shanwen Tao Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications *J. Mater. Chem. A*, Volume 9, Pages 727-752, (2021),
DOI: [10.1039/D0TA08810B](https://doi.org/10.1039/D0TA08810B)
23. Goldman Sachs investment research, EQUITY RESEARCH September 22, (2020).
24. Brandon N. P. and Kurban Z. Clean energy and the hydrogen economy *Phil. Trans. R. Soc. A*. 3752016040020160400, (2017),

<http://doi.org/10.1098/rsta.2016.0400>

25. Dodds PE, Staffell I, Hawkes AD, Li F, Grunewald P, McDowall W, Ekins P. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review. *Int. J. Hydrogen Energy* Volume 40, Pages 2065–2083, (2015).
26. Dodds PE et al. 2014, The role of hydrogen and fuel cells in providing affordable, secure low-carbon heat. London, UK: H2FC SUPERGEN
27. Brandon NP et al. UK research needs in grid scale energy storage technologies, (2016).
28. Henry Cavendish: hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world John B. West *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology* Volume 307, Issue 1, L1-L6, (2014).
29. Press, Roman J.; Santhanam, K. S. V.; Miri, Massoud J.; Bailey, Alla V.; Takacs, Gerald A. *Introduction to hydrogen Technology*. John Wiley & Sons. page. 249, (2008).
30. HFCIT Hydrogen Production: Natural Gas Reforming". U.S. Department of Energy. 2008-12-15.
31. Strik, David P. B. T. B.; Hamelers (Bert), H. V. M.; Snel, Jan F. H.; Buisman, Cees J. N. "Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell". *International Journal of Energy Research*. Volume 32, Issue 9, (2008), [doi:10.1002/er.1397](https://doi.org/10.1002/er.1397)
32. Timmers, Ruud Electricity generation by living plants in a plant microbial fuel cell (PhD Thesis), (2012).
33. Hemschemeier, Anja; Melis, Anastasios; Happe, Thomas "Analytical approaches to photobiological hydrogen production in unicellular green algae". *Photosynthesis Research*, Volume 102, Issue 2–3, (2009), [doi:10.1007/s11120-009-9415-5](https://doi.org/10.1007/s11120-009-9415-5)
34. Navarro, R.M.; Del Valle, F.; Villoria De La Mano, J.A.; Álvarez-Galván, M.C.; Fierro, J.L.G. "Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development". *Photocatalytic Technologies. Advances in Chemical Engineering*, Volume 36, Pages. 111–43, (2009), [doi:10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9).

35. Kreuter W, Hofmann H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int J Hydrogen Energy*, Volume 23, Issue 661, (1998).
36. Lu PWT. Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte. *J Appl Electrochem*, Volume 9, Issue 269, (1979).
37. Spacil HS, Tedmon CS. Electrochemical Dissociation of water vapor in solid oxide electrolyte cells. I. Thermodynamics and cell characteristics. *J Electrochem Soc*, Volume 116, Issue 1618, (1969).
38. Abe, J.O.; Popoola, A.P.I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O.M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 15072–15086, (2019).
39. Baykara, S.Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 10605–10614, (2018).
40. *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Christopher M.A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett, New York, (1993).
41. Santos, D.M.F.; Sequeira, C.A.C.; Figueiredo, J.L. Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. *Quim. Nova*, Volume 36, Pages 1176–1193, (2013).
42. Zeng, K.; Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, Volume 36, Pages 307–326, (2010).
43. Rashid, M.M.; Al Mesfer, M.K.; Naseem, H.; Danish, M. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol*, Volume 4, Pages 2249–8958, (2015).
44. Barbir, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy*, Volume 78, Pages 661–669, (2005).
45. Li, D.; Motz, A.R.; Bae, C.; Fujimoto, C.; Yang, G.; Zhang, F.; Ayers, K.E.; Kim, Y.S. Durability of anion exchange membrane water electrolyzers. *Energy Environ. Sci.* (2021).
46. David, M.; Ocampo-Martínez, C.; Sánchez-Peña, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J. Energy Storage*, Volume 23, Pages 392–403, (2019).

47. Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 42, Pages 30470–30492, (2017).
48. Feng, Q.; Yuan, X.Z.; Liu, G.; Wei, B.; Zhang, Z.; Li, H.; Wang, H. A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources*, Volume 366, Pages 33–55, (2017).
49. Santos, Ana L., Maria-João Cebola, and Diogo M.F. Santos. "Towards the Hydrogen Economy—A Review of the Parameters That Influence the Efficiency of Alkaline Water Electrolyzers" *Energies* Volume 14, Issue 11: Pages 3193, (2021), <https://doi.org/10.3390/en14113193>
50. Harrison, K.; Remick, R.; Hoskin, A.; Martin, G. "Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries", (2010).
51. Pletcher, D.; Li, X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 36, Pages 15089–15104, (2011).
52. W.; Wei, X., Choi, D.; Lu, X.; Yang, G.; Sun, C. Chapter 1—Electrochemical cells for medium-and large-scale energy storage: Fundamentals. In *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, 1st ed., Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T.M., Eds., Woodhead Publishing Series in Energy: Cambridge, UK, Pages 3–28, (2014).
53. Carmo, M.; Stolten, D. Energy storage using hydrogen produced from excess renewable electricity: Power to hydrogen. In *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies. Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation*, 1st ed.; Miranda, P.E., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, Pages 165–199, (2018).
54. Zouhri, K.; Lee, S.Y. Evaluation and optimization of the alkaline water electrolysis ohmic polarization: Exergy study. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 41, Pages 7253–7263, (2016).
55. J. Eigeldinger, H. Vogt, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte, *Electrochimica Acta.*, Volume 45, Issue 27, Pages 4449-4456, ISSN 0013-4686, (2000), [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00513-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00513-2)

56. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 3, Pages 2147-2156, ISSN 0360-3199, (2012),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.155>
57. Gerhard F. Swiegers, Richard N. L. Terrett, George Tsekouras, Takuya Tsuzuki, Ronald J. Pace, Robert Stranger, The prospects of developing a highly energy-efficient water electrolyser by eliminating or mitigating bubble effects, *Sustainable Energy Fuels*, Volume 5, Pages 1280-1310, (2021).
58. Hille, B. *Ionic Channels of Excitable Membranes* (3rd ed.). Sunderland, MA: Sinauer. Page 3181, (1992).
59. Wang Hainan, Laurent Pilon, Physical Interpretation of Cyclic Voltammetry for Measuring Electric Double Layer Capacitances, *Electrochimica Acta*, Volume 64, Pages 130-139, (2012).
60. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; (2001).
61. Zinola, C.F.; Martins, M.E.; Tejera, E.P.; Neves, N.P. *Electrocatalysis: Fundamentals and Applications*. *Int. J. Electrochem.* (2012).
62. Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.J.; Wang, Z.L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*, Volume 37, Pages 136–157, (2017).
63. Wang, X.; Zheng, Y., Sheng, W.; Xu, Z., Jaroniec, M., Qiao, S.Z. Strategies for design of electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions. *Mater. Today*, Volume 36, Pages 125–138, (2020).
64. Xie, J., Qi, J., Lei, F.; Xie, Y. Modulation of electronic structures in two-dimensional electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, Volume 56, Pages 11910–11930, (2020).
65. Voiry, D., Yamaguchi, H., Li, J.; Silva, R., Alves, D., Fujita, T., Chen, M.; Asefa, T., Shenoy, V., Eda, G., et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nat. Mater.*, Volume 12, Pages 850–855, (2013).

66. You, B.; Tang, M.; Tsai, C.; Abild-Pedersen, F.; Zheng, X.; Li, H. Enhancing electrocatalytic water splitting by strain engineering. *Adv. Mater.*, Volume 31, Issue 1807001, (2019).
67. Khorshidi, A.; Violet, J.; Hashemi, J.; Peterson, A. How strain can break the scaling relations of catalysis. *Nat. Catal.*, Volume 1, Pages 263–268, (2018).
68. Wang, Y.; Li, X.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Rao, D.; Zhong, C.; Zhang, J.; Han, X.; Hu, W.; Zhang, Y.; et al. Lattice-Strain Engineering of Homogeneous Ni_{0.5}Se_{0.5} Core-Shell Nanostructure as a Highly Efficient and Robust Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Adv. Mater.*, Volume 32, Issue 2000231, (2020).
69. Schnur, S.; Groß, A. Strain and coordination effects in the adsorption properties of early transition metals: A density-functional theory study. *Phys. Rev. B* Volume 81, Issue 033402, (2010).
70. Xu, K.; Cheng, H.; Lv, H.; Wang, J.; Liu, L.; Liu, S.; Wu, X.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. Controllable Surface Reorganization Engineering on Cobalt Phosphide Nanowire Arrays for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.*, Volume 30, Issue 1703322, (2018).
71. Li, Z.; Feng, Y.; Liang, Y.L.; Cheng, C.Q.; Dong, C.K.; Liu, H.; Du, X.W. Stable Rhodium (IV) Oxide for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.*, Volume 32, Issue 1908521, (2020).
72. Anantharaj, S.; Sugime, H.; Noda, S. Surface amorphized nickel hydroxy sulfide for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Chem. Eng. J.*, Volume 408, Issue 127275, (2021).
73. Zhao, X.; Zhang, Z.; Cao, X.; Hu, J.; Wu, X.; Ng, A.; Lu, G.P.; Chen, Z. Elucidating the sources of activity and stability of FeP electrocatalyst for hydrogen evolution reactions in acidic and alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.*, Volume 260, Issue 118156, (2020).
74. Chen, Z.; Duan, X.; Wei, W.; Wang, S.; Ni, B.J. Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, Volume 7, Pages 14971–15005, (2019).
75. Ferriday T.B, Middleton P.H, Kolbe M.L., Review of the Hydrogen Evolution Reaction, A basic approach. *Energies*, Volume 14, Issue 8535, (2021), doi.org/10.3390/en14248535

76. Grigoriev, S.A., et al., High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 3, Pages 2721-2728, (2011).
77. S., K.S., D.Y. J., and Y.J. S., Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal*, Volume 52, Issue, Pages 1916-1925, (2006).
78. Fraggelakis, F., Stratakis, E., Loukakos, P. A. Control of periodic surface structure on silicon by combined temporal and polarization shaping of femtosecond laser pulses. *Applied Surface Science*. Volume 444, Pages 154-160, (2018).
79. Corrosion Cell Kit, Visited March 2022, <http://qrins.com/tt/site/cck.htm>
80. Bonse, et al. Applications of laser-induced periodic surface structures (LIPSS). *SPIE Proceedings*, Volume 10092, Page 9, (2017).
81. A.V. Dostovalov, V.P. Korolkov, V.S. Terentyev, K.A. Okotrub, F.N. Dultsev and S.A. Babin. Study of the formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Cr, Ti, Ni and NiCr films under femtosecond irradiation. *Quantum Electron*, Volume 47, Issue 7, Page 631 (2017),
<https://doi.org/10.1070/QEL16379>
82. Barada K. Nayak, Mool C. Gupta, Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation, *Optics and Lasers in Engineering*, Volume 48, Issue 10, Pages 940-949, ISSN 0143-8166, (2010),
<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.04.010>
83. Y. Yang, J.J. Yang, C.Y. Liang, H.S. Wang, X.N. Zhu, D.F. Kuang, Y. Yang, Femtosecond laser induced surface structures on amorphous alloys, *Appl. Phys. A-mater. Sci. Process.*, Volume 92, Pages 635 - 642, (2008).
84. Visscher W., Barendrecht E., The anodic oxidation of nickel in alkaline solution. *Electrochim. Acta.*, Volume 25, Issue 5, Pages 651–655, (1980).
85. Špela Trafela, Janez Zavašnik, Sašo Šturm, Kristina Žužek Rožman, Formation of a Ni(OH)₂/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media, *Electrochimica Acta*, Volume 309, Pages 346-353, ISSN 0013-4686, (2019),
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.060>

86. Charles C., L McCrory, Suho J., Jonas C., Peters, Thomas F., Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, Volume 135, Issue 45, Pages 16977–16987, (2013),
<https://doi.org/10.1021/ja407115p>

87. K.I. Siwek, S. Eugénio, D.M.F. Santos, M.T. Silva, M.F. Montemor, 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 3, Pages 1701-1709, ISSN 0360-3199, (2019),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.070>.

88. Reza Karimi Shervedani, Ali Reza Madram, Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni₈₁P₁₆C₃ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 10, Pages 2468-2476, ISSN 0360-3199, (2008),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.065>

89. LD. Burke, T.A.M. Twomey, Voltammetric behavior of Nickel in base with particular reference to thick oxide growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 162, Issues 1–2, Pages 101-119, ISSN 0022-0728, (1984),
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80158-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80158-8)

90. Shumilova N.A., Bagotzky V.S., Oxygen ionization on Nickel in alkaline Solutions, *Electrochim. Acta.*, Volume 13, Issue 3, Pages 285–293, (1968).

91. Hosseini, Mir ghasem & Momeni, M. & Faraji, Masoud, Highly Active Nickel Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanotube Electrodes for Methanol Electrooxidation. *Electroanalysis*, Volume 22, Issue 2620, Page 2625, (2010),
[10.1002/elan.200900620](https://doi.org/10.1002/elan.200900620)

92. J. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Page 255, (1995).

93. Guzmán R.S.S., Vilche J.R., Arvva A.J., Non-equilibrium effects in the nickel Hydroxide electrode., *J. Appl. Electrochem.*, Volume 9, Issue 2, Pages 183–189, (1979).
94. Jiao Du, Ruirui Yue, Fangfang Ren, Zhangquan Yao, Fengxing Jiang, Ping Yang, Yukou Du, Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 53, Pages 220-224, ISSN 0956-5663, (2014),
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.064>
95. S. Trasatti, O.A. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.*, Volume 63, Issue 5, Pages 711 - 734, (1991),
<http://dx.doi.org/10.1351/pac199163050711>.
96. C Hitz, A Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 500, Issues 1–2, Pages 213-222, ISSN 1572-6657, (2001),
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00317-X)
97. Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, Nickel nanocones as efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 21, Pages 14560-14565, (2017),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.120>.
98. Md Moniruzzaman Sk, Chee Yoon Yue, Kalyan Ghosh, Rajeeb Kumar Jena, Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, Volume 308, Pages 121-140, (2016),
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.056>
99. Li Wang, Xiaohong Wang, Xianping Xiao, Fugang Xu, Yujing Sun, Zhuang Li, Reduced graphene oxide/nickel cobaltite nanoflake composites for high specific capacitance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, Volume 111, Pages 937-945, (2013),
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.094>

- 100.K. Ellmer, J., Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Phys. D: Appl. Phys.*, Volume 34, Issue 21, Pages 3097–3108, (2001).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/21/301>
- 101.Symes, D., Taylor-Cox, C., Holyfield, L. et al., Feasibility of an oxygen-getter with nickel electrodes in alkaline electrolyzers. *Mater Renew Sustain Energy*, Volume 3, Issue 27, (2014).
<https://doi.org/10.1007/s40243-014-0027-4>
- 102.Zhanwen Wang, Lida Shen, Wei Jiang, Mingzhi Fan, Dachuan Liu, Jianfeng Zhao, Superhydrophobic nickel coatings fabricated by scanning electrodeposition on stainless steel formed by selective laser melting, *Surface and Coatings Technology*, Volume 377, Issue 124886, (2019),
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.015>.
- 103.Yucheng Wu, Zhaoyang Zhang, Kun Xu, Jinzhong Lu, Anbin Wang, Xueren Dai, Hao Zhu, A study on the formation conditions of amorphous nickel-phosphorus (Ni-P) alloy by laser-assisted electrodeposition. *Applied Surface Science*, Volume 535, Issue 147707, (2021),
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147707>.
- 104.Giovanna Rotella, Leonardo Orazi, Marco Alfano, Sebastiano Candamano, Iaroslav Gnilitzkyi, Innovative high-speed femtosecond laser nano-patterning for improved adhesive bonding of Ti6Al4V titanium alloy, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Volume 18, 2017, Pages 101-106,
<https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.10.003>
- 105.Xiaohui Zheng, Jun Tan, Qing Zhang, Meng Wang, Lingdong Meng, Effect of laser surface texturing depth on the adhesion of electroless plated nickel coating on alumina, *Surface and Coatings Technology*, Volume 311, Pages 151-156, (2017),
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.002>
- 106.Li, H., Costil, S., Liao, H.L. et al. Role of the laser surface preparation on the adhesion of Ni–5%Al coatings deposited using the PROTAL process. *J Therm Spray Tech* Volume 15, Pages 191–197 (2006),
<https://doi.org/10.1361/105996306X108011>

107. Sang Hyun Ahn, Seung Jun Hwang, Sung Jong Yoo, Insoo Choi, Hyoung-Juhn Kim, Jong Hyun Jang, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Taeho Lim, Soo-Kil Kim, Jae Jeong Kim, Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *J. Mater. Chem.*, Volume 22, Pages 15153-15159, (2012),
<https://doi.org/10.1039/C2JM31439H>
108. Liu Lin, Zemin Sun, Mengwei Yuan, Jinlu He, Run Long, Huifeng Li, Caiyun Nan, Genban Sun, Shulan Ma, Significant enhancement of the performance of hydrogen evolution reaction through shape-controlled synthesis of hierarchical dendrite-like platinum, *J. Mater. Chem. A*, Volume 6, Pages 8068-8077, (2018),
<https://doi.org/10.1039/C8TA00993G>
109. M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, B. Morel, D. Montinaro, F. Lefebvre-Joud, Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes, *Journal of Power Sources*, Volume 397, Pages 240-251, (2018),
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.097>
110. Michael Keane, Hui Fan, Minfang Han, Prabhakar Singh, Role of initial microstructure on nickel-YSZ cathode degradation in solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, Issue 33, Pages 18718-18726, (2014),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.057>.
111. Lee, D.S., Min, D.J. A Kinetics of Hydrogen Reduction of Nickel Oxide at Moderate Temperature. *Met. Mater. Int.* Volume 25, Pages 982–990, (2019),
<https://doi.org/10.1007/s12540-019-00261-y>
112. Alex R. Neale, Yang Jin, Jinglei Ouyang, Stephen Hughes, David Hesp, Vinod Dhanak, Geoff Dearden, Stuart Edwardson, Laurence J. Hardwick, Electrochemical performance of laser micro-structured nickel oxyhydroxide cathodes, *Journal of Power Sources*, Volume 271, Pages 42-47, (2014),
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.167>.
113. W.C. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes, *J Electrochem Soc*, Volume 157, Pages B1529-B1536, (2010),

<https://doi.org/10.1149/1.3483106>

114. Solmaz, R.; Döner, A.; Kardaş, G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.* Volume 10, Pages 1909–1911, (2008).
115. Solmaz, R.; Döner, A.; Kardaş, G. The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution. *Int. J. Hydrog. Energy*, Volume 34, Pages 2089–2094, (2009).
116. Ahn, S.H.; Park, H.-Y.; Choi, I.; Yoo, S.J.; Hwang, S.J.; Kim, H.-J.; Cho, E.; Yoon, C.W.; Park, H.; Son, H.; et al. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* Volume 38, Pages 13493–13501, (2013).
117. Yu, L.; Lei, T.; Nan, B.; Jiang, Y.; He, Y.; Liu, C.T. Characteristics of a sintered porous Ni–Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution. *Energy* Volume 97, Pages 498–505, (2016).
118. Wang, K.; Xia, M.; Xiao, T.; Lei, T.; Yan, W. Metallurgically prepared NiCu alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Mater. Chem. Phys.* Volume 186, Pages 61–66, (2017).
119. Chonglun Fan, D.L. Piron, P. Paradis, Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta*, Volume 39, Issue 18, Pages 2715–2722, (1994),
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00263-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00263-0).
120. Herraiz-Cardona, I.; Ortega, E.; Antón, J.G.; Pérez-Herranz, V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits. *Int. J. Hydrog. Energy* Volume 36, Pages 9428–9438, (2011).
121. Debabrata Chanda, Jaromír Hnát, Ana S. Dobrota, Igor A. Pašti, Martin Paidar and Karel Bouzek, The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of Nickel towards the hydrogen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* Volume 17, Pages 26864–26874, (2015).
[10.1039/C5CP04238K](https://doi.org/10.1039/C5CP04238K)

122. Thomas Rauscher, Christian Immanuel Müller, Andreas Gabler, Thomas Gimpel, Michael Köhring, Bernd Kieback, Wolfgang Schade, Lars Röntzsch, Femtosecond-laser structuring of Ni electrodes for highly active hydrogen evolution, *Electrochimica Acta*, Volume 247, Pages 1130-1139, (2017),
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.074>.
123. Andreas Gabler, Christian I. Müller, Thomas Rauscher, Michael Köhring, Bernd Kieback, Lars Röntzsch, Wolfgang Schade, Ultrashort pulse laser-structured nickel surfaces as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 16, Pages 10826-10833, (2017),
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.006>
124. B.E. Conway, Lijun Bai, Determination of adsorption of OPD H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 198, Issue 1, Pages 149-175, (1986),
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)90033-1).
125. McCrory CC, Jung S, Ferrer IM, Chatman SM, Peters JC, Jaramillo TF. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J Am Chem Soc*. Volume 8, Issue 137, Pages 4347-57, (2015),
[doi: 10.1021/ja510442p](https://doi.org/10.1021/ja510442p).
126. Li X., Liu P.F., Zhang Le, Zu M.Y., Yang Y.X., Yang H.G. Enhancing alkaline hydrogen evolution reaction activity through Ni–Mn₃O₄ nanocomposites *Chem. Commun.* Volume 52, Issue 69, Pages 10566–10569, (2016).
127. Elisa Navarro-Flores, Zhiwen Chong, Sasha Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 226, Issue 2, Pages 179-197, (2005),
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.029>

