



Πολυτεχνείο Κρήτης

Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης

Ανάπτυξη Νανοδομημένων Ηλεκτροδίων Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης του Νερού προς Παραγωγή Υδρογόνου

Διπλωματική εργασία του:

Σωτήριου Χρόνη

Επιβλέπων καθηγητής :

Μιχαήλ Κονσολάκης

**Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και
Διοίκησης**

Χανιά , Φεβρουάριος, 2024

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
1. Εισαγωγή.....	6
1.1 Υδρογόνο	6
1.2 Τρόποι παραγωγής υδρογόνου	6
1.2.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση	6
1.2.2 Αναμόρφωση με ατμό	7
1.2.3 Βιοϋδρογόνο	7
1.3 Χρήση του υδρογόνου	7
1.3.1 Αερόπλοια.....	7
1.3.2 Κυψέλες καυσίμου.....	7
1.3.3 Υδρογόνο και μεταφορικά μέσα.....	7
1.3.4 Διαστημική χρήση.....	8
2. Νανοδομημένα ηλεκτρόδια.....	9
2.1 Ταξινομήσεις νανοϋλικών	9
2.2 Προσεγγίσεις συνθέσεων νανοϋλικών	11
2.2.1 Προσεγγίσεις από πάνω προς τα κάτω	12
2.2.2 Προσεγγίσεις από κάτω προς τα πάνω	17
3. Ηλεκτροχημικό θεωρητικό μέρος.....	22
3.1 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου HER & OER	22
3.1.1 Ανάλυση ηλεκτρόλυσης και ενεργειών	22
3.1.2 Δυναμικά ηλεκτρόλυσης.....	23
3.1.3 Πρακτική τάση ηλεκτρόλυσης	24
3.2 Εξίσωση Tafel	24
3.2.1 Βασική έννοια παραμέτρου Tafel.....	24
3.2.2 Διαχωρισμός Αντίδρασης Έκλυσης υδρογόνου.....	25
3.2.3 Εξίσωση Butler-Volmer	26
3.3 Κυκλική βολταμετρία	27
3.3.1 Βασική έννοια κυκλικής βολταμετρίας.....	27
3.3.2 Βολταμογράμματα.....	27
3.3.3 Πληροφορίες από βολταμογράμματα.....	29

3.4 Συστήματα τριών ηλεκτροδίων και μεγέθη.....	29
3.4.1 Ανάλυση συστήματος τριών ηλεκτροδίων	29
3.4.2 Μεγέθη ηλεκτροδίων και επιδράσεις	30
3.5 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης(EIS).....	31
4. Πειραματικό μέρος	33
4.1 Σύνθεση υλικών	33
4.2 Ηλεκτροχημική μελέτη των προς ανάπτυξη ηλεκτροδίων	35
4.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα.....	39
Συμπεράσματα.....	42
Βιβλιογραφία	43

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Δομής της Ύλης & Φυσικής Λείζερ αλλά και στο εργαστήριο Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων.

Η υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την υποστήριξή του καθηγητή μου, Κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, στον οποίο εκφράζω ένα βαθύ ευχαριστώ για την βοήθεια του. Επίσης, ένα ευχαριστώ στην κ. Μαρία Λυκάκη, μεταδιδακτορική ερευνήτρια του εργαστηρίου Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων. Ένα μεγάλο ευχαριστώ, που δεν γινόταν να ξεχάσω, στον κ. Ιωάννη Ποιμενίδη, μεταδιδάκτορα του εργαστηρίου Δομής της Ύλης & Φυσικής Λείζερ, για την άριστη συνεργασία στα πλαίσια της εκπόνησης αυτής της εργασίας, τον χρόνο που διέθεσε, τις εξηγήσεις και την προθυμία του για βοήθεια.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Νικόλαο Χρόνη και Αλεξάνδρα Κιούση, για την υποστήριξή τους, το μεγαλύτερο στήριγμα για μένα και στους οποίους οφείλω όλη την διαδρομή των σπουδών μου, μέχρι σήμερα.

Περίληψη

Η σύγχρονη κατάσταση όσον αφορά την ενεργειακή κρίση με τις υψηλές τιμές στην ενέργεια, τις αυξανόμενες απαιτήσεις του πληθυσμού στο τομέα των καυσίμων, τη δυσχέρεια της αποθήκευσης και διαχείριση της ενέργειας όταν αυτή βρίσκεται σε περίσσεια, αποτελούν προβλήματα μείζονος σημασίας προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης. Προς την κατεύθυνση το υδρογόνο δύναται να αποτελέσει το ενεργειακό φορέα του μέλλοντος, καθώς αποτελεί ένα καθαρό καύσιμο το οποίο μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (πράσινο υδρογόνο), να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί όταν τα ενεργειακά αποθέματα άλλων καυσίμων είναι περιορισμένα. Μέχρι στιγμής το υδρογόνο στο μεγαλύτερο ποσοστό του παράγεται με την μέθοδο της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό, η οποία ωστόσο συνοδεύεται από έκλυση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Από την άλλη πλευρά η μέθοδος της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης αποτελεί μια καθαρή μορφή παραγωγής υδρογόνου, η οποία ωστόσο απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας. Επιπλέον, η χρήση ηλεκτροδίων βασισμένα κυρίως στα σπάνια και ακριβά ευγενή μέταλλα αποτελεί επιπλέον αποτρεπτικό παράγοντα προς την κατεύθυνση της πρακτικής εφαρμογής.

Με βάση τα παραπάνω, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι αρχικά να καταγράψει σε βιβλιογραφικό επίπεδο τις σύγχρονες τάσεις έρευνας στο τομέα της ανάπτυξης καινοτόμων νανοδομημένων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. Ειδικότερα, θα διερευνηθεί η επίδραση της σύστασης, της μεθόδου σύνθεσης και της προ κατεργασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες και στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων. Σε πειραματικό επίπεδο θα εστιάσουμε στην ανάπτυξη νανοδομημένων ηλεκτροδίων για χρήση αυτών σε διατάξει αλκαλικά διαλύματα με στόχο της βελτιστοποίηση της απόδοσης. Θα διερευνηθούν παράμετροι που αφορούν στη επίδραση της μεθόδου σύνθεσης, στη χρήση μονό- ή πολύ-μεταλλικών ηλεκτροδίων καθώς και της προ κατεργασίας στα δομικά-μορφολογικά χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση στην ηλεκτροχημική απόδοση της διεργασίας.

1. Εισαγωγή

1.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο το οποίο συμβολίζεται με το γράμμα (H), έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στιβάδα και είναι το ελαφρύτερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι ίσος με 1 δηλαδή με ένα πρωτόνιο στον πυρήνα, εκτός από τα ισότοπα του, αποτελώντας τον απλούστερο πυρήνα. Το υδρογόνο είναι μια λέξη που αποτελείται από δύο συνθετικά «ύδωρ» και «γεννώ» που έχουν να κάνουν με τη διαδικασία της καύσης του στοιχείου, αυτό που συμβαίνει όταν το υδρογόνο καίγεται είναι ότι ενώνεται με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και εκτός από θερμότητα δημιουργείται «γεννάται» και νερό [1].

Η χημεία του υδρογόνου είναι μοναδική, το υδρογόνο είναι ένα μη μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, παρά το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικά σπάνιο στη Γη ως μόριο[2]. Το μόριο του υδρογόνου συμβολίζεται με H_2 . Δύο άτομα H με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^1$ σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ τους προς παραγωγή μοριακού υδρογόνου[3]. Έτσι λοιπόν για να παραχθεί το υδρογόνο, εφόσον είναι αρκετά σπάνιο σαν μόριο, πρέπει να διαχωριστεί από τις διάφορες ενώσεις στις οποίες βρίσκεται. Αυτές οι ενώσεις είναι πάρα πολλές αφού το υδρογόνο φτιάχνει ενώσεις με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Με τις πιο χαρακτηριστικές ενώσεις να είναι το νερό και οι υδρογονάνθρακες, ενώ δεν λείπει και από τις οργανικές ενώσεις. Αναλυτικότερα λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, η επικρατέστερη μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό.

1.2 Τρόποι παραγωγής υδρογόνου

1.2.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Ένας “πράσιнос” τρόπος παραγωγής υδρογόνου είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού, δηλαδή με την παρουσία κάποιου ηλεκτρολύτη, και ο λόγος που χαρακτηρίζεται πράσινος είναι γιατί δεν παράγει επιβλαβή παραπροϊόντα, όπως το διοξείδιο του άνθρακα μεταξύ άλλων. Η ηλεκτρόλυση είναι η μέθοδος διάσπασης μιας ουσίας με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Αναλυτικότερα ένας θετικός και ένας αρνητικός πόλος, άνοδος και κάθοδος αντίστοιχα, βυθίζονται στην εκάστοτε ουσία προς σκοπό την διάλυση-διαχωρισμό της. Για την συγκεκριμένη περίπτωση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης ο διαχωρισμός ξεκινά στην κάθοδο όπου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το νερό παράγουν υδρογόνο και αρνητικά φορτισμένα ιόντα υδροξειδίου(OH^-). Έπειτα στην άνοδο τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα υδροξειδίου παράγουν οξυγόνο και νερό προσφέροντας τα ηλεκτρόνια πίσω στο κύκλωμα του συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Στην ουσία τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι το υδρογόνο και το οξυγόνο δύο ουσίες με μεγάλη ζήτηση και ποικίλες χρήσεις. Η ελάχιστη τάση ρεύματος που απαιτείται για την ισοθερμική ηλεκτρόλυση του νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή 25 °C και πίεση 1 bar, είναι τα 1.48V[4].

1.2.2 Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση με ατμό είναι μια μέθοδος παραγωγής υδρογόνου που βρίσκει χρήση σε βιομηχανική κλίμακα, για να υλοποιηθεί χρειάζεται κάποιος υδρογονάνθρακας με την παρουσία νερού σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Στη διαδικασία αυτή λαμβάνουν χώρα πολλές διαδοχικές αντιδράσεις έχοντας συνολικά ως τελικό προϊόν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία απαιτεί μεγάλα ποσά θερμότητας σε μορφή ατμού έτσι ώστε να οδηγήσει στη μικρότερη συγκέντρωση και άλλων ενώσεων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, αιθάλης και ποσότητες του αρχικού καυσίμου και ατμού που δεν αντέδρασαν. Τέλος τα κύρια αρνητικά αυτής της μεθόδου παραγωγής είναι ότι χρησιμοποιεί ορυκτά καύσιμα και ότι εκτός του υδρογόνου παράγει και διοξείδιο του άνθρακα ένα αέριο που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου[5].

1.2.3 Βιοϋδρογόνο

Επιπλέον μία μέθοδος παραγωγής υδρογόνου γίνεται μέσω ζύμωσης. Βιομάζα με την βοήθεια βακτηρίων που έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση της. Η οξείδωση της βιομάζας όταν λαμβάνει χώρα σε αερόβια περιβάλλοντα έχει ως προϊόν το νερό, σε αντίθεση όταν γίνεται σε αναερόβια περιβάλλοντα το υδρογόνο. Το είδος της βιομάζας ποικίλει και μπορεί ακόμα και να προέρχεται από οργανικά απόβλητα. Τέλος το βιοϋδρογόνο όπως αποκαλείται είναι πάντα λιγότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο για το λόγο του σχηματισμού και άλλων προϊόντων στη ζύμωση[6].

1.3 Χρήση του υδρογόνου

1.3.1 Αερόπλοια

Ιστορικά τον 18^ο αιώνα κατασκευάστηκε το πρώτο αερόστατο-μπαλόνι που ήταν πλήρως λειτουργικό και περιείχε υδρογόνο. Έπειτα τον 20^ο αιώνα τα αερόπλοια ήρθαν στο προσκήνιο με το γνωστό σε όλους μας όνομα Ζέπελιν, ένα είδος αερόπλοιου που πήρε το όνομα του από τον δημιουργό του[7].

1.3.2 Κυψέλες καυσίμου

Στη σύγχρονη εποχή, το υδρογόνο έχει διάφορες εφαρμογές, αλλά η αποδοχή του από το ευρύ κοινό είναι περιορισμένη, ενδεχομένως λόγω της ελάχιστης ενημέρωσης ή της χαμηλής εξοικείωσης που έχει προς αυτό η πλειοψηφία των πολιτών. Καθώς ο χρόνος περνά και οι τεχνολογίες εξελίσσονται, το υδρογόνο αναμένεται να γίνει όλο και πιο προσιτό, χάρη στη μείωση του κόστους και της τιμής του. Έτσι λοιπόν ακόμα μια χρήση του υδρογόνου, και από τις πιο υποσχόμενες μελλοντικά, είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου είναι μια συσκευή μετατροπής χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια. Η διάταξη αυτή παρομοιάζει αρκετά τις κυψέλες καυσίμου με τις κοινές μπαταρίες. Οι μπαταρίες αποθηκεύουν την ενέργεια και έπειτα τη διοχετεύουν στο χρήστη, χρειάζοντας διαρκώς επαναφόρτιση. Σε αντίθεση οι κυψέλες δεν εξαντλούνται, είναι μία συσκευή που μπορεί και συλλέγει κάποια από την ενέργεια που παράγεται στην αντίδραση της ένωσης του υδρογόνου και του οξυγόνου, ως παραπροϊόν της αντίδρασης αυτής είναι το νερό[8].

1.3.3 Υδρογόνο και μεταφορικά μέσα

Άλλη μια χρήση είναι η κατανάλωση του για την μετακίνηση οχημάτων. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Αρχικά το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης λόγω της μίξης και στη συνέχεια της συμπίεσης του μίγματος αέρα-υδρογόνου εντός του

θαλάμου καύσης. Οι κινητήρες αυτοί σαν τεχνολογία δεν διαφέρουν ιδιαίτερα με τους συμβατικούς που αυτή τη στιγμή χρησιμοποιούν ορυκτούς υδρογονάνθρακες ως καύσιμο τους. Κάτι που είναι σίγουρα πλεονέκτημα, εφόσον η γνώση όσον αφορά αυτού του είδους κινητήρες είναι αρκετά μεγάλη και ταυτόχρονα η χρήση τους αρκετά οικεία. Επιπροσθέτως με την ανάπτυξη των ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων ο δρόμος έχει ανοίξει για την είσοδο του υδρογόνου και σε τέτοιου είδους μεταφορικά οχήματα. Σύμφωνα με τα παρόντα δεδομένα, η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας είναι οι μπαταρίες, οι οποίες παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια στα οχήματα. Την θέση των μπαταριών μπορούν να πάρουν οι κυψέλες καυσίμου όπου πρέπει να τροφοδοτούνται με υδρογόνο, μέσω κάποιου συστήματος αποθήκευσης τοποθετημένο πάνω στο όχημα, αλλά και με οξυγόνο από την ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο η ανατροφοδότηση του οχήματος θα γίνεται αρκετά γρηγορότερα, σε σχέση με την επαναφόρτιση των μπαταριών. Τέλος εκτός από την αλλαγή της πηγής ενέργειας του οχήματος, το υπόλοιπο όχημα δεν διαφέρει πουθενά από ένα συμβατό ηλεκτρικό όχημα[9].

1.3.4 Διαστημική χρήση

Σε μεγαλύτερη κλίμακα, το υδρογόνο έχει χρησιμοποιηθεί από τον περασμένο αιώνα ως καύσιμο σε προωθητήρες πυραύλων για την αποστολή τους στο διάστημα. Η χρήση του ως καύσιμο πυραύλων συνεχίζεται μέχρι και σήμερα. Το υδρογόνο αποθηκεύεται στις δεξαμενές του πυραύλου, όπως και το οξυγόνο, υπό υψηλές πιέσεις σε υγρή μορφή. Έπειτα αναμιγνύονται κατάλληλα στους προωθητήρες, γίνεται η καύση και παρέχει κινητική ενέργεια στον πύραυλο. Επιπλέον με τα συγκεκριμένα καύσιμα, υδρογόνου και οξυγόνου, οι κυψέλες καυσίμου έχουν εφαρμοστεί στη διαστημική τεχνολογία με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την αποθήκευση του νερού που παράγουν καταναλώνοντας υδρογόνο και οξυγόνο από τις δεξαμενές. Αυτός ο σχεδιασμός στοχεύει στη μείωση του αρχικού βάρους του πυραύλου[10].

2. Νανοδομημένα ηλεκτρόδια

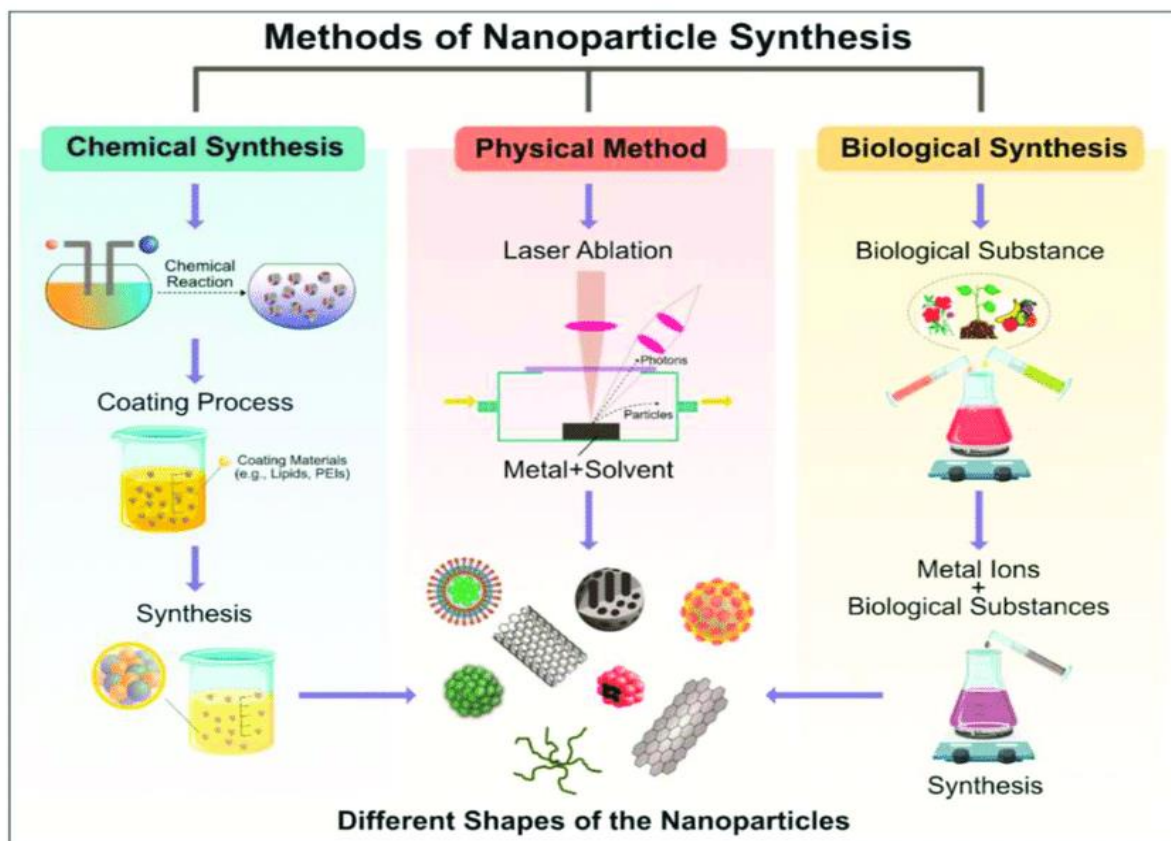
Νανοδομημένα υλικά με ελεγχόμενο μέγεθος, σχήμα και κρυσταλλικότητα έχουν προσελκύσει εκτεταμένη ερευνητική προσοχή λόγω των μοναδικών οπτικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών, μηχανικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από το μέγεθος τους, το οποίο κυμαίνεται από 1 έως 100 nm (νανόμετρα). Στη πρόσφατη τάση όσον αφορά τη βελτίωση των ηλεκτρολυτικών ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων, τα νανοϋλικά βρίσκουν εύφορο έδαφος, λόγω των μοναδικών τους πλεονεκτημάτων, όπως:

- Βελτιωμένη κινητική επιφάνεια.
- Βελτιωμένη λειτουργικότητα και καλύτερη σταθερότητα.
- Μεγάλη ηλεκτροενεργή επιφάνεια, επομένως επιταχυνόμενες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.
- Βελτιωμένη προσρόφηση διαλύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα την επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης.

Επίσης οι ανοιχτές επιφάνειες που προσφέρουν οι νανοπορώδεις κατασκευές, ενισχύουν σημαντικά την προσβάσιμη επιφάνεια κάτι που τις καθιστά πολύ ελκυστικές για πρακτικές εφαρμογές. Τέλος τα νάνο πορώδη μέταλλα, διαθέτουν τις εγγενείς καταλυτικές ιδιότητες των ίδιων των μετάλλων αλλά επιπλέον και τα μοναδικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν στις νανοπορώδεις δομές[11].

2.1 Ταξινόμησης νανοϋλικών

Τις τελευταίες δεκαετίες, η σύνθεση και οι πιθανές εφαρμογές των νανοϋλικών έχουν λάβει μεγάλη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα. Υπάρχουν πολλές καθιερωμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σύνθεση νανοϋλικών. Ωστόσο, οι πιο συμβατικές κατηγορίες μεθόδων είναι οι φυσικές και οι χημικές. Αυτές οι δύο μέθοδοι έχουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως, τοξικότητα των πρόδρομων υλικών, απαίτηση περιβαλλόντων υψηλής θερμοκρασίας και υψηλά κόστη σύνθεσης. Σε αντίθεση η βιολογική σύνθεση είναι φιλική προς το περιβάλλον, οικονομικά αποδοτική και απαιτεί περιβάλλον χαμηλής ενέργειας/θερμοκρασίας. Διάφοροι μικροοργανισμοί όπως βακτήρια, μύκητες και φύκια χρησιμοποιούνται ως νάνο-εργοστάσια για τη σύνθεση διαφορετικών τύπων των νανοϋλικών. Επιπλέον, μια υβριδική τεχνική που συνδυάζει οργανική και ανόργανη χημεία ακούει στο όνομα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια(MOF). Τα υλικά της τεχνικής αυτής παρουσιάζουν μεταλλικούς κόμβους και οργανικούς συνδετήρες σχηματίζοντας ένα κρυσταλλικό δίκτυο με μονοδιάστατη, δυσδιάστατη ή και τρισδιάστατη δομή[12]. Τα νανοϋλικά των μεθόδων αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω σε διάφορες εφαρμογές όπως, η αφαίρεση βαρέων μετάλλων, η επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, η κατασκευή υλικών με μοναδικές βιοϊατρικές ιδιότητες.



Εικόνα 1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων[13]

Ενδεικτικά κάποιες τεχνικές που αντιστοιχούν στην εκάστοτε μέθοδο παραθέτονται παρακάτω:

- Χημική σύνθεση:

Χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition-CVD) είναι η απόθεση υλικού από ατμούς χημικών ενώσεων πάνω σε επιφάνειες με σκοπό την δημιουργία νάνο-στρώσεων. Επίσης μία άλλη τεχνική είναι η **Χημική απόθεση (chemical deposition)**, όπου μέσω χημικών αντιδράσεων πραγματοποιείτε απόθεση υλικών σε επιφάνειες, παράγοντας νάνο-σώματα.

- Φυσική σύνθεση:

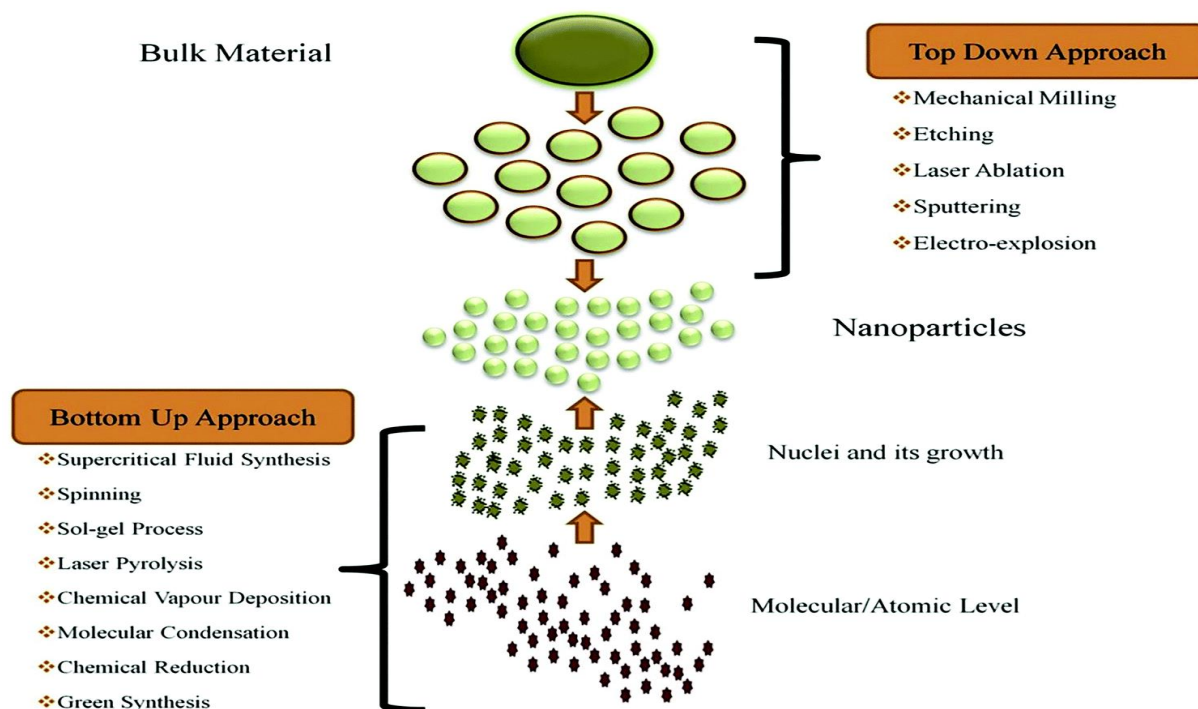
Εξάτμιση(Evaporation) είναι η υποβολή υλικού μέχρι να εξατμιστεί, λόγω υψηλών θερμοκρασιών, έτσι ώστε να γίνει απόθεση σε ένα υπόστρωμα προς δημιουργία νάνο-στρωμάτων. **Εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition-ALD)** γίνεται απόθεση υλικού σε ατομικό επίπεδο, συνήθως με εναλλαγή χημικών αντιδράσεων σε σειρά.

- Βιολογική σύνθεση:

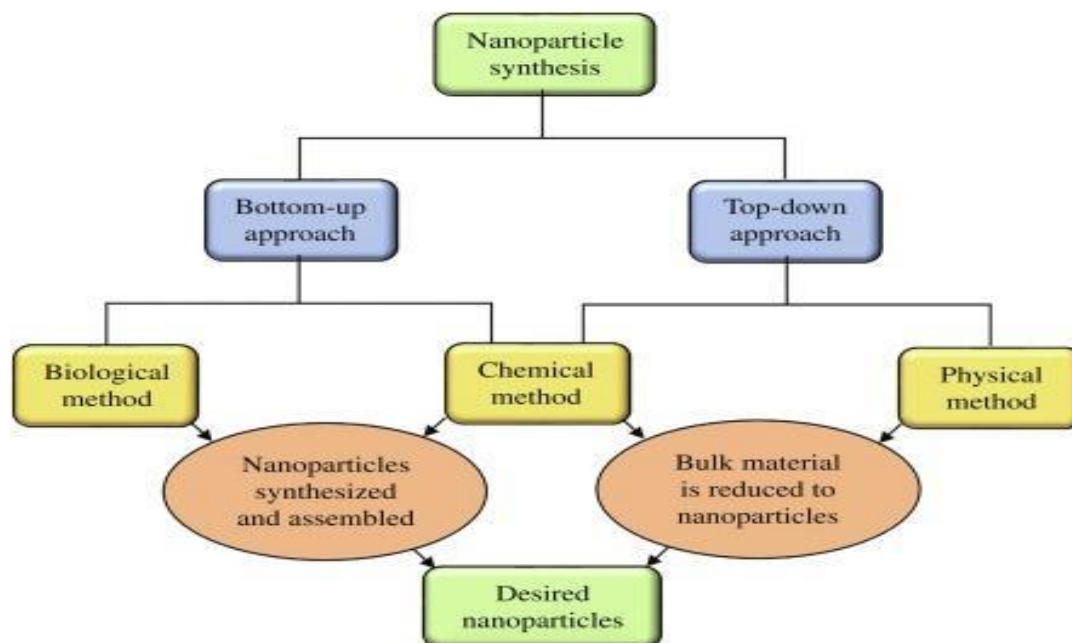
Βιολογική απόθεση(Biological Deposition) γίνεται με την χρήση ζωντανών οργανισμών και βιολογικών διεργασιών για την δημιουργία νάνο-δομών. Απόθεση υλικών με χρήση **Ενζύμων(Enzymatic Deposition)** πάνω σε επιφάνειες, παράγοντας βιολογικά ελεγχόμενα νάνο-στρώματα[13].

2.2 Προσεγγίσεις συνθέσεων νανοϋλικών

Δύο κύριες προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται για τη κατηγοριοποίηση των τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών, προσεγγίσεις από πάνω προς τα κάτω (Top Down Approach) και προσεγγίσεις από κάτω προς τα πάνω (Bottom Up Approach).



Εικόνα 2 Τεχνικές των δύο προσεγγίσεων σύνθεσης νανοϋλικών[14]



Εικόνα 3 Σύνδεση μεθόδων και προσεγγίσεων σύνθεσης νανοϋλικών[15]

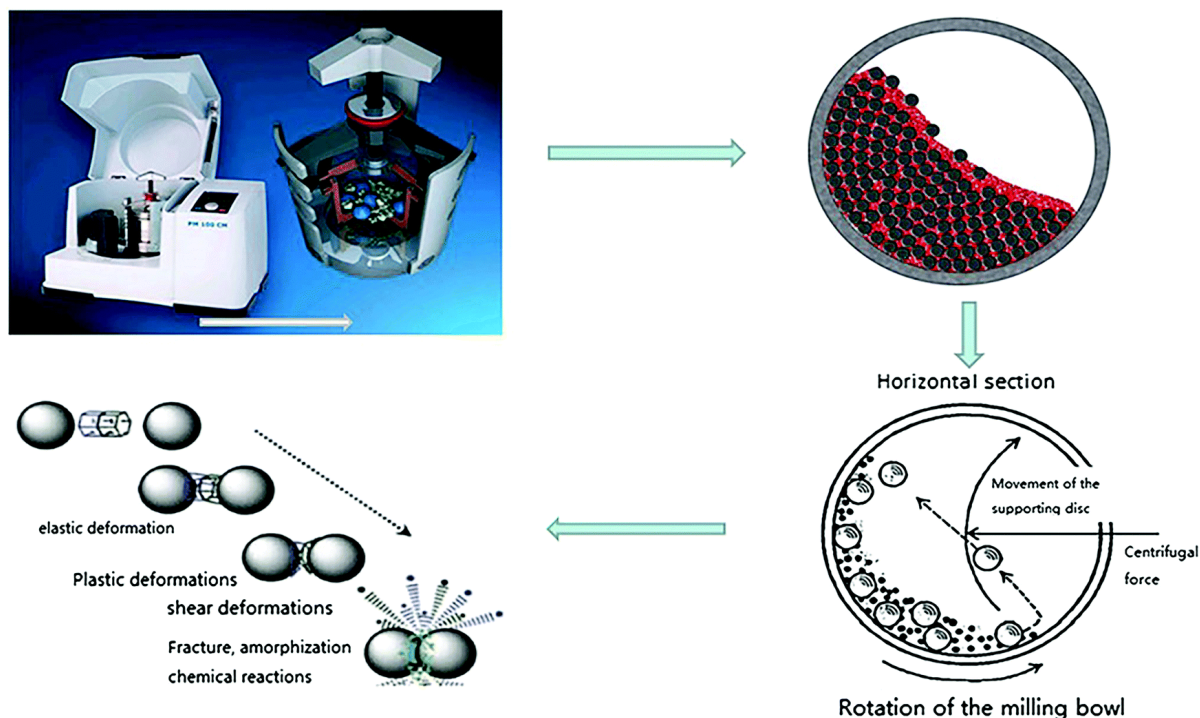
Στην Εικόνα 3 μπορούμε να δούμε τον συνδυασμό κατηγοριών μεθόδων και των προσεγγίσεων σύνθεσης νανοϋλικών[14].

2.2.1 Προσεγγίσεις από πάνω προς τα κάτω

Στην από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση, μεγάλες δομές υλικών είναι αυτές που παράγουν τα νανοϋλικά. Αυτές οι μεγαλύτερες δομές στη συνέχεια αποσπώνται η μία από την άλλη, με σκοπό την μείωση του μεγέθους, ώστε αυτό να φτάσει στην επιθυμητή νάνο-κλίμακα. Διάφορες τεχνικές της προσέγγισης από πάνω προς τα κάτω αναλύονται παρακάτω:

- Μηχανική Άλεση

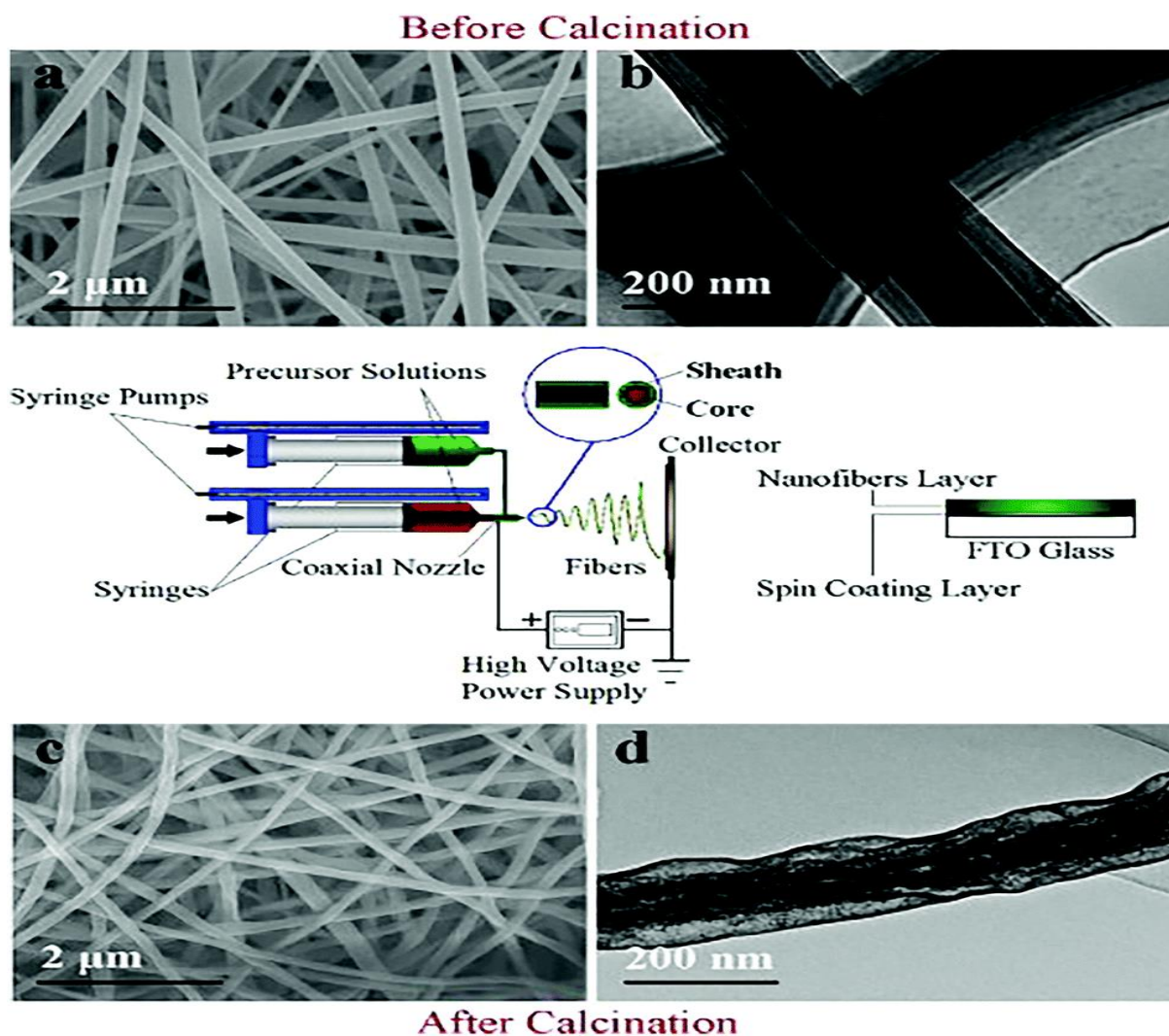
Η μηχανική άλεση είναι μια οικονομικά αποδοτική τεχνική, για την παραγωγή υλικών σε επίπεδο νάνο-κλίμακας από χύδην υλικά. Αρκετά αποτελεσματική για την παραγωγή μιγμάτων διαφορετικών φάσεων και βοηθά στην παραγωγή νάνο-σύνθετων υλικών. Τα νανοϋλικά άνθρακα που έχουν αλεσθεί με μπάλα, θεωρούνται μια νέα κατηγορία νανοϋλικών. Παρέχοντας έτσι, την ευκαιρία να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις περιβαλλοντικής αποκατάστασης, αποθήκευσης ενέργειας και μετατροπής ενέργειας[16]. Όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 4, στο δοχείο της άλεσης εισάγεται, η σκόνη, οι ασφάλινες σφαίρες και ο διαλύτης, ως βοηθητική ουσία. Στη διαδικασία αυτή οι συνεχείς κρούσεις της σκόνης, την οδηγούν σε πλαστική παραμόρφωση και θραύση. Ως τελικό αποτέλεσμα, το μέγεθος της σκόνης μειώνεται, έως τα μεγέθη της νάνο-κλίμακας. Στη διαδικασία πολλοί είναι οι παράγοντες που παίζουν ρόλο όπως, ο χρόνος άλεσης, η θερμότητα που αναπτύσσεται, το μέγεθος των σφαιρών και πολλά ακόμα[17].



Εικόνα 4 Τεχνική μηχανικής άλεσης με την χρήση μεταλλικών σφαιρών[14]

- Ηλεκτροϊνοποίηση

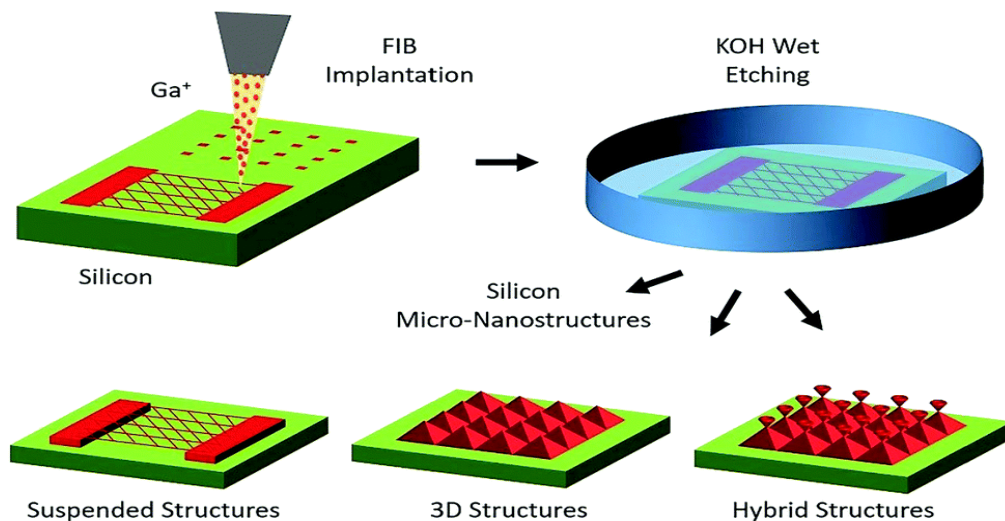
Η ηλεκτροϊνοποίηση είναι μια από τις απλούστερες τεχνικές, από πάνω προς τα κάτω, για την ανάπτυξη νάνο-δομικών υλικών. Γενικά χρησιμοποιείται για την παραγωγή νάνο-ινών από μεγάλη ποικιλία υλικών, συνήθως πολυμερών. Στην ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση, το κλωστήριο περιλαμβάνει δύο ομοαξονικά τριχοειδή αγγεία. Στα οποία δύο παχύρρευστα υγρά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν νάνο-αρχιτεκτονικές δομές πυρήνα-κελύφους, υπό το καθεστώς ενός ηλεκτρικού πεδίου. Το πεδίο αυτό δημιουργείται από υψηλή τάση συνεχούς ρεύματος. Παρόλα αυτά η χρήση, εναλλασσόμενου ρεύματος είναι εφικτή αλλά αρκετά σπάνια. Η ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση, είναι μια αποτελεσματική και απλή τεχνική για την σύνθεση εξαιρετικά λεπτών ινών πυρήνα-κελύφους, σε μεγάλη κλίμακα. Τα μήκη αυτών των εξαιρετικά λεπτών νανοϋλικών μπορούν, να επεκταθούν σε αρκετά εκατοστά. Ένας κλάδος στον οποίο βρίσκεται χώρα αυτή η τεχνική είναι, ο ιατρικός και ειδικότερα ο τομέας των φαρμάκων [18].



Εικόνα 5 Τεχνική ομοαξονικής ηλεκτροϊνοποίησης με χρήση συνεχούς ρεύματος[14]

- Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι μία χρήσιμη τεχνική για την ανάπτυξη νάνο-αρχιτεκτονικών χρησιμοποιώντας, εστιασμένη δέσμη φωτός ή ηλεκτρονίων. Η λιθογραφία μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικούς τύπους. Την λιθογραφία με μάσκα ή καλυμμένη λιθογραφία και την λιθογραφία χωρίς μάσκα ή άμεσης εγγραφής. Στην καλυμμένη λιθογραφία, τα νάνο-μοτίβα μεταφέρονται σε μεγάλη επιφάνεια χρησιμοποιώντας μια συγκεκριμένη μάσκα ή πρότυπο. Η λιθογραφία με μάσκα περιλαμβάνει φωτολιθογραφία, νάνο αποτυπωμένη λιθογραφία, και μαλακή λιθογραφία. Η λιθογραφία χωρίς μάσκα ή άμεσης εγγραφής περιλαμβάνει, ανιχνευτή σάρωσης, λιθογραφία εστιασμένης δέσμης ιόντων και λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Η καλυμμένη λιθογραφία προτιμάται για την παραγωγή μεγάλης ποσότητας κομματιών, καθώς εξασφαλίζει υψηλή ταχύτητα κατασκευής και χαμηλό κόστος. Η λιθογραφία άμεσης εγγραφής χρησιμοποιείται κυρίως για πιο εξειδικευμένα και καλύτερης ποιότητας κομμάτια. Η τρισδιάστατη μικρο-νάνο κατασκευή ελεύθερης μορφής μπορεί να επιτευχθεί μέσω εμφύτευσης ιόντων σε συνδυασμό με υγρή χημική χάραξη[19].

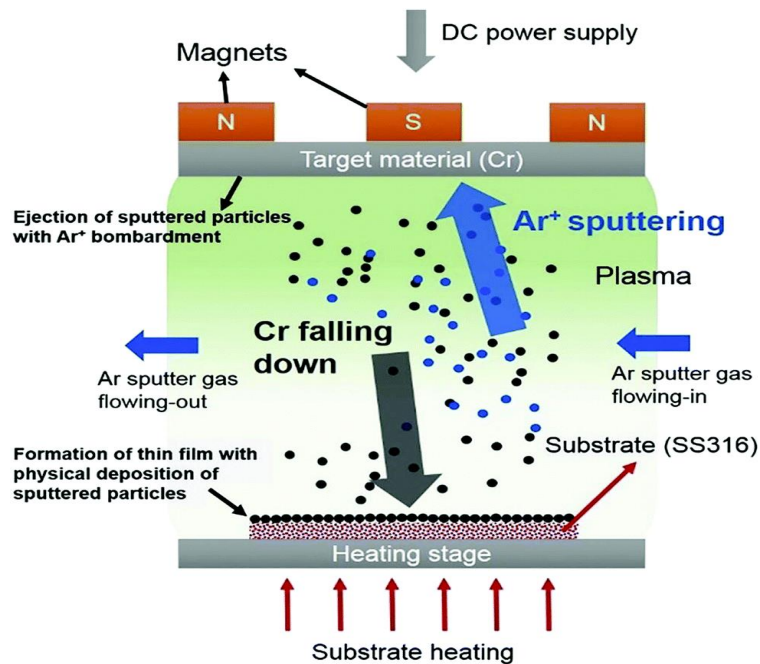


Εικόνα 6 Τεχνική λιθογραφίας[14]

- Μέθοδος ψεκασμού

Ο ψεκασμός είναι μια τεχνική παραγωγής νανοϋλικών, που χρησιμοποιεί βομβαρδισμό σωματιδίων υψηλής ενέργειας όπως, πλάσμα ή αέριο πάνω σε στερεές επιφάνειες. Η μέθοδος αυτή θεωρείται πολύ αποτελεσματική για την παραγωγή νάνο-φιλμ. Στη διαδικασία εναπόθεσης με ψεκασμό, ενεργητικά αέρια ιόντα βομβαρδίζουν την εκάστοτε επιφάνεια, προκαλώντας την φυσική εκτόξευση μικρών συστάδων ατόμων. Αρχικά, σε θάλαμο εκκένωσης εισάγεται το αέριο εκτόξευσης. Υψηλή τάση εφαρμόζεται στην κάθοδο, που είναι η επιφάνεια στόχου. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συγκρούονται με το αέριο για να παράγουν ιόντα αερίου. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα αερίου επιταχύνονται έντονα στο ηλεκτρικό πεδίο με κατεύθυνση την κάθοδο (επιφάνεια στόχου), με αποτέλεσμα την εκτόξευση ατόμων από την επιφάνεια αυτή. Το τελικό στάδιο είναι η επιμετάλλωση, τα αποτελέσματα αυτής παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον γιατί, το εναποθένη υλικό έχει ακριβώς

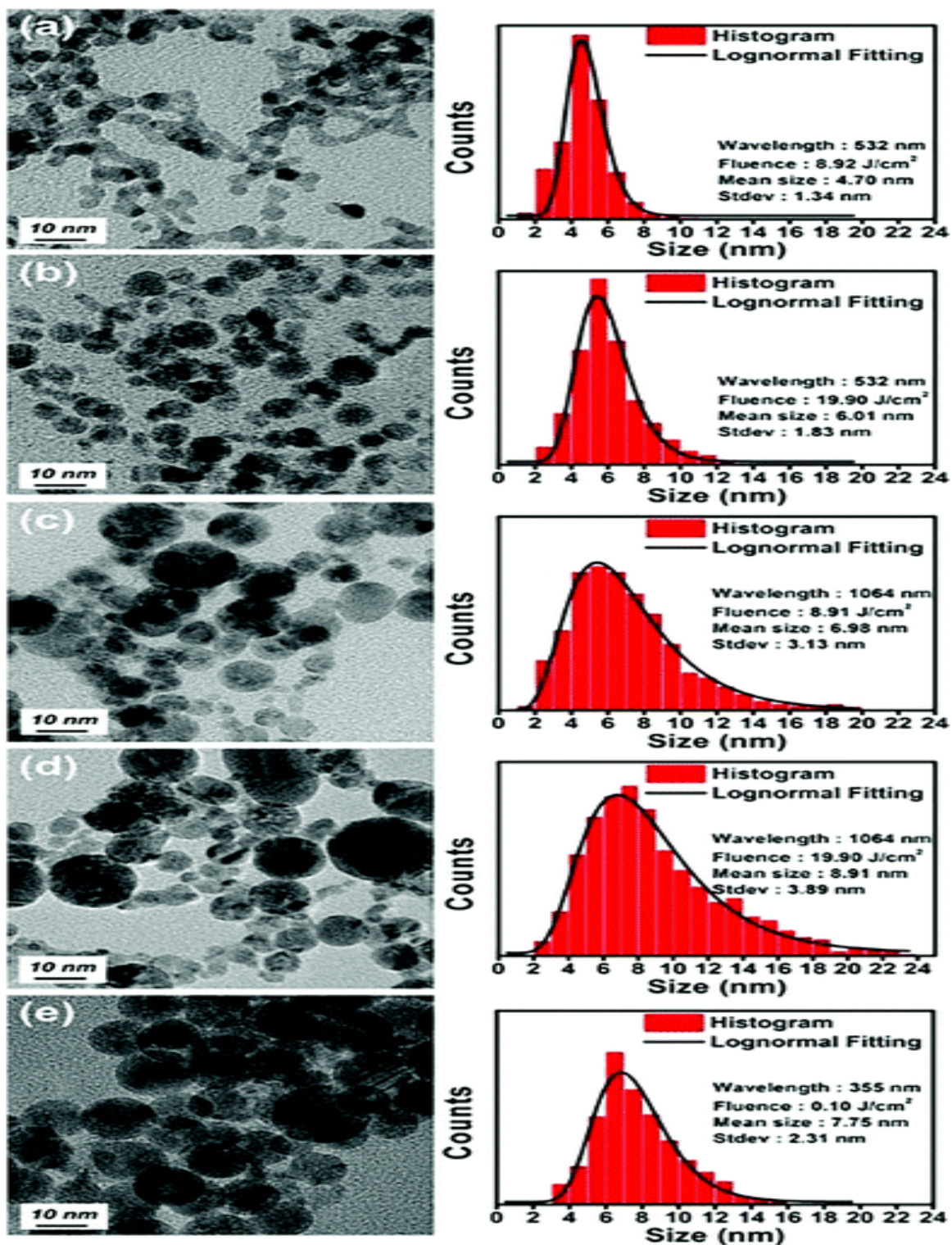
την ίδια σύνθεση με την επιφάνεια στόχου αλλά παρουσιάζει ταυτόχρονα λιγότερες ακαθαρσίες σε σχέση με την αρχική επιφάνεια[20].



Εικόνα 7 Δημιουργία νάνο φιλμ με την μέθοδο ψεκασμού[14]

- Αφαίρεση με λέιζερ

Η τεχνική αφαίρεσης με λέιζερ είναι μία φυσική τεχνική, η οποία συμβάλλει στην δημιουργία νανοσωματιδίων, με χρήση ισχυρής δέσμης λέιζερ. Το υλικό στο οποίο το λέιζερ εστιάζει ονομάζεται πρόδρομο ή υλικό πηγής. Κατά την τεχνική αφαίρεσης με λέιζερ το υλικό εξατμίζεται λόγω της υψηλής ενέργειας και θερμοκρασίας. Σε αέρια λοιπόν φάση το πρόδρομο υλικό με την μορφή νάνο σωματιδίων εναποτίθενται σε ένα στερεό υπόστρωμα. Η χρήση της μεθόδου για την δημιουργία νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων θεωρείται πράσινη τεχνική, διότι δεν χρειάζεται κάποιος σταθεροποιητικός παράγοντας ή άλλες χημικές ουσίες. Μια εναλλακτική τεχνική είναι η παλμική αφαίρεση με λέιζερ, όπου τα νάνο σωματίδια είναι διάσπαρτα σε ένα κολλώδη υγρό. Η λήψη αυτών γίνεται μέσω της εστίασης της δέσμης λέιζερ σε ένα μαζικό στόχο βυθισμένο στο παχύρευστο υγρό. Σημαντικοί παράγοντες του τελικού αποτελέσματος της εναπόθεσης νάνο σωματιδίων μέσω της τεχνικής παλμικής αφαίρεσης με λέιζερ είναι, η ροή και το μήκος κύματος του λέιζερ. Ενδεικτικά μπορούμε να δούμε τις επιπτώσεις των διαφόρων μηκών κύματος στην Εικόνα 8[21].



Εικόνα 8 Τεχνική αφαίρεσης με λέιζερ και οι επιπτώσεις των διαφορετικών μηκών κύματος[14]

2.2.2 Προσεγγίσεις από κάτω προς τα πάνω

Σε αντίθεση με την προηγούμενη προσέγγιση, τα νανοϋλικά κατασκευάζονται-αποτελούνται από μικρότερου μεγέθους δομές, ατομικές ή μοριακές, οι όποιες στη συνέχεια συνδυάζονται με στόχο την δημιουργία πολύπλοκων νανοδομών.

- Εναπόθεση χημικών ατμών(CVD)

Η τεχνική εναπόθεσης χημικών ατμών, βρίσκει έφορο έδαφος στη δημιουργία νανοϋλικών με βάση κυρίως τον άνθρακα μεταξύ άλλων. Η εναπόθεση χημικών ατμών είναι μια διαδικασία κατά την οποία, πάνω στην θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος εναποτίθεται στερεό υλικό. Η εναπόθεση είναι αποτέλεσμα μίας χημικής αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα πάνω ή και κοντά στην επιφάνεια υποστρώματος. Το στερεό υλικό εναπόθεσης έχει την μορφή ενός φιλμ(λεπτής μεμβράνης). Η διαδικασία επηρεάζεται από πολλές πειραματικές συνθήκες όπως, η θερμοκρασία, το υλικό του υποστρώματος, η ροή και η σύνθεση των αέριων μειγμάτων της αντίδρασης αλλά και η συνολική πίεση της διαδικασίας. Συνολικά, η τεχνική εναπόθεσης χημικών ατμών είναι μια εξαιρετική μέθοδος για την παραγωγή νανοϋλικών υψηλής ποιότητας, και είναι ευρέως γνωστή για την παραγωγή δισδιάστατων νανοϋλικών[22].

- Διαλυτοθερμικές και υδροθερμικές μέθοδοι

Οι υδροθερμικές/διαλυτοθερμικές μέθοδοι θεωρούνται πολύ υποσχόμενες τεχνικές για την παρασκευή νανοϋλικών. Οι τεχνικές αυτές έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως, η παραγωγή μεγάλης ποσότητας νανοϋλικών σε σχέση με το χαμηλό κόστος παρασκευής τους και η παρασκευή νανοκρυστάλλων υψηλής κρυστάλλωσης με καλά ελεγχόμενες διαστάσεις. Αυτές οι τεχνικές καλύπτουν ένα εύρη φάσμα θερμοκρασιών, επιτρέποντας την δημιουργία νανοδομών τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με την επιθυμητή μορφολογία. Ένα θετικό χαρακτηριστικό των τεχνικών, διότι είναι σε θέση να δημιουργήσουν νανοϋλικά που δεν είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον πλεονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι, σε υψηλές πιέσεις σύνθεσης παρουσιάζουν ελάχιστες απώλειες υλικού. Επίσης είναι τεχνικές που ελέγχουν καλά τις χημικές αντιδράσεις τόσο υγρών όσο και άλλων φάσεων[23].

Οι περισσότερες υδροθερμικές/διαλυτοθερμικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε έναν σφραγισμένο αντιδραστήρα, γνωστό ως αυτόκλειστο δοχείο πίεσης. Μέσα στο δοχείο αυτό συμβαίνουν ετερογενείς αντιδράσεις παρουσία υδατικού διαλύτη για τις υδροθερμικές ή μη υδατικού για τις διαλυτοθερμικές. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι υδροθερμικοί/διαλυτοθερμικοί αυτόκλειστοι αντιδραστήρες είναι μεταλλικοί με επένδυση από Teflon, όπως η φωτογραφία της Εικόνας 9. Πολλές φορές και από επενδύσεις κράματος για την προστασία του σώματος του αυτόκλειστου από τον εξαιρετικά διαβρωτικό διαλύτη, ο οποίος συγκρατείται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένας μετρητής Bourdon είναι ενσωματωμένος στους αυτόκλειστους αντιδραστήρες, για την άμεση παρακολούθηση της πίεσης. Επίσης μπορεί να είναι εξοπλισμένοι με κάποιο σύστημα ανάδευσης, για να ελαχιστοποιηθεί η κλίση συγκέντρωσης στο εσωτερικό τους. Επιπλέον, ένα ιδανικό υδροθερμικό/διαλυτοθερμικό αυτόκλειστο θα πρέπει να

είναι εύκολο στη συναρμολόγηση/αποσυναρμολόγηση, να είναι στεγανό και να έχει επαρκή διάρκεια ζωής εντός του πειραματικού εύρους θερμοκρασίας και πίεσης[24].



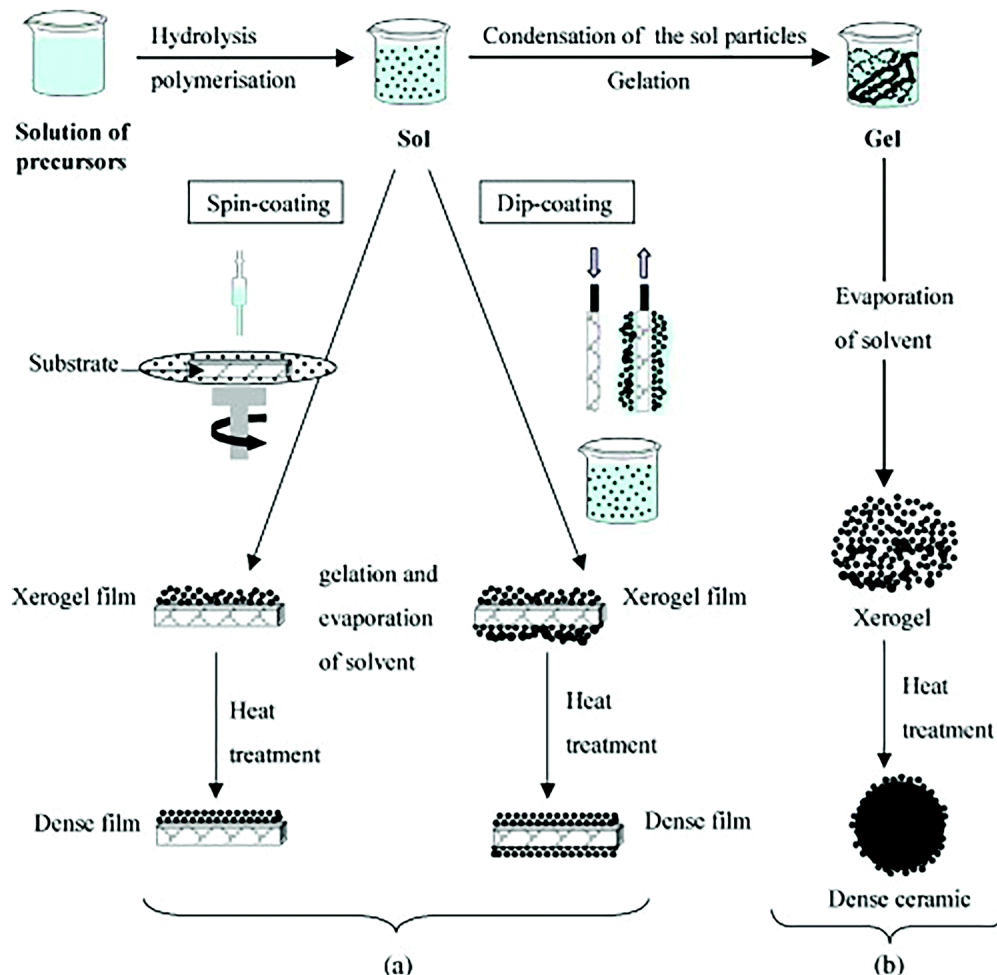
Εικόνα 9 Αυτόκλειστο δοχείο πίεσης και το δοχείο από Teflon για τις διαλυτοθερμικές- υδροθερμικές μεθόδους[14]

Οι συνθήκες εργασίας των αυτόκλειστων αντιδραστήρων ποικίλλουν για διαφορετικά υλικά όπως, γυαλί, χαλαζία και κράματα υψηλής αντοχής. Η θερμοκρασία, η πίεση και η αντοχή στη διάβρωση των υλικών του αντιδραστήρα, είναι σημαντικοί παράμετροι για την επιλογή του τύπου του αντιδραστήρα. Για ασφάλεια, οι πιέσεις που δημιουργούνται στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα θα πρέπει πάντα να ελέγχονται, με σκοπό να είναι πάντα κάτω από την αντοχή των υλικών του αντιδραστήρα[25].

- Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel είναι μια υγρή-χημική διαδικασία ανάπτυξης νανοϋλικών. Στη διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων μετάλλου χρησιμοποιείται μια υγρή πρόδρομη ουσία, που στη συνέχεια μετατρέπεται σε κολλοειδές διάλυμα (sol). Τελικά το κολλοειδές διάλυμα, μετατρέπεται σε μια δομή δικτύου που ονομάζεται γέλη (gel). Συμβατικοί πρόδρομοι για την παραγωγή νανοϋλικών, με τη μέθοδο sol-gel, είναι τα μεταλλικά αλκοξείδια. Η διαδικασία σύνθεσης νανοσωματιδίων μέσω της μεθόδου sol-gel μπορεί να ολοκληρωθεί σε διάφορα στάδια. Σε πρώτο βήμα, η υδρόλυση του οξειδίου του μετάλλου λαμβάνει χώρα σε νερό ή με τη βοήθεια αλκοόλης, για να σχηματιστεί κολλοειδές διάλυμα. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση, με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται πορώδεις δομές, οι οποίες περνάνε στην διαδικασία της γήρανσης. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας γήρανσης, η συμπύκνωση συνεχίζεται με αλλαγές στη δομή. Οι πορώδεις δομές μειώνονται και η απόσταση μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων αυξάνεται. Μετά τη διαδικασία γήρανσης πραγματοποιείται ξήρανση, κατά την οποία

το νερό και οι οργανικοί διαλύτες αφαιρούνται. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το τελικό προϊόν της μεθόδου sol-gel είναι, η πρόδρομη φύση, ο ρυθμός υδρόλυσης, ο χρόνος γήρανσης, το pH και η μοριακή αναλογία μεταξύ νερού και προδρόμου υλικού. Η μέθοδος sol-gel έχει πολλά άλλα πλεονεκτήματα όπως, ότι είναι οικονομικά φιλική, το παραγόμενο υλικό είναι ομοιογενές, η θερμοκρασία επεξεργασίας είναι χαμηλή. Τέλος, η τεχνική αποτελεί έναν εύκολο τρόπο παραγωγής σύνθετων υλικών και πολύπλοκων νανοδομών[26].



Εικόνα 10 Μια επισκόπηση που δείχνει δύο παραδείγματα σύνθεσης μεθόδου κολλοειδούς πηκτής: (α) μεμβράνες από κολλοειδές και (β) σκόνη από κολλοειδές διάλυμα που μετασχηματίζεται σε γέλη[14]

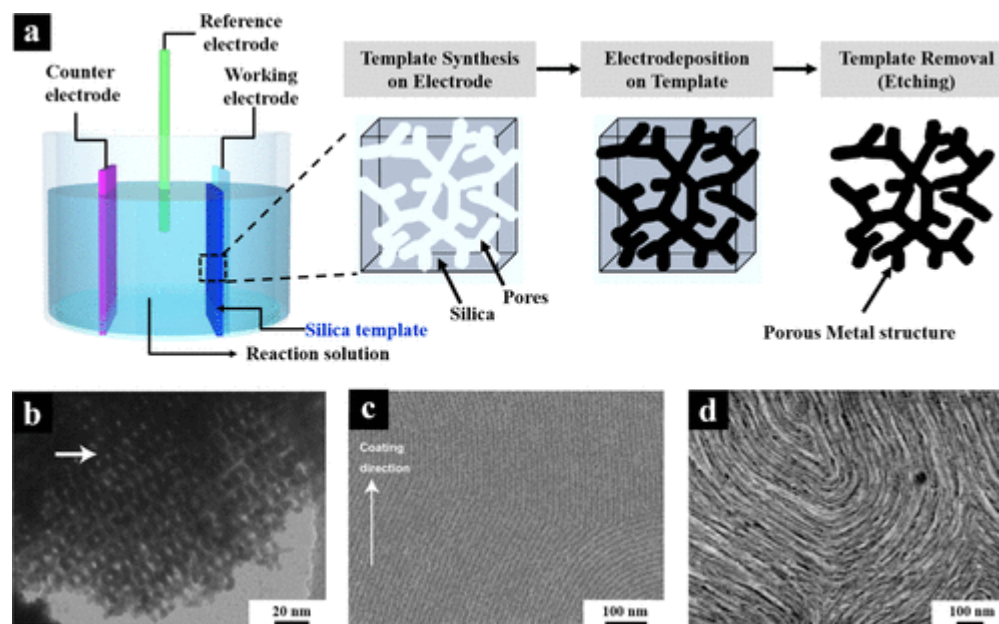
- Μαλακές και σκληρές μέθοδοι διαμόρφωσης με τεχνική ηλεκτροαπόθεσης και χρήση ανάστροφου μικκυλίου.

Η χρήση σκληρών-προτύπων θεωρείται ως μια κοινή και αποτελεσματική στρατηγική για την παρασκευή νανοπορωδών μετάλλων. Συνήθως περιλαμβάνει τέσσερα κύρια στάδια:

- Σχηματισμός ενός προτύπου «θυσίας» με επιθυμητή νανοπορώδη δομή.
- Πλήρωση των πόρων του πρότυπου με πρόδρομες ενώσεις μετάλλου.
- Αναγωγή των πρόδρομων ενώσεων μετάλλου.

(iv) Επιλεκτική αφαίρεση του αρχικού προτύπου και λήψη του νάνο-πορώδους μετάλλου.

Η ηλεκτροαπόθεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο βήμα (iii), για τον έλεγχο της αναγωγής των προδρόμων μετάλλων που περικλείονται μέσα στο σκληρό πρότυπο «θυσίας». Συνήθως χρησιμοποιείται ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο τριών ηλεκτροδίων. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει, τα σκληρά πρότυπα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο counter και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Όταν χρησιμοποιούνται τρισδιάστατες νάνο-πορώδεις δομές, το προϊόν που προκύπτει συνήθως αποτελείται από συνεχή δίκτυα 3D που βασίζονται στις αρχικές κατασκευές του προτύπου και διατηρούνται ακόμη και μετά την αφαίρεση του προτύπου. Για να ληφθούν καλά καθορισμένα νάνο πορώδη μέταλλα, η συμπεριφορά αναγωγής των προδρόμων ουσιών πρέπει να ελέγχεται συνεχώς.



Εικόνα 11 Τεχνική ηλεκτρο απόθεσης με σκληρό πρότυπο[27]

Στην εικόνα 11 παρατηρούμε: (α) σύνθεση τρισδιάστατων συνεχών μακροσκοπικών δικτύων μεταλλικών νάνο συρμάτων με τεχνική ηλεκτρο απόθεσης με σκληρό πρότυπο, (β) Εικόνα TEM του ηλεκτροεντιθέμενου φιλμ Pt με δομή διπλού γυροειδούς, (γ) 2D εξαγωγικά διατεταγμένης μεσοπορώδους μεμβράνης πυριτίας και (δ) των αναγραφόμενων νάνο συρμάτων Pt.

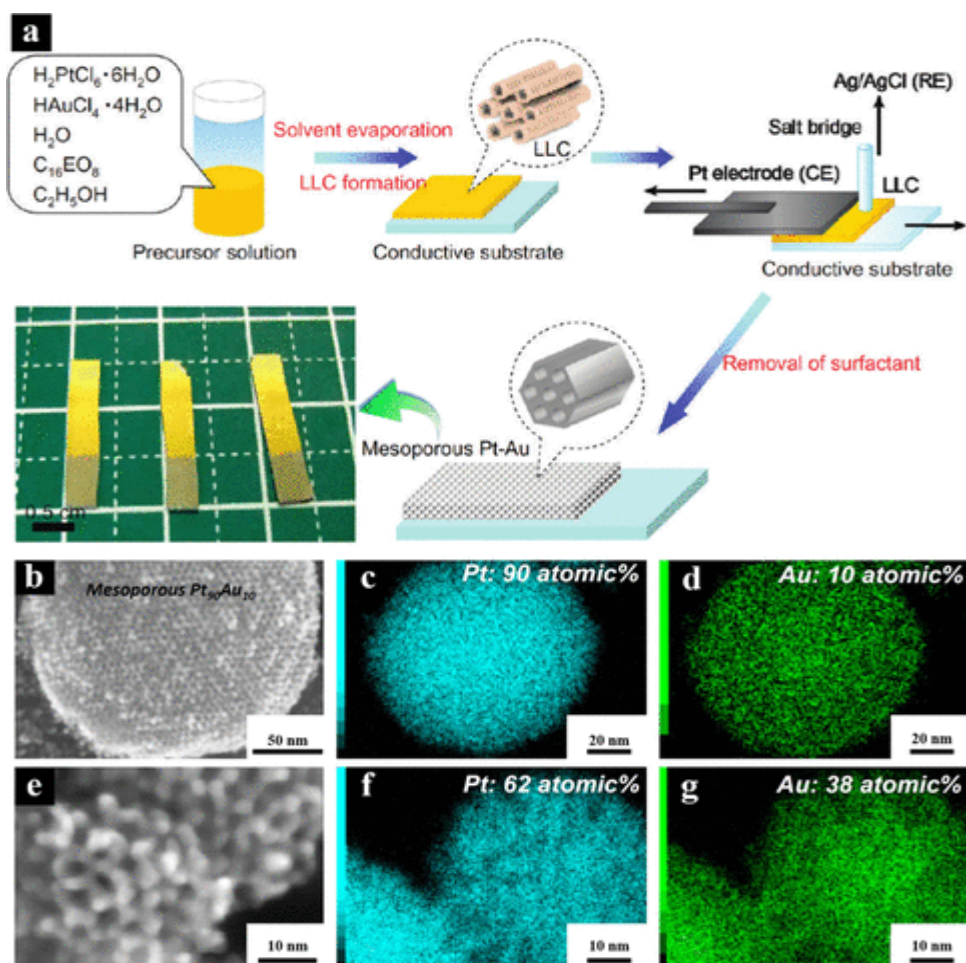
Το τρισδιάστατο κolloειδές συγκρότημα νάνο/μίκρο-σφαιρών μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως σκληρό-πρότυπο, για το σχηματισμό διατεταγμένων πορώδων μετάλλων. Οι πρόδρομες ουσίες οδηγούνται ηλεκτροχημικά μέσα στα κενά μεταξύ των σφαιρών, με αποτέλεσμα ένα προϊόν με πόρους τύπου κλουβιού. Το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την διάμετρο των σφαιρών, ενώ η διάταξη των πόρων βασίζεται στο αρχικό κolloειδές συγκρότημα. Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τον καθορισμό των ηλεκτροχημικών συνθηκών, με σκοπό τον περιορισμό των πρόδρομων ουσιών σε μήτρες με μικρά ανοίγματα, ειδικά για μέταλλα με σχετικά χαμηλό δυναμικό εναπόθεσης. Συνεπώς, τα νανοπορώδη Ni, Co, Fe και Cu, θα μπορούσαν να ληφθούν χρησιμοποιώντας μια σχετικά υψηλή αναγωγική ισχύ.

Το παρακάτω σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μαλακό πρότυπο, για τη σύνθεση διαφόρων νανοπορώδων μετάλλων. Τα αμφίφιλα μόρια περιέχουν υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό μικκυλίων σε διαλύτη όταν επιτευχθεί

συγκέντρωση μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου. Τα μικκύλια χαρακτηρίζουν το σφαιρικό σχήμα των αμφίφιλων μορίων, με τα υδρόφοβα άκρα στο κέντρο και τα υδρόφιλλα στις άκρες. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης (συνήθως πέραν του 30%) οδηγεί στον σχηματισμό λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων (Lyotropic liquid crystals LLCs). Η ηλεκτροαπόθεση με τη βοήθεια LLC ακολουθεί τρία βήματα:

- i) σχηματισμός της φάσης LLC σε αγώγιμο υπόστρωμα,
- ii) ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων μέσω κατάλληλης ηλεκτροχημικής μεθόδου
- iii) απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών για τη λήψη του νάνο πορώδους μεταλλικού φιλμ.

Εδώ, τα ηλεκτρόδια μετρητή και αναφοράς εισάγονται απευθείας στα έτοιμα LLC για να σχηματίσουν το τυπικό ηλεκτροχημικό στοιχείο τριών ηλεκτροδίων. Οι πρόδρομες ουσίες ανάγονται στη μεταλλική τους κατάσταση μέσω της εφαρμογής ενός εξωτερικού δυναμικού. Νανοπορώδη μέταλλα συμπεριλαμβανομένων των Ni, Ru, Pd, Sn και Pt, έχουν επιτευχθεί με την προσέγγιση ηλεκτροαπόθεσης με τη βοήθεια LLC. Οι νανοπορώδεις δομές υψηλής ποιότητας βασίζονται άμεσα στην ομοιογένεια των LLC. Το ιξώδες των LLC δημιουργεί προβλήματα σε τυπική διάταξη τριών ηλεκτροδίων, αλλά μειώνει επίσης την ευελιξία του μαλακού προτύπου κατά τη σύνθεση νανοπορώδων μετάλλων[27].



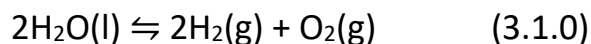
Εικόνα 12 Χρήση μικκυλίων για την δημιουργία νανοπορώδων δομών[27]

3. Ηλεκτροχημικό θεωρητικό μέρος

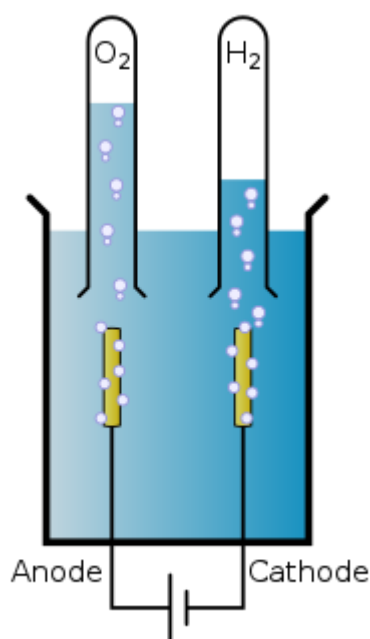
3.1 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου HER & OER

3.1.1 Ανάλυση ηλεκτρόλυσης και ενεργειών

Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στην ηλεκτρόλυση του νερού. Στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού τα τελικά προϊόντα, και πιο σημαντικά, είναι το υδρογόνο και το οξυγόνο. Για να ολοκληρωθεί η αντίδραση χρειάζεται δύο μόρια νερού τα οποία δίνουν δύο μόρια υδρογόνου και ένα οξυγόνο.

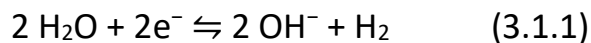


Τα σύμβολα στις παρενθέσεις υποδηλώνουν την κατάσταση του κάθε στοιχείου. Για την υγρή κατάσταση χρησιμοποιείται το l(liquid) και για την αέρια το g(gas).

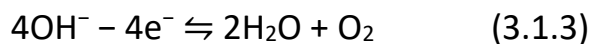


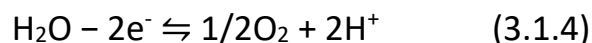
Εικόνα 13 Απλουστευμένο σύστημα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης[28]

Η ηλεκτρόλυση είναι συνέχεια και αποτέλεσμα αντιδράσεων που συμβαίνουν στις περιοχές της ανόδου και της καθόδου. Έτσι λοιπόν στην καθοδική έκλυση του υδρογόνου συμβαίνουν οι αντιδράσεις:



και στην ανοδική έκλυση του οξυγόνου συμβαίνουν οι αντιδράσεις:





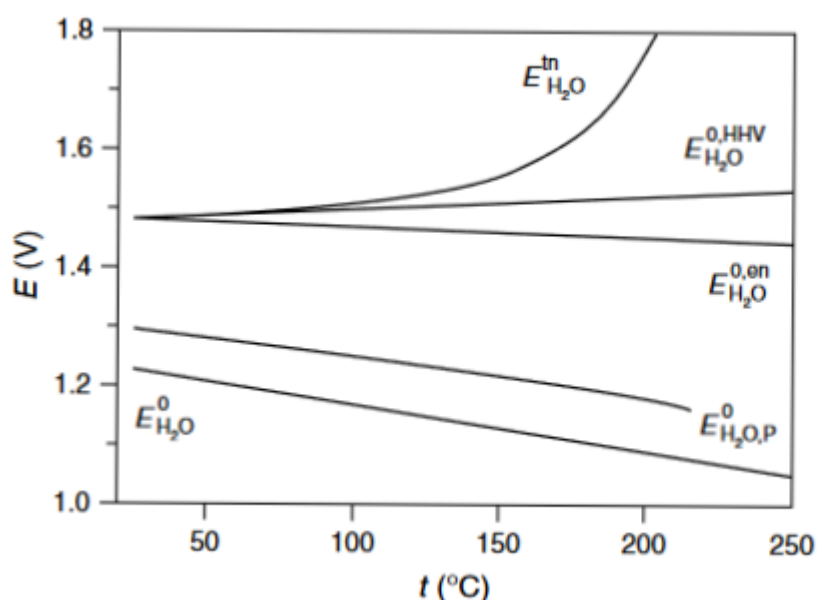
Τα τυπικά δυναμικά των καθοδικών και ανοδικών αντιδράσεων στα αλκαλικά διαλύματα είναι $E = -0,828\text{V}$ για την κάθοδο και $E = 0.401\text{V}$ για την άνοδο, σε θερμοκρασία ίση με 25°C . Έτσι η αντιστρέψιμη τάση για την αντίδραση της ηλεκτρόλυσης είναι $E = 1.229\text{V}$. Η τάση ισοδυναμεί με εσωτερική ενέργεια $\Delta G = 237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, ειδική ενθαλπία $\Delta H = 285.830 \text{ kJ mol}^{-1}$ και ειδική εντροπία $\Delta S = 163.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ στους 25°C [29].

Τα παραπάνω στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στο αναστρέψιμο δυναμικό του ηλεκτροδίου, θερμική ενέργεια ($285.830 - 237.178$) $48.652 \text{ kJ mol}^{-1}$ πρέπει να τροφοδοτείται από το περιβάλλον για να υφίσταται η ηλεκτρόλυση του νερού στους 25°C . Για αυτόν το λόγο η ελάχιστη ηλεκτρική ενέργεια που πρέπει να εφαρμοστεί, έτσι ώστε το νερό να ηλεκτρολύεται ισοθερμικά, είναι ισοδύναμη με ειδική ενθαλπία $\Delta H = 285.830 \text{ kJ mol}^{-1}$ όπου αυτό αντιστοιχεί σε **$E = 1.481\text{V}$** [29].

3.1.2 Δυναμικά ηλεκτρόλυσης

Η τάση των $E = 1.481\text{V}$ για την ισοθερμική ηλεκτρόλυση του νερού ονομάζεται ενθαλπική τάση. Μείωση της τάσης πραγματοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού, ενώ αύξηση της πραγματοποιείται με την αύξηση της πίεσης του συστήματος. Η πίεση σε ένα κλειστό σύστημα αυξάνεται λόγω της αυξημένης παραγωγής προϊόντων από την αντίδραση. Επίσης δεν πρέπει να παραλειφτεί η πίεση των υδρατμών του νερού όπου και αυτοί αυξάνουν το δυναμικό του συστήματος. Το νερό στους 120°C στις 35 ατμόσφαιρες προσθέτει στο δυναμικό περίπου 90mV . Αυτά όλα είναι συνυπολογισμένα στην ενθαλπική τάση, όσον αφορά την ηλεκτρόλυση στους 25°C .

Το δυναμικό που αντιπροσωπεύει την ενέργεια της θέρμανσης του νερού της αντίδρασης ονομάζεται θέρμο ουδέτερη τάση ηλεκτρόλυσης και συμβολίζεται με $E^{\text{tn}} \text{H}_2\text{O}$. Η τάση $E^{\text{tn}} \text{H}_2\text{O}$ περιλαμβάνει τρεις συνιστώσες: την ενθαλπική τάση, της ενέργειας θέρμανσης του νερού από τους 25°C στην εκάστοτε θερμοκρασία και την ενέργεια παραγωγής ατμού. Οι δύο πρώτες συνιστώσες αποτελούν την λεγόμενη τάση υψηλότερης τιμής θέρμανσης και συμβολίζεται με $E^{0,\text{HHV}}$.



Εικόνα 14 Διάγραμμα τάσεων ηλεκτρόλυσης σε σχέση με την άνοδο της θερμοκρασίας [29]

Από το γράφημα της Εικόνας 14 καταλαβαίνουμε το πόσο επηρεάζουν οι υδρατμοί και η αύξηση της θερμοκρασίας τη συνολική τάση του συστήματος. Η αύξηση της τάσης γίνεται με εκθετικό ρυθμό σε σχέση με την γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος[29].

3.1.3 Πρακτική τάση ηλεκτρόλυσης

Η πρακτική τάση ηλεκτρόλυσης του νερού είναι διαφορετική και υψηλότερη των θερμοδυναμικών τιμών που υπολογίστηκαν παραπάνω.

$$E = E^{\text{tn}} \text{H}_2\text{O} + \eta_{\alpha} + \eta_{\epsilon} + iR \quad (3.1.5)$$

Η πρακτική τάση αποτυπώνεται από την παραπάνω σχέση(3.1.5) όπου: $E^{\text{tn}} \text{H}_2\text{O}$ η θέρμο ουδέτερη τάση ηλεκτρόλυσης του νερού. Οι τιμές η_{α} και η_{ϵ} αντιπροσωπεύουν τα ανοδικά και καθοδικά υπερδυναμικά αντίστοιχα. Με i συμβολίζεται η συνολική τιμή της έντασης ρεύματος του συστήματος. Τέλος το R δηλώνει την συνολική τιμή της αντίστασης του εκάστοτε ηλεκτροχημικού συστήματος. Κάθε ηλεκτρικό σύστημα όσο πολύπλοκο και αν είναι μπορεί να αποτυπωθεί από μία πηγή που παρέχει τάση και ρεύμα στο σύστημα, και από μία σύνθετη αντίσταση R που μπορεί να αποτυπώσει όλα τα ηλεκτρικά στοιχεία του συστήματος.

Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης του νερού, σκοπός των μηχανικών είναι η μείωση της πρακτικής τάσης(3.1.5). Αυτό ισοδυναμεί με την μείωση της ωμικής αντίστασης του συστήματος και των υπερδυναμικών της ανόδου και της καθόδου, προς την επίτευξη αποτελεσματικής παραγωγής υδρογόνου. Δύο τρόποι βελτίωσης της απόδοσης των ηλεκτροδίων είναι:

1. Η χρήση ηλεκτροδίων τα οποία διαθέτουν υψηλότερη εγγενή δραστηριότητα.
2. Ηλεκτρόδια με μεγάλη ενεργή επιφάνεια.

[29]

3.2 Εξίσωση Tafel

3.2.1 Βασική έννοια παραμέτρου Tafel

Η εξίσωση Tafel (3.2.0) πήρε το όνομα της από τον Julius Tafel έναν Ελβετό χημικό. Στην ηλεκτροχημική κινητική η συγκεκριμένη εξίσωση μπορεί και συσχετίζει τον ρυθμό τον οποίο έχει μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε σχέση με το υπερδυναμικό. Μέσω της κλίσης της εξίσωσης παίρνουμε συμπεράσματα για την ταχύτητα της αντίδρασης. Επομένως είναι ένα πολύτιμο εργαλείο κατανόησης της απόδοσης μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, με σκοπό την βελτιστοποίηση της. Καθώς επίσης αποσκοπεί στην μελέτη της αποδοτικότητας ηλεκτροδίων, διαφόρων τύπων, ειδών και υλικών, με στόχο την σύγκριση μεταξύ τους.

Γενικότερα τα ηλεκτρόδια μπορούν να χαρακτηριστούν από τις παραμέτρους Tafel δηλαδή την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής j_0 , και την κλίση Tafel b .

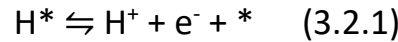
$$\eta = a + b \log(j_0) \quad (3.2.0)$$

Όπου η αντιπροσωπεύει την τιμή του υπερδυναμικού, α η παράμετρος προσαρμογής, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής j_0 και τέλος το b η κλίση Tafel. Ηλεκτρόδια τα οποία είναι πιο ενεργά είναι αυτά που έχουν μεγαλύτερη ένταση πυκνότητας και μικρότερη κλίση Tafel [30].

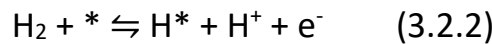
3.2.2 Διαχωρισμός Αντίδρασης Έκλυσης υδρογόνου

Η αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου μπορεί να προχωρήσει σε τρία βασικά βήματα:

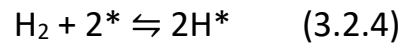
1. Ηλεκτροχημική προσφόρηση υδρογόνου, αντίδραση Volmer:



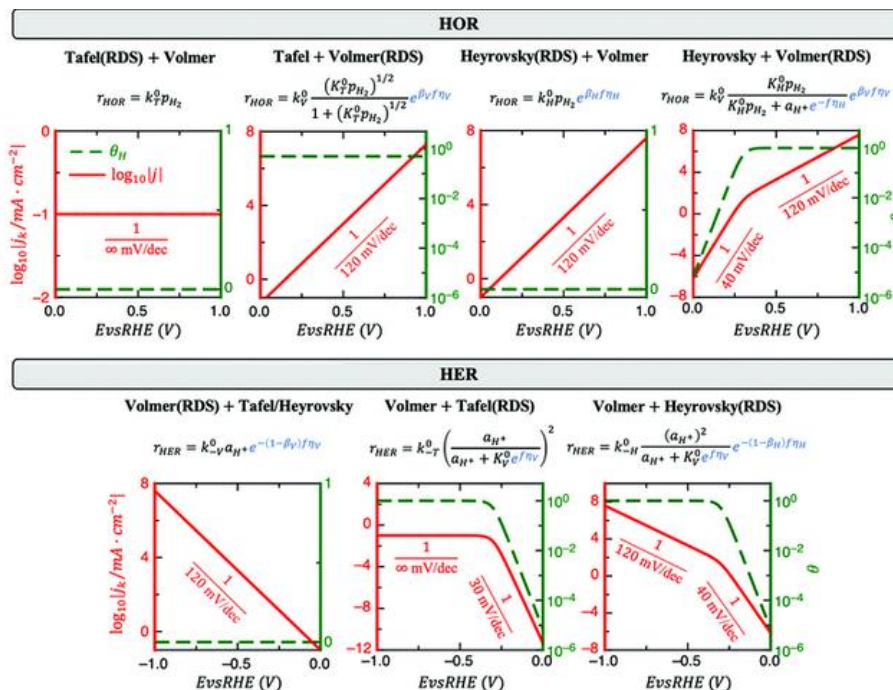
2. Ηλεκτροχημική εκρόφηση, αντίδραση Heyrovsky:



3. Χημική εκρόφηση, αντίδραση Tafel:



Στις παραπάνω αντιδράσεις το σύμβολο (*) αντιπροσωπεύει μια θέση δωρεάν προσφόρησης. Με φορά προς τα δεξιά οι αντιδράσεις αντιστοιχούν στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου(HOR),ενώ με αντίθετη φορά αντιστοιχούν στην αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου(HER).Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούνται από δύο τουλάχιστον βήματα. Μερικά παραδείγματα και τιμές παραθέτονται στην Εικόνα 15[31].



Εικόνα 15 Εξισώσεις ρυθμού, προσομοιωμένα διαγράμματα Ταφελ(κόκκινες γραμμές) και κάλυψη ενεργών ειδών H^* (διακεκομμένες πράσινες γραμμές),για όλες τις πιθανές οδούς αντίδρασης[31]

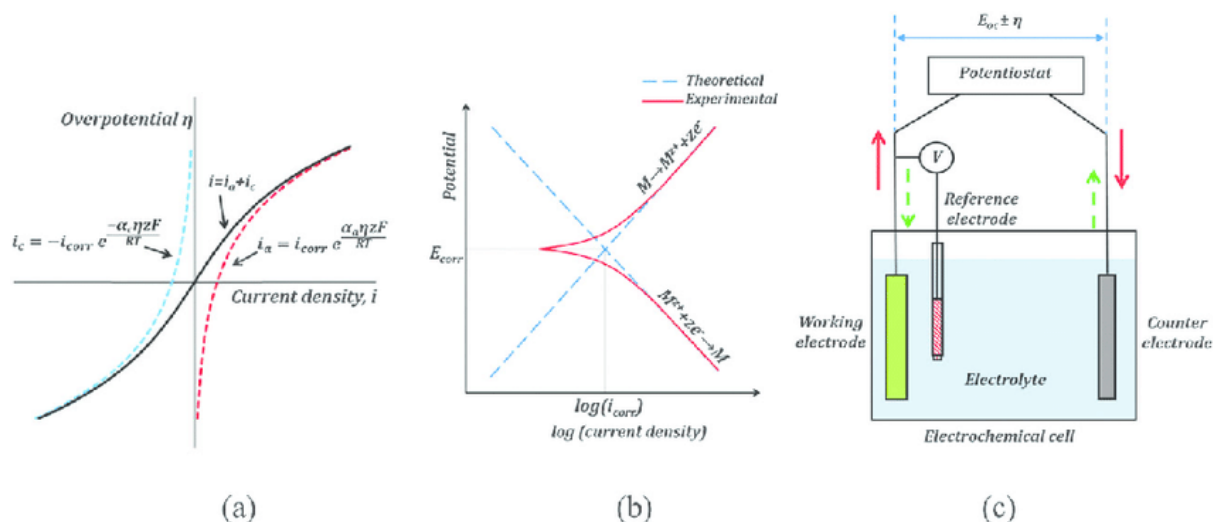
3.2.3 Εξίσωση Butler-Volmer

Σε κατάσταση λειτουργίας ένα ηλεκτρόδιο μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογα με το υπερδυναμικό σε μια καθορισμένη, σε σχέση με την γεωμετρική επιφάνεια, πυκνότητα ρεύματος (της τάξης των 100,400 mA cm⁻²).

Για ρεύματα μεγαλύτερα του 1 mA cm⁻² οι αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου (HER και HOR) μοιράζονται το ίδιο βήμα προσδιορισμού του ρυθμού (RDS). Για αυτό το λόγο επειδή ικανοποιείται η συνθήκη αντιστρεψιμότητας δίνεται η δυνατότητα να υπολογισμοί της πυκνότητας ρεύματος, από την ακόλουθη εξίσωση:

$$j_k = j_0 [e^{\alpha_a F \eta (RT)^{-1}} - e^{-\alpha_c F \eta (RT)^{-1}}] \quad (3.2.5)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Butler-Volmer, όπου F είναι η σταθερά του Faraday που περιγράφει το ηλεκτρικό φορτίο ανά mol στοιχειώδους φορτίου με μονάδα μέτρησης το C mol⁻¹, R είναι η καθολική σταθερά των αερίων με μονάδα μέτρησης το JK⁻¹mol⁻¹, T η θερμοκρασία, α_c και α_a είναι οι συντελεστές μεταφοράς και το a και c συμβολίζουν την άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα.



Εικόνα 16 α) Μια τυπική εξάρτηση ρεύματος και υπερδυναμικού που βασίζεται στην εξίσωση Butler-Volmer β) Οι κόκκινες καμπύλες δείχνουν την γραφική παράσταση Tafel του καθαρού (ανοδικού και καθοδικού) ρεύματος γ) Μια τυπική διάταξη τριών ηλεκτροδίων[32]

Πρέπει να γνωρίζουμε ότι για κινητικά ρεύματα μικρότερα της τάξεως των 95 mV η συνθήκη αντιστρεψιμότητας παύει να ισχύει. Έτσι λοιπόν οι συντελεστές μεταφοράς δεν βρίσκονται με τον ίδιο τρόπο, αλλά αξιολογούνται ως εξής.

$$\alpha_a = \frac{RT}{F} \frac{d \ln j_{k,a}}{dE} \quad (3.2.6)$$

$$\alpha_c = \frac{RT}{F} \frac{d \ln |j_{k,c}|}{dE} \quad (3.2.7)$$

Όπου $j_{k,a}$ και $j_{k,c}$ οι ανοδικές και καθοδικές πυκνότητες κινητού ρεύματος[31].

Για ορισμένες περιπτώσεις που το ρεύμα καθόδου αυξάνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε η πυκνότητα του ρεύματος ανόδου να θεωρείται αμελητέα η εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$j = j_0 e^{-\alpha_c F \eta (RT)^{-1}} \quad (3.2.8)$$

Αντίστοιχα για αύξηση του ρεύματος ανόδου η εξίσωση γράφεται ως:

$$j = j_0 e^{\alpha_a F \eta (RT)^{-1}} \quad (3.2.9)$$

Ένας άλλος τρόπος γραφής των εξισώσεων αυτών είναι:

$$\log(j) = \log(j_0)(-\alpha_c F \eta (RT)^{-1}) \quad (3.2.10)$$

$$\log(j) = \log(j_0)(\alpha_a F \eta (RT)^{-1}) \quad (3.2.11)$$

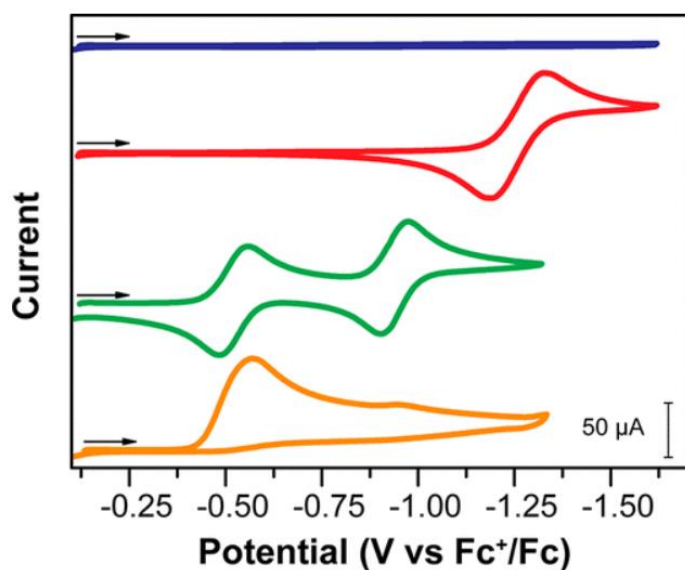
3.3 Κυκλική βολταμετρία

3.3.1 Βασική έννοια κυκλικής βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία CV (Cyclic voltammetry) είναι μία ηλεκτροχημική μέθοδος, με στόχο την απόκτηση πληροφοριών για τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων. Σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο, φτάνει σε κάποιο επιθυμητό σημείο και ύστερα με τον ίδιο ρυθμό επιστρέφει στην αρχική του τιμή. Παρατηρούμε μία κυκλική κίνηση του δυναμικού, όπου προφανώς και πήρε το όνομα της αυτή η μέθοδος. Αυτό που μας ενδιαφέρει στη κυκλική κίνηση του δυναμικού, είναι η αλλαγή στο ρεύμα του ηλεκτροδίου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι, το δυναμικό μετριέται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, ενώ το ρεύμα μετριέται μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου counter. Έτσι λοιπόν συλλέγουμε τις μετρήσεις μας και τις απεικονίζουμε γραφικά. Αυτά τα γραφήματα λέγονται κυκλικά βολταμογράμματα ή απλώς βολταμογράμματα[33], [34].

3.3.2 Βολταμογράμματα

Για να κατανοήσουμε και να μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες από ένα βολταμόγραμμα πρέπει να καταλάβουμε τη δομή του. Στον οριζόντιο άξονα X το βολτόγραμμα αντιπροσωπεύει την παράμετρο του εφαρμοσμένου δυναμικού E που επιβάλλεται στο σύστημα. Στον κατακόρυφο άξονα Y καταγράφεται η ανταπόκριση του ρεύματος του ηλεκτροδίου. Κάποια παραδείγματα βολταμογραμμάτων επισυνάπτονται στην Εικόνα 17.

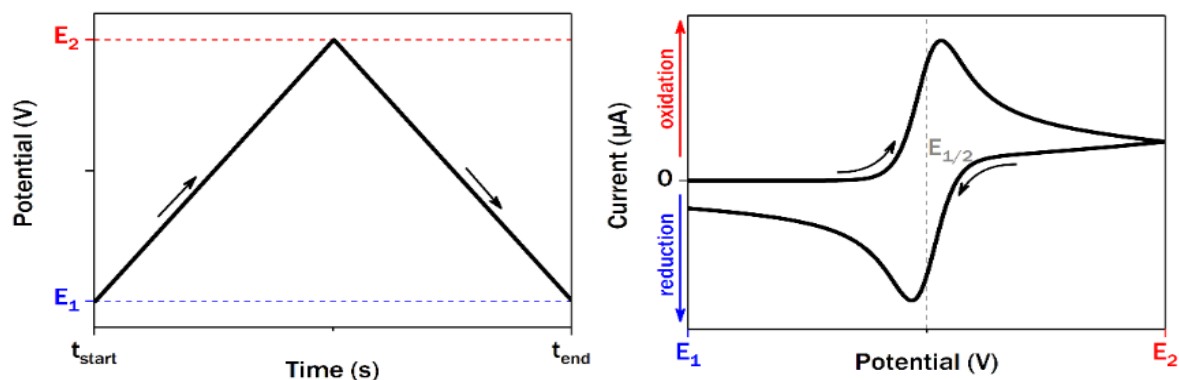


Εικόνα 17 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας[33]

Για την Εικόνα 17 ισχύουν: γυμνό ηλεκτρόδιο υπό N_2 (μπλε ίχνος), ένα γυμνό ηλεκτρόδιο κάτω από τον αέρα (κόκκινο ίχνος), $[CoCr(dppr)(CH_3CN)](PF_6)_2$ (dppr = διφαινυλοφωσφινοαιθάνιο) υπό N_2 (πράσινο ίχνος), $[CoCr(dppr)(CH_3CN)](PF_6)_2$ υπό αέρα (πορτοκαλί ίχνος). Βολταμογράμματα που καταγράφηκαν σε διάλυμα CH_3CN 0,25 M $[NBu_4][PF_6]$ στα $v=100\text{ mVs}^{-1}$.

Από τα πρώτα πράγματα που παρατηρούμε στην Εικόνα 17 είναι ένα βέλος σε κάθε ένα βολταμογράμματα ξεχωριστά. Σε αυτά τα βολταμογράμματα το βέλος βρίσκεται στα αριστερά και έχει κατεύθυνση δεξιά. Αυτή η κατεύθυνση μας υποδεικνύει την αρχή και την φορά με την οποία σαρώθηκε το δυναμικό για την καταγραφή των δεδομένων. Σε αυτό το παράδειγμα γίνεται σάρωση προς τα εμπρός. Το δυναμικό σαρώνεται αρνητικά από το δυναμικό εκκίνησης E_1 προς το δυναμικό μεταγωγής E_2 και καταγράφεται το καθοδικό ίχνος, έπειτα το δυναμικό σαρώνεται θετικά επιστρέφοντας στο E_1 και έτσι καταγράφεται το ανοδικό ίχνος.

Επίσης αναφέρθηκε ο όρος $v=100\text{ mV s}^{-1}$ αυτή είναι η ταχύτητα σάρωσης που επιβάλλεται στη μέτρηση και δηλώνει ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος το δυναμικό μεταβλήθηκε γραμμικά με ταχύτητα 100 mV ανά δευτερόλεπτο. Στην Εικόνα 18 μπορούμε να δούμε πολύ καθαρά την αλλαγή του δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο, αλλά και το ανοδικό και καθοδικό ίχνος που αναλύθηκε παραπάνω.



Εικόνα 18 Γράφημα αναπαράστασης δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο και εναπόθεση αντίστοιχου βολταμογράμματος[33]

3.3.3 Πληροφορίες από βολταμογράμματα

Αναλύοντας τα βολταμογράμματα στο καθοδικό ίχνος παρατηρούμε ότι, το ρεύμα αρχίζει και αυξάνεται και φτάνει σε ένα μέγιστο σημείο, όπου η τιμή του σε αυτό το σημείο συμβολίζεται με $i_{p,c}$. Ένας λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι υπάρχουν αναλυόμενες ουσίες στο σύστημα. Αυτό που εξηγεί την πορεία του καθοδικού ίχνους είναι ότι η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας μειώνεται, κοντά στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Στο ανοδικό ίχνος, το ρεύμα αρχικά μειώνεται με την μέγιστη τιμή μείωσης να συμβολίζεται με $i_{p,a}$.

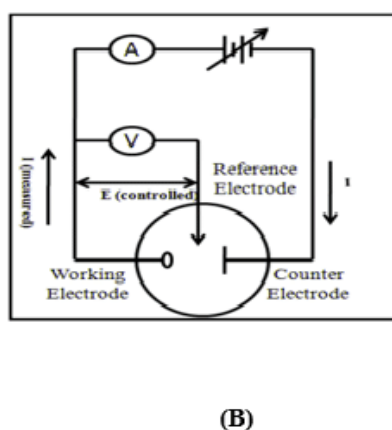
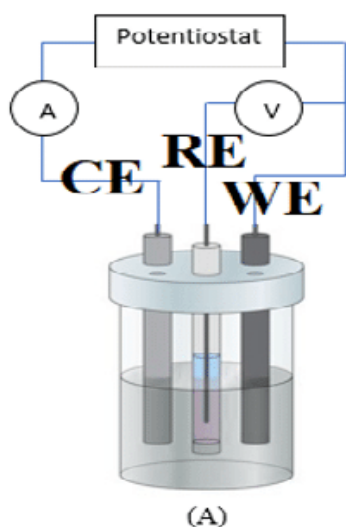
Αν το ζευγάρι οξειδοαναγωγής είναι αντιστρέψιμο τότε στο ανοδικό ίχνος η αναλυόμενη ουσία ξανά οξειδώνεται, προκαλώντας με αυτό τον τρόπο ρεύμα αντίστροφης πολικότητας από ότι πριν. Όσο πιο αναστρέψιμο είναι το ζευγάρι, τόσο πιο παρόμοιες θα είναι οι κορυφές της οξείδωσης και της αναγωγής. Όλα αυτά συμβάλλουν το σχήμα “πάπιας” που έχουν παρομοιαστεί τα βολταμογράμματα της κυκλικής βολταμετρίας, Εικόνα 17,18[34].

3.4 Συστήματα τριών ηλεκτροδίων και μεγέθη

3.4.1 Ανάλυση συστήματος τριών ηλεκτροδίων

Ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια:

1. Ηλεκτρόδιο Αναφοράς RE(reference electrode)
2. Ηλεκτρόδιο counter CE(counter electrode)
3. Ηλεκτρόδιο Εργασίας WE(working electrode)



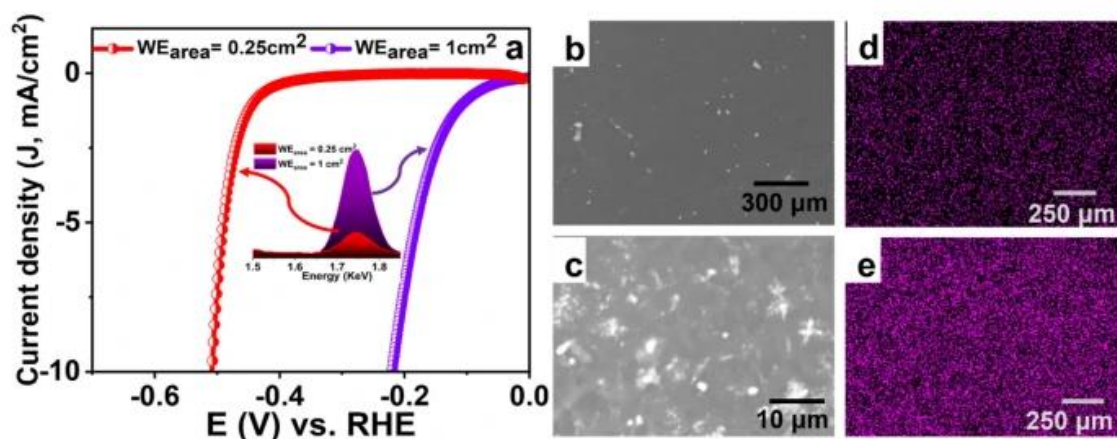
Εικόνα 19 (Α)Ένα κελί τριών ηλεκτροδίων με χρήση ανίχνευσης κυκλικής βολταμετρίας CV,(Β) κύκλωμα κυψέλης CV[35]

Ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων, έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με ένα σύστημα με δύο. Έτσι λοιπόν, ένα κανονικό σύστημα δύο ηλεκτροδίων δεν είναι σε θέση να διατηρήσει ένα επαρκώς σταθερό δυναμικό, για να επιτρέψει τη μέτρηση της αντίστασης κατά μήκος του ηλεκτροδίου εργασίας. Ενώ ταυτόχρονα τα συμβάντα οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, εξουδετερώνουν το ρεύμα. Αυτά τα μειονεκτήματα προσπαθεί να εξουδετερώσει το επιπλέον ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο ρόλος του ηλεκτροδίου αναφοράς είναι να λειτουργεί ως σημείο αναφοράς για την μέτρηση και τον έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, χωρίς να επηρεάζει τις τιμές του ρεύματος. Επίσης οι αλλαγές του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας μπορούν να ληφθούν χωρίς να επηρεάζονται από τις αλλαγές που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο counter [35].

3.4.2 Μεγέθη ηλεκτροδίων και επιδράσεις

Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, έχει επίδραση στο ρυθμό διάλυσης του ηλεκτροδίου counter. Τα ηλεκτρόδια counter, χρησιμοποιούνται για να διατηρούν το ρυθμό της μισής αντίδρασης που συμβαίνει στις επιφάνειες τους ταχύτερο, από το ρυθμό της άλλης μισής αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Έτσι, αν η μισή αντίδραση στο ηλεκτρόδιο counter είναι πιο αργή από την συμπληρωματική στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το καταγεγραμμένο ρεύμα θα είναι παραπλανητικό καθώς η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο counter θα υπαγορεύει την τρέχουσα απόκριση. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα το ηλεκτρόδιο counter θα πρέπει να έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγαλύτερη επιφάνεια από το ηλεκτρόδιο εργασίας (περίπου 10 φορές), για να εξασφαλιστεί η γρήγορη κινητική της αντίδρασης.

Στη συνέχεια για να αποσαφηνιστεί το παραπάνω διεξήχθη ένα πείραμα, όπου το μέγεθος του ηλεκτροδίου counter παραμένει σταθερό ενώ το μέγεθος του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται. Το υλικό των ηλεκτροδίων είναι η πλατίνα. Καθώς η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας αυξάνεται, το υπερδυναμικό μειώνεται δραστικά, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό διάλυσης και επιπλέον εναπόθεσης της πλατίνας στο ηλεκτρόδιο εργασίας [35].



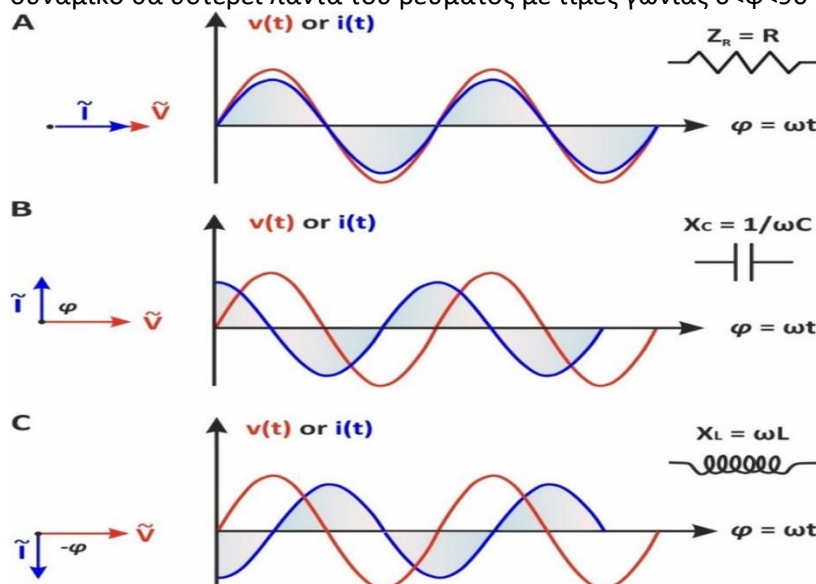
Εικόνα 20 Εναλλαγές μεγέθους στο ηλεκτρόδιο εργασίας σε αντίθεση με το αντίθετο ηλεκτρόδιο [35]

Για την Εικόνα 20: (α) Καμπύλες LSV χρησιμοποιώντας φύλλο Pt ως CE ενώ μεταβάλλεται η περιοχή του WE, το ένθετο στο (α) δείχνει τη διαφορά στην ένταση του σήματος EDX του Pt που εναποτίθεται στα δύο WE μετά την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, και (β , γ) Εικόνες FESEM των WEs με εμβαδόν 0.25 cm^2 και 1 cm^2 μετά την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, αντίστοιχα.

3.5 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης(EIS)

Η φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης είναι μία ηλεκτροχημική τεχνική, με την οποία μπορούν να χαρακτηριστούν διάφορες ιδιότητες των υλικών και των διεπιφανειών των ηλεκτρικά αγωγίμων ηλεκτροδίων.

Όταν μια εναλλασσόμενη πηγή ενέργειας τροφοδοτεί ένα σύστημα το οποίο αποτελείται μόνο από αντιστάσεις, οι τιμές της τάσης και του ρεύματος ακολουθούν τους τύπους: $V(t)=V_0\sin(\omega t)$ (3.5.0) για την τάση, $I(t)=I_0\sin(\omega t)$ (3.5.1) για το ρεύμα και η συχνότητα $f=\omega/2\pi$ (3.5.2). Όταν το σύστημα αυτό αποτελείται και από άλλα ηλεκτρικά στοιχεία, όπως πηνία ή πυκνωτές, γίνεται κάποια τροποποίηση στον τύπο του ρεύματος (3.5.1), σε $I(t)=I_0\sin(\omega t + \phi)$. Το σύμβολο ϕ υποδηλώνει την αρχική φάση στην κυματομορφή του ρεύματος, με την οποία είτε προπορεύεται την κυματομορφή της τάσης ή την ακολουθεί. Στη διπλωματική αυτή δεν μας ενδιαφέρουν τα πηνία, όπου μειώνουν την γενική τιμή της ϕ , σε αντίθεση με πυκνωτές που την αυξάνουν. Ένα σύστημα που αποτελείται μόνο από πυκνωτές, η τιμή της φάσης ϕ είναι 90° (μοίρες). Ενώ αν αποτελείται μόνο από αντιστάσεις είναι ίση με μηδέν. Αν το σύστημα αποτελείται και από τα δυο, και χωρικά και ωμικά στοιχεία, τότε το δυναμικό θα υστερεί πάντα του ρεύματος με τιμές γωνίας $0 < \phi < 90$ [36].

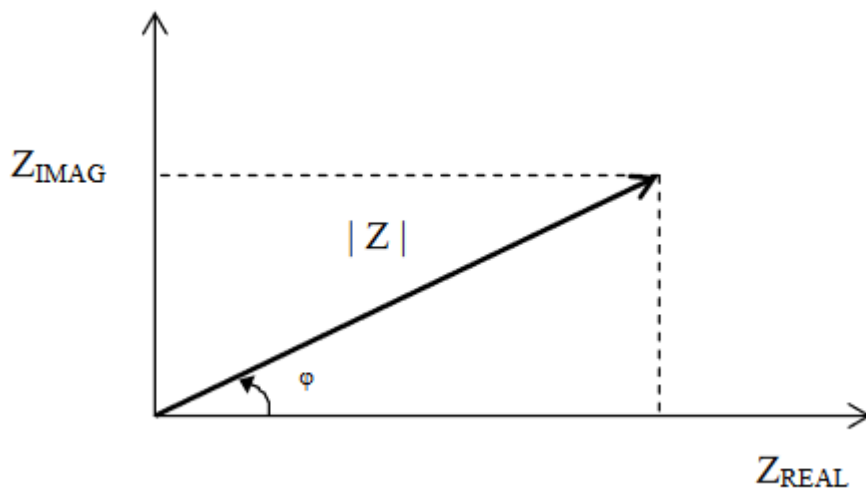


Εικόνα 21 Εναλλαγές της γωνίας ϕ σε σχέση με τα ηλεκτρικά στοιχεία[37]

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3.1.3 το ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να εκφραστεί με κάποια ισοδύναμη θεωρητική τιμή αντίστασης. Ένα σύστημα που περιέχει και ωμικά και χωρικά στοιχεία μπορεί να εκφραστεί από την σύνθετη αντίσταση $Z(\omega) = V(t) / I(t)^{-1}$ (3.5.3), το μέτρο της οποίας είναι $|Z(\omega)| = \{V_0 / I_0^{-1}\}(\omega)$ (3.5.4), και γωνία φάσης $\phi(\omega)$.

Η σύνθετη αντίσταση αποτελείται από ένα πραγματικό και ένα φανταστικό μέρος $Z(\omega) = Z' + jZ''$ (3.5.6). Z' είναι το πραγματικό μέρος, όπου σε ένα δεξιόστροφο ορθογωνικό σύστημα αξόνων κατευθύνεται στον άξονα των x . Z'' είναι το φανταστικό μέρος, που στον ορθογωνικό πίνακα κατευθύνεται στον άξονα των y . Η σύνθετη αντίσταση Z μπορεί να αναπαρασταθεί και με ορθοκανονικές και με πολικές συντεταγμένες.

Για τις ορθοκανονικές το πραγματικό μέρος ακολουθεί τον τύπο $Z' = |Z| \cos(\phi)$ (3.5.7), το φανταστικό $Z'' = |Z| \sin(\phi)$ (3.5.8) με γωνία φάσης ίση με $\phi = \tan(Z'' / Z')$ (3.5.9) και μέτρο $|Z| = [Z'^2 + Z''^2]^{1/2}$ (3.5.10). Σε πολική μορφή, το Z μπορεί να γραφεί ως $Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi)$ (3.5.11), που μπορεί να μετατραπεί σε ορθογωνική μορφή μέσω της σχέσης Euler: $\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi)$ (3.5.12)[38].



Εικόνα 22 Γράφημα ορθοκανονικού συστήματος αντιστάσεων[37], [39]

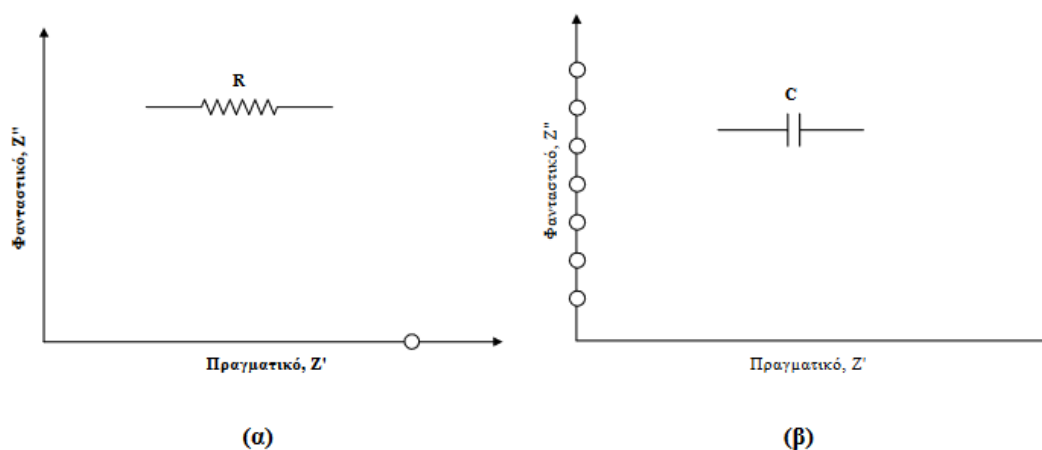
Η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης λαμβάνει μετρήσεις όσον αφορά την σύνθετη αντίσταση Z , σε σχέση με ένα ευρύ φάσμα τιμών συχνότητας f .

Τα συμπεράσματα που απορρέουν από την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

α) Σε αυτές που σχετίζονται με το υλικό, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η ευκινησία των φορτίων, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των φορτισμένων.

β) Σε αυτές που σχετίζονται με τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – υλικού όπως οι σταθερές ρυθμών αντιδράσεων ρόφησης, οι χωρητικότητες στην περιοχή της διεπιφάνειας και οι συντελεστές διάχυσης ουδέτερων ειδών στο ηλεκτρόδιο.

Τέλος το εκάστοτε ηλεκτροχημικό σύστημα, μπορεί πλέον με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης να παρομοιαστεί σε ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό σύστημα, που αποτελείται από αντίσταση R και πυκνωτή C .



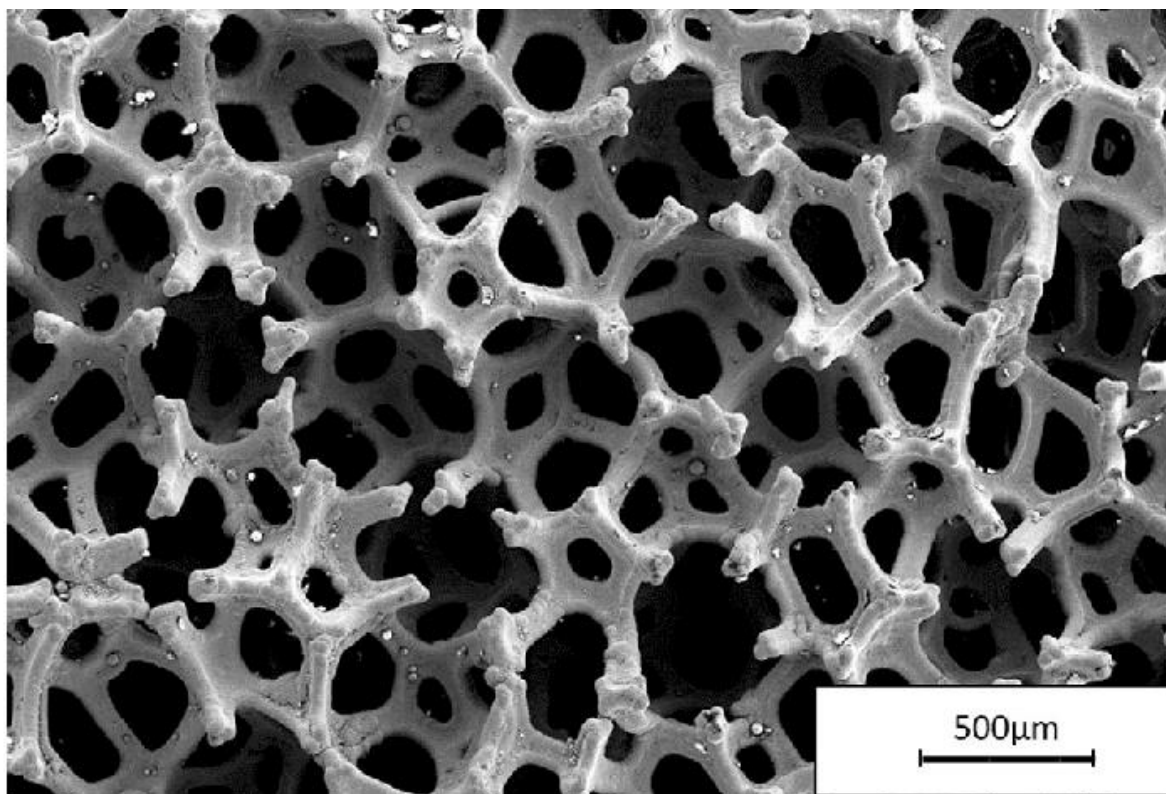
Εικόνα 23 Α), Β), ιδανική αντίσταση και ιδανικός πυκνωτής αντίστοιχα[39]

4. Πειραματικό μέρος

Στο κομμάτι αυτό διεξήχθη η κατασκευή νανοδομημένων ηλεκτροδίων της παραγωγής υδρογόνου. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε μεταξύ άλλων είναι της υδροθερμίας που αναπτύχθηκε θεωρητικά και παραπάνω. Μετά τη διαδικασία κατασκευής των ηλεκτροδίων έγινε μέτρηση της απόδοσης τους όσον αφορά της ηλεκτρο-καταλυτικές τους ιδιότητες, με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών, και σύγκριση μεταξύ τους.

4.1 Σύνθεση υλικών

Σε αυτό το κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας κατασκευάσαμε τα ηλεκτρόδια με την μέθοδο της υδροθερμίας. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το Nickel Foam(αφρός νικελίου), εξαένυδρο Νιτρικό Δημήτριο ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), εξαένυδρο Νιτρικό Νικέλιο ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH). Nickel Foam(NF) ή αφρός νικελίου είναι η αρχική επιφάνεια πάνω στην οποία θα εναποθετηθούν οι νανοδομές μέσω της μεθόδου της υδροθερμίας.



Εικόνα 24 Δομή από κομμάτι Nickel Foam[40]

Το Nickel Foam είναι ένα σύνθετο προϊόν συνδεδεμένων κυψελών με μεγάλη ενεργό επιφάνεια. Είναι ένας μεταλλικός αφρός χαμηλής πυκνότητας με ποσοστό πορώδους 75%-95%. Έχει υψηλή αντοχή, είναι εξαιρετικά εύπλαστο, όλκιμο και χαρακτηρίζεται από την υψηλή αντοχή στη θερμότητα και την εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα. Βρίσκει χρήσεις σε διάφορες εφαρμογές όπως ψήκτρες, θερμομόνωση και ηλεκτρονική ψύξη. Αντέχει σε θερμοκρασίες έως και 1100 °C, για τον λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εξαιρετικά θερμά περιβάλλοντα. Επειδή το νικέλιο δεν μπορεί να

οξειδωθεί εύκολα ο μεταλλικός του αφρός είναι ανθεκτικός, μακράς διάρκειας και έχει αντίσταση στη διάβρωση, μπορεί να αποδώσει καλά σε σκληρά περιβάλλοντα και όξινες ή αλκαλικές συνθήκες. Χρησιμοποιείται κυρίως για εφαρμογές που χρειάζονται εξαιρετικούς ηλεκτρικούς αγωγούς, λόγω της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που διαθέτει. Βοηθά στην ομαλή ροή ισχύος και υψηλή απόδοση. Η σταθερότητά του, το ελαφρύ ή υψηλό πορώδες το καθιστούν εξαιρετική επιλογή για εφαρμογές μπαταρίας και υπερπυκνωτών. Χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για επί τόπου ιεραρχική προετοιμασία ηλεκτροδίων και εναπόθεση λεπτού φιλμ. Μειώνει την αντίσταση μεταφοράς ιόντων και διευκολύνει τη διάχυση των αερίων προϊόντων. Χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών εφαρμογών όπως ηλεκτρονικά, αεροδιαστημική, αποθήκευση ενέργειας, χημική μηχανική, είναι σημαντικό συστατικό μπαταριών, κυψελών καυσίμου, συστημάτων φιλτραρίσματος, χρησιμοποιείται σε καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, καταλυτική καύση και καταλυτικά φίλτρα για σωματίδια κινητήρων ντίζελ. Χρησιμοποιείται επίσης σε πολλές άλλες σύγχρονες τεχνολογικές εφευρέσεις.

Διαδικασία παρασκευής:

Αρχικά σκοπός μας είναι η παρασκευή τριών ηλεκτροδίων αφρού νικελίου, με την μέθοδο της υδροθερμίας, εναποθέτοντας το κράμα NiCe. Τα τρία αυτά ηλεκτρόδια θα έχουν διαφορετική ποσότητα Ni(νικελίου) και Ce(δημητρίου), και με αυτόν τον τρόπο θα δημιουργήσουμε τα εξής ηλεκτρόδια NiCe@NF-90% Ni, NiCe@NF-95% Ni, NiCe@NF-98% Ni. Τα ποσοστά συμβολίζουν την σχέση των ποσοστών των mol's των στοιχείων Ni και Ce που βρίσκονται μέσα στο υδατινό διάλυμα NiCe. Για το ηλεκτρόδιο NiCe@NF-90% Ni έχουμε 0.0003mol Ce (δημητρίου) και 0.003mol Ni(νικελίου). Στο κάθε ένα ηλεκτρόδιο έγινε ακριβώς η ίδια διαδικασία με εναλλαγές στις ποσότητες των χημικών στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την δημιουργία του NiCe@NF-90% Ni, χρησιμοποιήθηκε 0.279 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 4.955 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 87.5 mL υπερκάθαρο H_2O . Αρχικά το εξαένυδρο νιτρικό δημήτριο και το εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο είναι άλατα, για αυτό τον λόγο τα διαλύουμε σε ξεχωριστά δοχεία μοιράζοντας αναλόγως την ποσότητα του υπερκαθαρού νερού για την ευκολότερη διάλυση τους, για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας. Για όλες τις αναδεύσεις το μηχανήμα της μαγνητικής ανάδευσης ήταν κάτω από την απαγωγό εστία. Όταν διαλυθούν πλήρως τα άλατα, τα βάζουμε και τα δύο σε ένα δοχείο, έχοντας έτσι δημιουργήσει το υδατικό διάλυμα NiCe.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και 67.4 g NaOH σε 37.5 mL υπερκάθαρο H_2O . Το καυστικό Νάτριο ήταν σε μορφή πέλετ και για την διάλυση του στο υπερκαθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν δύο δοχεία, στο ένα μετρήθηκε στη ζυγαριά ακριβείας η ποσότητα του καυστικού Νατρίου και στο άλλο του νερού. Το δοχείο με το νερό τοποθετήθηκε μόνο του πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα ενεργοποιώντας την ανάδευση. Αναγκαστικά για την επόμενη διαδικασία ενεργοποιήθηκε η απαγωγός εστία, διότι η το καυστικό νάτριο ως ισχυρή βάση όταν αναμιγνύεται με το νερό διαλύεται πολύ βίαια και ως εξώθερμη αντίδραση η χρήση της απαγωγού εστίας είναι απαραίτητη. Στη συνέχεια τα πέλετ καυστικού Νατρίου τοποθετούνται με προσοχή σε μικρές ποσότητες μέσα στο νερό μέχρι την πλήρη διάλυση τους.

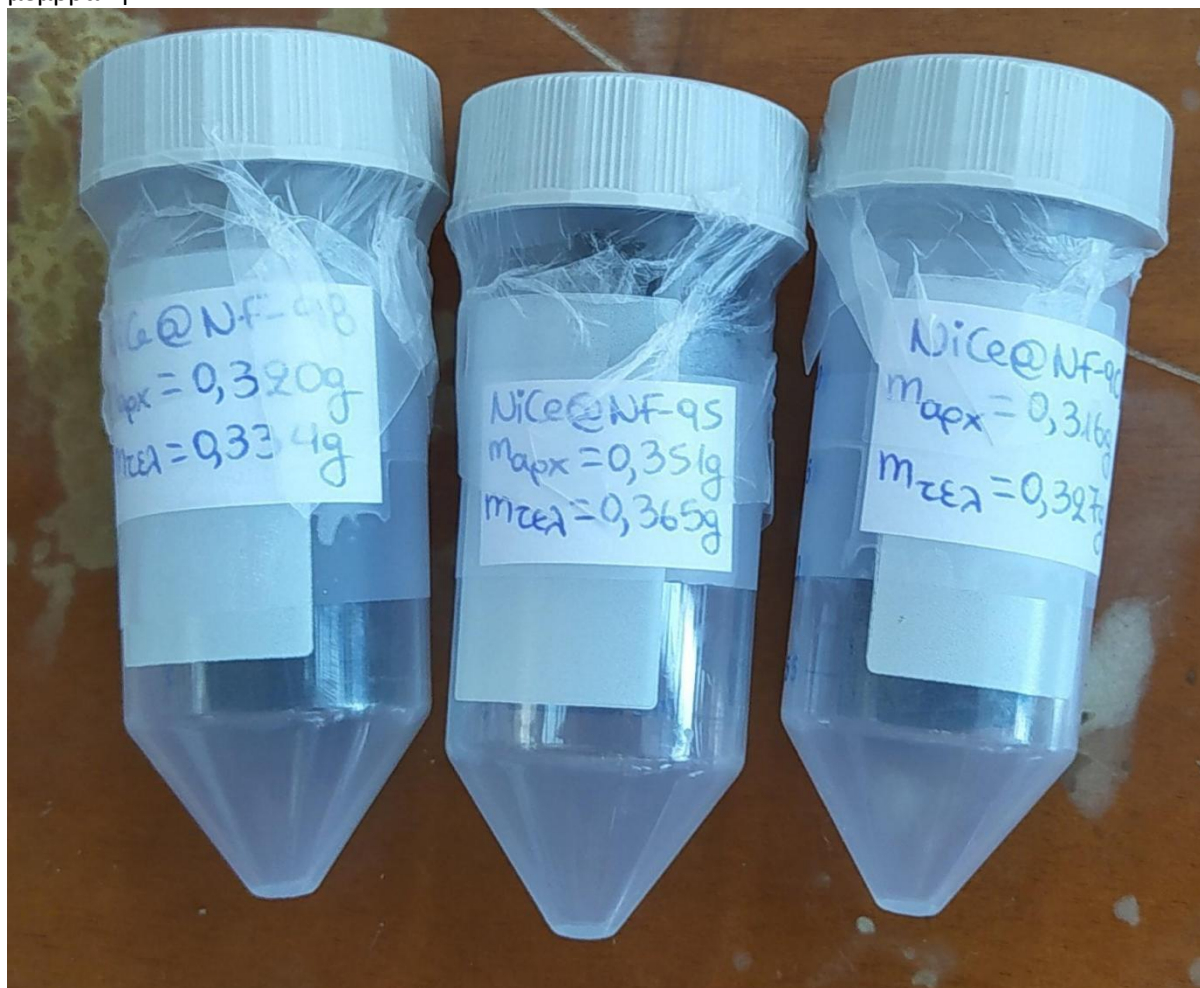
Έπειτα, έχοντας ήδη το δοχείο με το διαλυμένο καυστικό Νάτριο πάνω στον αναδευτήρα και κάτω από την απαγωγό εστία, προσθέτουμε σε αυτό το διάλυμα του NiCe. Συνεχίζουμε την ανάδευση για 1 ώρα, έως την δημιουργία ενός γαλακτώδους πολτού. Σε αυτό το σημείο καθαρίζουμε τον αφρό Νικελίου με πλύσεις Αιθανόλης, βάζουμε το γαλακτώδη πολτό μέσα σε ένα δοχείο από Teflon και τοποθετούμε τον αφρό Νικελίου μέσα στο δοχείο, προσέχοντας παρόλα αυτά να είναι πλήρως βυθισμένο μέσα σε αυτό.

Η γήρανση του Nickel foam είναι η επόμενη διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα στο πείραμα, η οποία πραγματοποιείται για 24 ώρες στους 90 βαθμούς Κελσίου. Για την ενέργεια αυτή χρησιμοποιήθηκε ένας προγραμματιζόμενος φούρνος, στον οποίο ορίζεται η τελική θερμοκρασία που επιθυμεί ο χρήστης καθώς και το βήμα(σε βαθμούς Κελσίου ανά λεπτό) της αύξησης της θερμοκρασίας από την

θερμοκρασία περιβάλλοντος έως την τελική θερμοκρασία. Μετά το πέρας της γήρανσης ο αφρός Νικελίου παρέμεινε στο δοχείο μέχρι να ηρεμήσει και να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για να ακολουθήσουν οι πλύσεις του αφρού πρώτα με υπερκαθαρό νερό τρεις φορές κι έπειτα με αιθανόλη άλλες τρεις φορές. Ακολουθεί ξήρανση του αφρού για 12 ώρες στους 90 βαθμούς Κελσίου και αμέσως μετά η πύρωση του αφρού στους 500 βαθμούς για 2 ώρες. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί πως στην διαδικασία της γήρανσης και της ξήρανσης το βήμα είναι στους 2°C/min, ενώ στη διαδικασία της πύρωσης το βήμα είναι 5°C/min.

Για το NiCe@NF-95% Ni ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω, απλώς, χρησιμοποιούνται 0.133 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 66.126 g NaOH. Για το NiCe@NF-98% Ni χρησιμοποιούνται 0.051 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 65.412 g NaOH.

Τέλος τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε κλειστά δοχεία, κλείνοντας τα αεροστεγώς με μία ελαστική μεμβράνη.



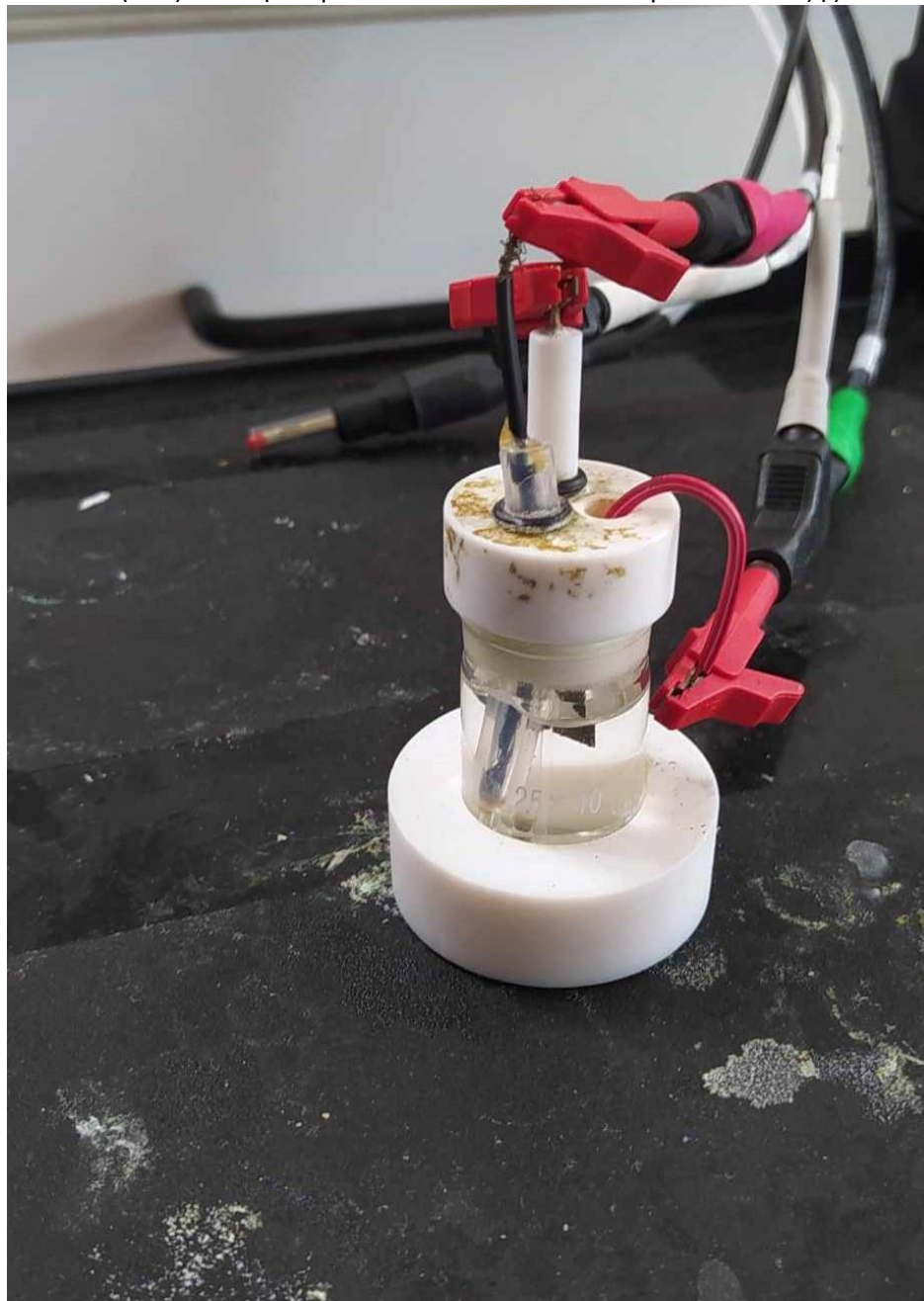
Εικόνα 25 Δοχεία αποθήκευσης νανοδομημένων ηλεκτροδίων

Με αυτό τον τρόπο μεταφέρθηκαν από το εργαστήριο Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων στο εργαστήριο Δομής της Ύλης & Φυσικής Λείζερ προς αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς.

4.2 Ηλεκτροχημική μελέτη των προς ανάπτυξη ηλεκτροδίων

Μετά το πέρας της δημιουργίας των νάνο-δομών πάνω στα Nickel-foam(αφρών νικελίου) σειρά έχει η μέτρηση αυτών, όσον αφορά τις ηλεκτρο-καταλυτικές ιδιότητες τους. Η διαδικασία των μετρήσεων

έγινε ξεχωριστά για το κάθε ένα ηλεκτρόδιο. Τα Nickel-foam αρχικά κόπηκαν σε μικρότερες διαστάσεις, διότι ήταν αρκετά μεγάλα για να χωρέσουν στο κελί του συστήματος τριών ηλεκτροδίων που θα χρησιμοποιηθεί στο πείραμα. Οι διαστάσεις των κομμένων Nickel-foam μετρήθηκαν με παχύμετρο ακριβείας κλίμακας βερνιέρου, έτσι ώστε να καταγραφεί η επιφάνεια σε τετραγωνικά εκατοστά(cm^2) κάθε ηλεκτροδίου. Το τελικό αποτέλεσμα είναι το εξής:



Εικόνα 26 Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα

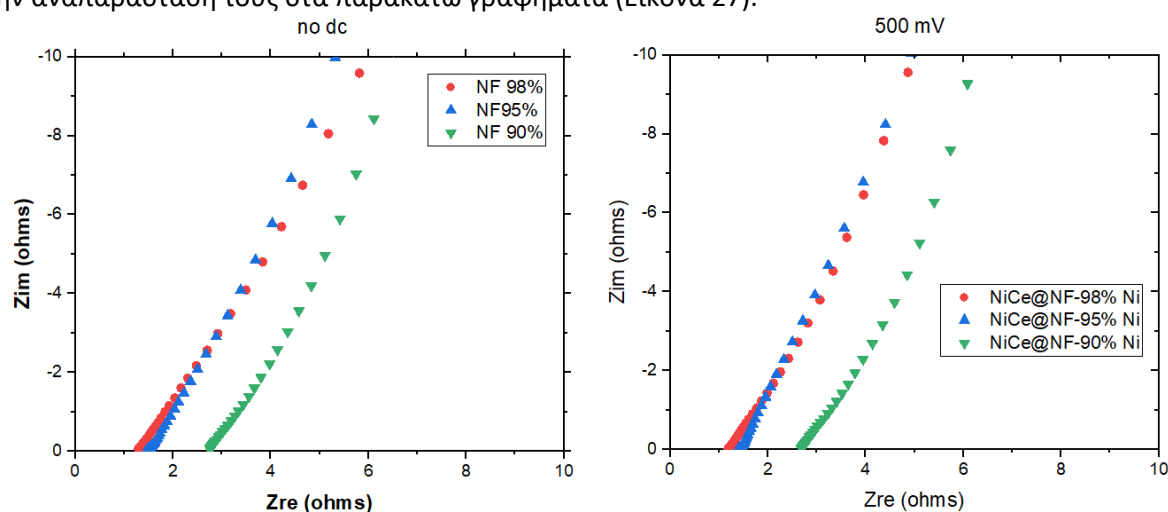
Όσον αφορά το σύστημα τριών ηλεκτροδίων, όπως βλέπουμε στην Εικόνα 26, στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης υδροξείδιο του καλίου ή καυστική ποτάσα, που είναι μια ισχυρή βάση με χημικό τύπο KOH.

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας(WE) χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα Nickel-foam με εναπόθεση NiCe-X, ως ηλεκτρόδιο counter (CE) χρησιμοποιήθηκε πλατίνα(Pt) και τέλος ως ηλεκτρόδιο αναφοράς(RE) ο χλωριούχος άργυρος (Ag/AgCl 3.5M KCl).

Όλα αυτά, όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 26 συνδέθηκαν σε ένα εργαστηριακό σταθμό ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη όπου με την χρήση του λογισμικού του (Versa Studio), καταγράφηκαν όλα τα δεδομένα.

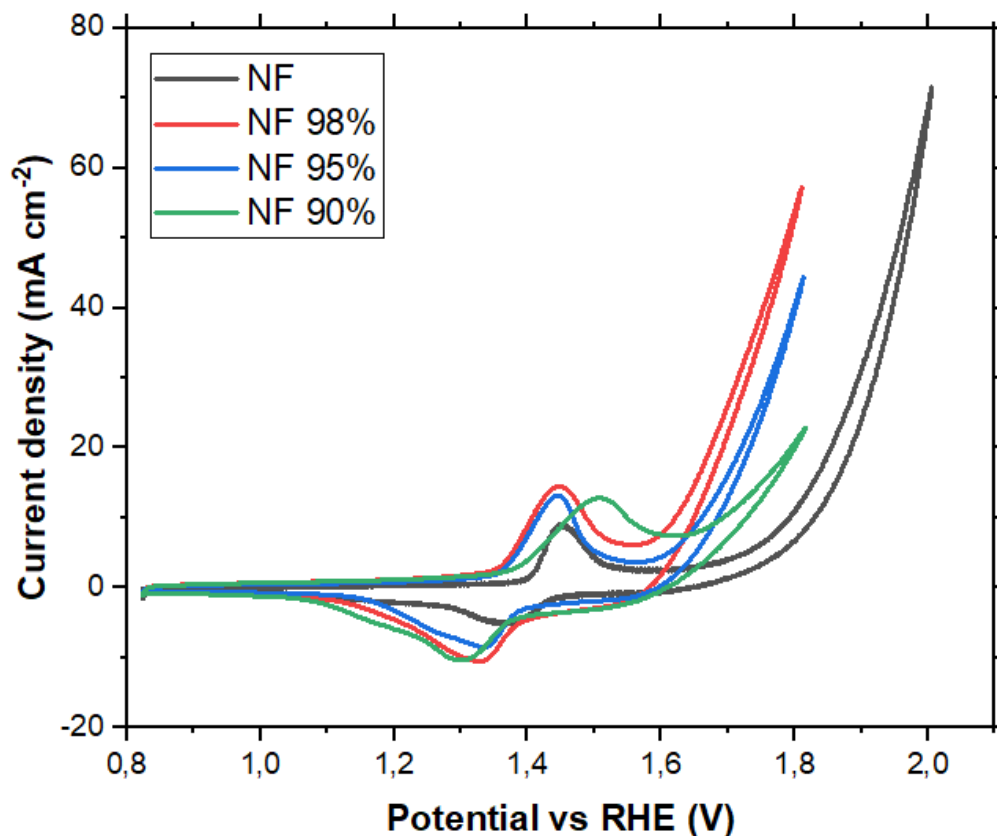
Η διαδικασία καταγραφής είναι και για τα τρία ηλεκτρόδια η ίδια. Αρχικά συνδέθηκε και τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο στο σύστημα τριών ηλεκτροδίων, ενεργοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης / γαλβανοστάτης και συνδέθηκε με το σύστημα τριών ηλεκτροδίων αλλά και με τον υπολογιστή μας. Αρχικά, έχοντας ανοίξει το λογισμικό του μηχανήματος (Versa Studio), «ενεργοποιούμε» το ηλεκτρόδιο με την ηλεκτροχημική τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας (CV) αλλάζοντας το δυναμικό από τα -200 έως 400 mV για 30 κύκλους.

Οι πρώτες μετρήσεις συσχετίζονται με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS). Για 0 αλλά και για 500 mV προγραμματίστηκε η συχνότητα ρεύματος να ξεκινήσει από 10 KHz και να φτάσει μόλις σε 0.1 Hz, μετρώντας τις τιμές της αντίστασης κατά το εύρος αλλαγής της συχνότητας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποθηκεύτηκαν και χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την αναπαράσταση τους στα παρακάτω γραφήματα (Εικόνα 27).



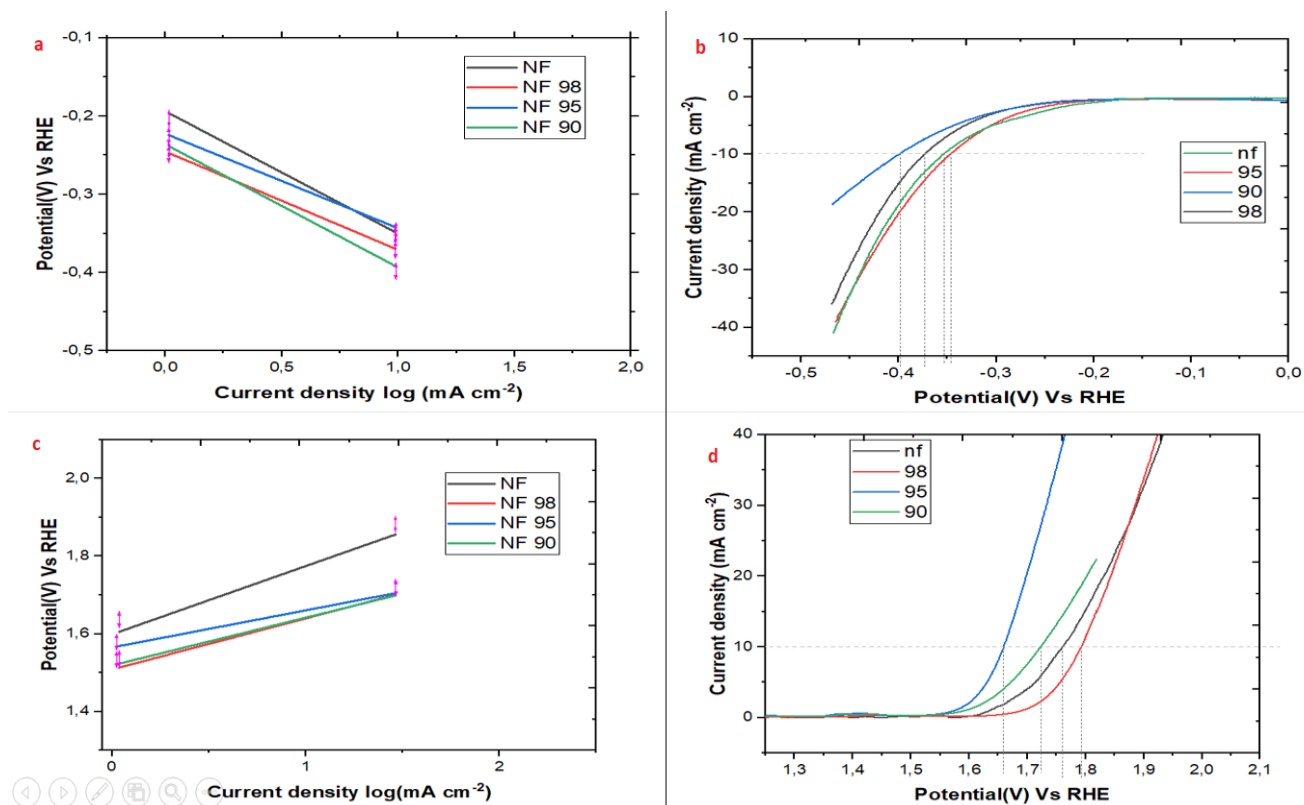
Εικόνα 27 Διάγραμμα EIS για 0mV και 500mV

Η επόμενη ηλεκτροχημική τεχνική που έλαβε μέρος είναι η κυκλική βολταμετρία (CV). Σε αυτήν την τεχνική ορίσαμε το εύρος κίνησης του δυναμικού από τα -0.2 έως τα 0.8 V με διάφορες τιμές για το βήμα της σάρωσης. Οι τιμές του βήματος σάρωσης είναι 10, 20, 30, 50 και 100 mV s⁻¹, για κάθε μέτρηση. Οι τιμές του δυναμικού και τις έντασης του ρεύματος αποθηκεύτηκαν μετά το πέρας κάθε μέτρησης. Το αξιοσημείωτο σε αυτό το σημείο είναι ότι οι τιμές της έντασης του ρεύματος δεν θα είναι αντιπροσωπευτικές της απόδοσης του εκάστοτε ηλεκτροδίου, διότι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό μετατρέψαμε την ένταση του ρεύματος σε πυκνότητα έντασης ρεύματος, που υποδηλώνει την ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που διαδίδεται ανά μονάδα επιφάνειας. Οι τιμές της πυκνότητας έντασης ρεύματος που μετρήθηκαν είναι της τάξης των (mA cm⁻²), άρα για την μετατροπή αυτό που έγινε ήταν να διαιρεθεί το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στις τιμές της έντασης του ρεύματος. Επιπλέον στις τιμές του δυναμικού προστέθηκαν +1.023V του χλωριούχου αργύρου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.



Εικόνα 28 Γράφημα κυκλικής βολταμετρίας όλων των ηλεκτροδίων στα 100 mV s^{-1}

Τέλος η τεχνική της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τις δύο επόμενες μετρήσεις, η μία μέτρηση αποσκοπεί στην αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) και η άλλη στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Στην συγκεκριμένη τεχνική καταγράφονται οι τιμές της έντασης του ρεύματος σε σχέση με το δυναμικό. Το εύρος των τιμών του δυναμικού και το βήμα της σάρωσης του είναι τα παραμετροποιημένα μεγέθη. Για την HER το εύρος του δυναμικού ορίστηκε από -0.9 έως -1.5 V ενώ για την OER από 0.1 έως 0.8 V και το βήμα σάρωσης μόλις στο 1 mV s^{-1} και για τις δύο μετρήσεις. Σκοπός είναι η είσοδος των μετρήσεων στην εξίσωση Tafel και η εύρεση της κλίσης αυτής της εξίσωσης. Όπως και στην προηγούμενη τεχνική αλλάζουμε την ένταση ρεύματος σε πυκνότητα έντασης ρεύματος, καθώς επίσης προσθέτουμε 1.023 V στις τιμές του δυναμικού. Επιπλέον λογαριθμίζουμε τις απόλυτες τιμές της πυκνότητας έντασης ρεύματος για τα γραφήματα της κλίσης Tafel.



Εικόνα 29 α) διάγραμμα Tafel HER β) καμπύλη πόλωσης γραμμικής βολταμετρίας HER γ) διάγραμμα Tafel OER δ) καμπύλη πόλωσης γραμμικής βολταμετρίας OER

4.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα

Αρχικά εκτός από το τρία ηλεκτρόδια **NiCe@NF-90% Ni**, **NiCe@NF-95% Ni**, **NiCe@NF-98% Ni** στις Εικόνες 28,29 προσθέσαμε και τα δεδομένα για καθαρό, χωρίς κάποια εναπόθεση, **Nickel Foam**. Σκοπός είναι η σύγκριση όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες τόσο των τριών ηλεκτροδίων μεταξύ τους όσο και με τον καθαρό αφρό νικελίου.

Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 28, όσον αφορά το καθοδικό ίχνος το $i_{p,c}$ των τεσσάρων βολταμογραμμάτων, που αναλύθηκε στην παράγραφο 3.3.3., διακρίνουμε ότι το **NiCe@NF-98% Ni** έχει την υψηλότερη τιμή, ακολουθούμενο από **NiCe@NF-95% Ni** αλλά με περίπου ίση με το **NiCe@NF-90% Ni**, και τέλος την μικρότερη τιμή την έχει ο καθαρός αφρός νικελίου. Επιπλέον στο τέλος του καθοδικού ίχνους και στην αρχή του ανοδικού, δηλαδή εκεί που το δυναμικό αρχίζει να αλλάζει πρόσημο στο βήμα της σάρωσης, παρατηρείται μια απότομη και μεγάλη άνοδος του ρεύματος. Αυτό υποδηλώνει την οξείδωση του νικελίου Ni σε Ni^{+3} , κάτι που αποδεικνύεται από τα γραφήματα εφόσον πιο απότομη και με υψηλότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος παρουσιάζει ο καθαρός αφρός νικελίου και έπειτα με την εξής σειρά τα **NiCe@NF-98%**, **NiCe@NF-95%**, **NiCe@NF-90%**[41]. Τέλος όσον αφορά το ανοδικό ίχνος οι απόλυτες τιμές των $i_{p,a}$ διαφέρουν σε σχέση με αυτές των $i_{p,c}$ παρουσιάζοντας μια μικρή μείωση, κάτι που σημαίνει πως το ζευγάρι οξειδοαναγωγής δεν είναι πλήρως αντιστρέψιμο.

Στο γράφημα της τεχνικής της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης για τα 0mV, Εικόνα 27, μπορούμε να καταλάβουμε αμέσως ποιο ηλεκτρόδιο παρουσιάζει την υψηλότερη αντίσταση στις υψηλές συχνότητες, δηλαδή κοντά στον πραγματικό άξονα (Zre), και αυτό είναι το NiCe@NF-90% και έπειτα με την εξής σειρά NiCe@NF-95%, NiCe@NF-98%, η τιμή της αντίστασης μειώνεται. Στο σημείο αυτό των υψηλών συχνοτήτων μπορούμε να συλλέξουμε πληροφορίες για την αντίσταση του ηλεκτρολύτη σε συνδυασμό με την αντίσταση του ηλεκτροδίου, που σχετίζονται με την ευκολία μεταφοράς φορτίου. Επίσης με την τεχνική αυτή μπορούμε να καταλάβουμε την βελτιωμένη χωρητικότητα και την καλή αγωγιμότητα ενός ηλεκτροδίου, από το πόσο παράλληλη ως προς τον άξονα Zim γίνεται η καμπύλη στις υψηλές συχνότητες. Έτσι λοιπόν πιο μεγάλη χωρητικότητα παρουσιάζει το NiCe@NF-90% και έπειτα με την εξής σειρά NiCe@NF-95%, NiCe@NF-98% [41].

Οι ευθείες της Εικόνας 29 (a) ακολουθούν την εξίσωση Tafel (3.2.0). Σύμφωνα με τα διαγράμματα Tafel μπορούμε να βρούμε την κλίση Tafel για κάθε ηλεκτρόδιο. Επιπλέον ένα χαρακτηριστικό σύγκρισης είναι η τιμή του υπερδυναμικού στην πυκνότητα έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} (η_{10}), τιμές που υπολογίζονται από την Εικόνα 29 (b). Τόσο οι τιμές του υπερδυναμικού όσο και της κλίσης Tafel για το κάθε ηλεκτρόδιο βρίσκονται συγκεντρωμένες στον Πίνακα 1. Οι τιμές της κλίσης Tafel μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση μας ακολουθεί τους μηχανισμούς Volmer(3.2.1) και Heyrovsky(3.2.2).

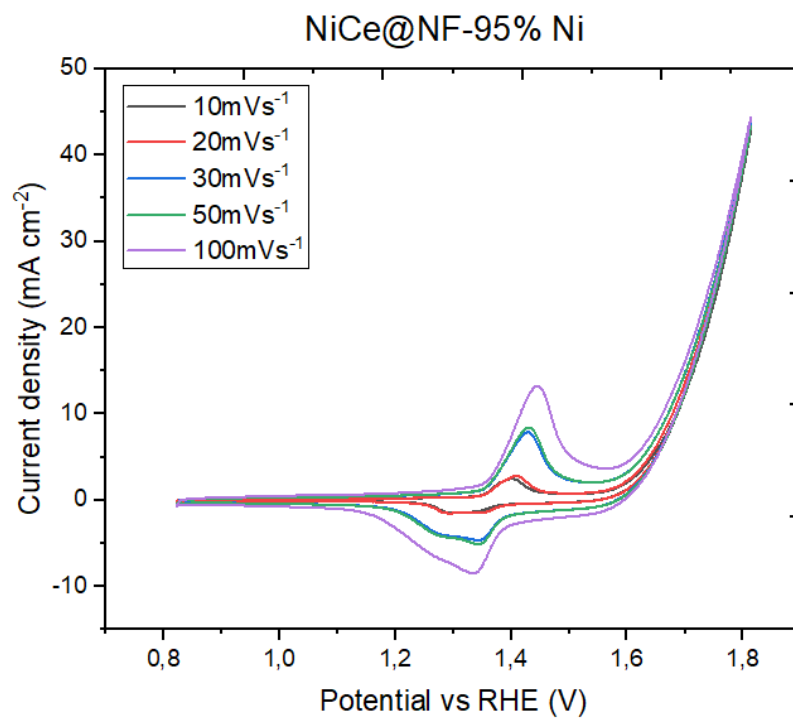
Το χαμηλότερο υπερδυναμικό για πυκνότητα έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} παρατηρείται στο NiCe@NF-95% ηλεκτρόδιο με τιμή 0.349 η_{10} (V). Επίσης στο ίδιο ηλεκτρόδιο παρατηρούμε και την χαμηλότερη κλίση Tafel 120 mV dec^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει την καλύτερη κινητική όσον αφορά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου[42].

Πίνακας 1 Ηλεκτροχημικές τιμές των παραχθέντων ηλεκτροδίων

Ηλεκτρόδιο	η_{10} (V) HER	Κλίση Tafel (mV dec^{-1}) HER	η_{10} (V) OER	Κλίση Tafel (mV dec^{-1}) OER
NF	0.351	156.61 ± 0.995	0.651	175.9 ± 1.76
NiCe@NF-98%	0.375	125.85 ± 0.222	0.69	131.41 ± 1.27
NiCe@NF-95%	0.349	120.95 ± 0.313	0.551	95.65 ± 0.937
NiCe@NF-90%	0.4	157.59 ± 0.521	0.625	123 ± 1.17

Όπως και στην αντίδραση έκλυσης υδρογόνου έτσι και στου οξυγόνου για να συγκρίνουμε τα ηλεκτρόδια θα υπολογίσουμε από την Εικόνα 29 (c) την κλίση Tafel, καθώς επίσης και τις τιμές του υπερδυναμικού την στιγμή που η πυκνότητα έντασης ρεύματος είναι ίση με 10 mA cm^{-2} (η_{10}), τιμές που υπολογίζονται από την Εικόνα 29 (d). Οι τιμές των δύο αυτών παραμέτρων παρατίθενται στον Πίνακα 1.

Την χαμηλότερη τιμή υπερδυναμικού την έχει το NiCe@NF-95% για τιμή πυκνότητας έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} . Όπως επίσης το NiCe@NF-95% έδειξε την χαμηλότερη κλίση Tafel σε σχέση με τα άλλα ηλεκτρόδια, κάτι που υποδηλώνει ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου[43].



Εικόνα 30 Βολταμόγραμμα του καλύτερου ηλεκτροδίου για όλα τα θήματα σάρωσης

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της εναπόθεσης Ni και Ce, σε διαφορετικά ποσοστά, στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίων αφρού Νικελίου κατά την επιτέλεση των αντιδράσεων έκλυσης Υδρογόνου και Οξυγόνου.

Το ηλεκτρόδιο NiCe@NF-95% έδειξε πολύ καλά στοιχεία για την κινητική αντίδραση έκλυσης Οξυγόνου (OER) σε σχέση με τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια, με τιμή υπερδυναμικού 0.551(V) για τιμή πυκνότητας έντασης ρεύματος 10 mA cm^{-2} και κλίση Tafel 95.65 (mV dec^{-1}). Τα καλύτερα αποτελέσματα έδειξε επίσης και για την κινητική της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER), με τιμή υπερδυναμικού ίση με 0.349 $\eta_{|10|}$ (V) και τιμή κλίσης Tafel 120 mV dec^{-1} . Όπως επίσης και η τεχνική φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης έδειξε σχετικά μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου και βελτιωμένη χωρητικότητα και αγωγιμότητα.

Τα ηλεκτρόδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμου, σε συστήματα παραγωγής υδρογόνου και για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου αφού παρέχουν εξίσου καλή κινητική και για τις δύο αντιδράσεις. Επιπλέον κάτι που θα έχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον είναι ο συνδυασμός αυτών των νανοδομημένων ηλεκτροδίων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως φωτοβολταϊκά, για παραγωγή καυσίμου, μετατροπή ενέργειας ή αποθήκευση αυτής αλλά και για πολλούς άλλους ηλεκτροχημικούς μηχανισμούς.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί πως οποιαδήποτε αλλαγή στις συστάσεις κάποιου υλικού στη διαδικασία της υδροθερμίας, ακόμα και αλλαγή στις συνθήκες των πειραμάτων της εναπόθεσης ή και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα από αυτά που βρήκαμε στο συγκεκριμένο πείραμα. Αυτό είναι ένα θέμα που ωθεί την περαιτέρω μελέτη στα συγκεκριμένα υλικά τόσο όσον αφορά την μέθοδο της υδροθερμίας αλλά και την μελέτη αυτών των υλικών σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους δημιουργίας νανοδομών.

Βιβλιογραφία

- [1] Z. Cao and H. Gu Cao, "Unified Field Theory and Topology of Nuclei," *International Journal of Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 15–22, Feb. 2014, doi: 10.12691/IJP-2-1-4.
- [2] "Hydrogen | Encyclopedia.com." Accessed: Oct. 29, 2022. [Online]. Available: <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/compounds-and-elements/hydrogen>
- [3] Michalis Konsolakis, "ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ: ΘΕΩΡΙΑ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ - Michalis Konsolakis." Accessed: Oct. 29, 2022. [Online]. Available: <https://www.pem.tuc.gr/index.php?id=8204>
- [4] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review," *Processes*, vol. 8, no. 2, p. 248, Feb. 2020, doi: 10.3390/pr8020248.
- [5] Ευδοκία Σπηλιωτοπούλου, "Microsoft Word - document.doc | Enhanced Reader." Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: moz-extension://d7f2efa7-04f3-466a-a721-3aaae94fdb8c/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Fdspace.lib.ntua.gr%2Fxmlui%2Fbitstream%2Fhandle%2F123456789%2F2766%2Fspiliotopoulou_reforming.pdf%3Fsequence%3D3%26isAllowed%3Dy
- [6] Σαράντος Θεολογίτης, "Microsoft Word - Σαράντος Θεολογίτης_Διπλωματική(Τελικό).docx | Enhanced Reader."
- [7] L. A. T. Ege and K. Munson, *Balloons and Airships, 1783-1973: Editor of the English Edition Kenneth Munson*. in Blandford colour series. Blandford Press, 1973. [Online]. Available: <https://books.google.gr/books?id=EgDwAAAAMAAJ>
- [8] S. Kartha and P. Grimes, "Fuel Cells: Energy Conversion for the Next Century," *Phys Today*, vol. 47, no. 11, pp. 54–61, Nov. 1994, doi: 10.1063/1.881426.
- [9] Δημήτριος Καλάκος, "Μελέτη ανάλυση και προσομοίωση λειτουργίας αυτοκινήτου με κυψέλες καυσίμου." Χανιά, 2013.
- [10] Roger E Bilstein, *Stages to Saturn : a technological history of the Apollo/Saturn launch vehicles*. National Aeronautics and Space Administration, NASA History Office : For sale by the U.S. G.P.O., Supt. of Docs. Washington, DC, 1996.
- [11] C. Sarakatsanou, S. Karastogianni, and S. Girousi, "Promising Electrode Surfaces, Modified with Nanoparticles, in the Sensitive and Selective Electroanalytical Determination of Antibiotics: A Review," *Applied Sciences*, vol. 13, no. 9, p. 5391, Apr. 2023, doi: 10.3390/app13095391.
- [12] M. Theologiti, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Electrocatalytic CO2 Reduction," 2022.
- [13] A. Roy *et al.*, "Biological Synthesis of Nanocatalysts and Their Applications," *Catalysts*, vol. 11, no. 12, p. 1494, Dec. 2021, doi: 10.3390/catal11121494.
- [14] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Mater Adv*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.

- [15] K. Sakhare, K. R. Prasasvi, and S. G. Palani, "Plant and bacteria mediated green synthesis of silver nanoparticles," in *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, Elsevier, 2022, pp. 155–178. doi: 10.1016/B978-0-12-823137-1.00006-3.
- [16] M. H. Enayati and F. A. Mohamed, "Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials," *International Materials Reviews*, vol. 59, no. 7, pp. 394–416, Sep. 2014, doi: 10.1179/1743280414Y.0000000036.
- [17] M. Ullah, M. Ali, and S. B. Abd Hamid, "Surfactant-assisted ball milling: A novel route to novel materials with controlled nanostructure-A review," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 37, pp. 1–14, Jun. 2014.
- [18] A. Balogh *et al.*, "Alternating current electrospinning for preparation of fibrous drug delivery systems," *Int J Pharm*, vol. 495, no. 1, pp. 75–80, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.08.069.
- [19] F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettiol, and J. A. van Kan, "Proton beam writing," *Materials Today*, vol. 10, no. 6, pp. 20–29, Jun. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70129-3.
- [20] H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, S. R. Teixeira, and J. Dupont, "Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends," *Coord Chem Rev*, vol. 257, no. 17–18, pp. 2468–2483, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.013.
- [21] J. Zhang, M. Chaker, and D. Ma, "Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications," *J Colloid Interface Sci*, vol. 489, pp. 138–149, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.07.050.
- [22] J.-O. Carlsson and P. M. Martin, "Chemical Vapor Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 314–363. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
- [23] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, "Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials," *J Nanomater*, vol. 2020, pp. 1–3, Jan. 2020, doi: 10.1155/2020/8917013.
- [24] A. Chen and P. Holt-Hindle, "Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications," *Chem Rev*, vol. 110, no. 6, pp. 3767–3804, Jun. 2010, doi: 10.1021/cr9003902.
- [25] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Mater Adv*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [26] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater Horiz*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/C5MH00260E.
- [27] C. Li *et al.*, "Electrochemical Deposition: An Advanced Approach for Templated Synthesis of Nanoporous Metal Architectures," *Acc Chem Res*, vol. 51, no. 8, pp. 1764–1773, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00119.
- [28] Wikipedia contributors, "Electrolysis of water," Wikipedia.
- [29] A. Lasia, "Hydrogen evolution reaction," in *Handbook of Fuel Cells*, Wiley, 2010. doi: 10.1002/9780470974001.f204033.

- [30] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion," *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 13801, Sep. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [31] H. Prats and K. Chan, "The determination of the HOR/HER reaction mechanism from experimental kinetic data," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 48, pp. 27150–27158, 2021, doi: 10.1039/D1CP04134G.
- [32] R. Ramachandran and M. Nosonovsky, "Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 38, pp. 24988–24997, 2015, doi: 10.1039/C5CP04462F.
- [33] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [34] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2006.
- [35] V. Periasamy *et al.*, "Novel same-metal three electrode system for cyclic voltammetry studies," *RSC Adv*, vol. 13, no. 9, pp. 5744–5752, 2023, doi: 10.1039/D3RA00457K.
- [36] Hugh D. Young, *Πανεπιστημιακή φυσική / Hugh D. Young ; απόδοση στα ελληνικά Ε. Αναστασάκης ... [κ.ά.]*. Αθήνα: Παπαζήσης, 1994.
- [37] A. Ch. Lazanas and M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial," *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.
- [38] Παύλος Σ.Γεωργιλάκης, *Ηλεκτρικά κυκλώματα*. Κλειδάριθμος, 2005.
- [39] Θ. Μπάδας, "Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για την αναγωγή του NO από το C₃H₆ ή το CO, παρουσία οξυγόνου σε Rh/YS2 και μελέτη της αρχής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης." Jul. 01, 2003. Accessed: Dec. 06, 2023. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/10889/293>
- [40] X. G. Yang, D. L. Duan, X. Zhang, S. L. Jiang, S. Li, and H. C. Zhang, "Impact Behavior of Polyetheretherketone/Nickel Foam Co-continuous Composites," *J Mater Eng Perform*, vol. 28, no. 10, pp. 6380–6390, Oct. 2019, doi: 10.1007/s11665-019-04360-0.
- [41] I. A. Poimenidis *et al.*, "Ni foam electrodes decorated with Ni nanoparticles via pulsed laser deposition for efficient hydrogen evolution reaction," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 299, p. 116922, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116922.
- [42] I. A. Poimenidis, M. Lykaki, N. Papakosta, P. A. Loukakos, N. Kallithrakas Kontos, and M. Konsolakis, "One-step electrodeposition of NiS heterostructures on nickel foam electrodes for hydrogen evolution reaction: On the impact of thiourea content," *Results Chem*, vol. 6, p. 101216, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.101216.
- [43] I. Poimenidis, N. Papakosta, P. A. Loukakos, G. E. Marnellos, and M. Konsolakis, "Highly Efficient Cobalt Sulfide Heterostructures Fabricated on Nickel Foam Electrodes for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis Cells," *Surfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 493–508, Nov. 2023, doi: 10.3390/surfaces6040033.

