



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Νανοδομημένα Υλικά για Προηγμένες Συσσκευές
Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας**

Υπό της
ΕΙΡΗΝΗΣ ΔΗΜΟΥ

Διπλωματική Εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Νανοδομημένα Υλικά για Προηγμένες Συσσκευές
Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας**

Υπό της
ΕΙΡΗΝΗΣ ΔΗΜΟΥ

Διπλωματική Εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2020

© 2020 Δήμος Ειρήνη

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής
(Επιβλέπων)

Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής

Δρ. Αλέξης Κερμανίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων
Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής

Δρ. Μπούζγου Αγγελική
Senior Researcher and Teaching Staff of Department of
Mechanical Engineering, School of Engineering, University
of Thessaly

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα τη διπλωματική μου εργασία, Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της, καθώς και στα υπόλοιπα μέλη Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, μου Καθηγητή κ. Αλέξη Κερμανίδη και τη Δρ. Αγγελική Μπρούζγου, για την προσεκτική ανάγνωση/εμβάθυνση και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Μιχάλη Δήμο και Χαριτωμένη Ζήση, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ τις φίλες μου Ιωάννα Ριζινού και Βενετία Κασιδόκωστα για την ηθική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Δημήτρη Λουκίσσα για την κατανόηση και την υποστήριξη του, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στη μητέρα μου, στον πατέρα μου και, πρωτίστως, στο παιδί μου.

Νανοδομημένα υλικά για προηγμένες συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας

ΔΗΜΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών - Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (2020)

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας

Καθηγητής Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

Περίληψη

Η νανοτεχνολογία είναι μια νέα επιστήμη και ορίζεται ως «η εκμετάλλευση της ύλης σε ατομικό και μοριακό επίπεδο». Ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων.

Η νανοτεχνολογία αποτελεί σημαντικό «εργαλείο» για τη βελτίωση του τομέα της τεχνολογίας και της βιομηχανίας όπως για παράδειγμα, της τεχνολογίας πληροφοριών, της εγχώριας ασφάλειας, της ιατρικής, των μεταφορών, της ενέργειας, της ασφάλειας των τροφίμων και της περιβαλλοντικής επιστήμης.

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας επιτάχυνε και την περαιτέρω ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών συστημάτων μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας. Με βάση την παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση, τα φουλερένια είναι μια τάξη από αλλότροπα του άνθρακα που εννοιολογικά είναι φύλλα γραφενίου τυλιγμένα σε σωληνάρια ή σφαίρες, και αποτελούν κάποια από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά στα ηλεκτροχημικά συστήματα. Αυτά περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα (ή νανοσωλήνες πυριτίου), τα οποία είναι ενδιαφέροντα υλικά, τόσο λόγω της μηχανικής τους αντοχής, όσο λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί για την εφαρμογή τους στην ιατρική (σύνδεση ειδικών αντιβιοτικών με τη δομή ανθεκτικών βακτηρίων και ακόμα στόχοι συγκεκριμένων τύπων καρκίνου κυττάρων όπως το μελάνωμα) και χρησιμοποιούνται ως αντιμικροβιακοί παράγοντες που ενεργοποιούνται από το φως.

Επίσης στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, η θερμική αντίσταση και η υπεραγωγιμότητα είναι μεταξύ των ιδιοτήτων που προσελκύουν έντονη έρευνα. Ενδιαφέρον

παρουσιάζουν επίσης ως νανοσωματίδια, τα ανόργανα νανοϋλικά, καθώς λόγω των μοναδικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα της οπτικοηλεκτρονικής. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοϋλικών που εξαρτώνται από το μέγεθός τους και το σχήμα τους μπορούν να ρυθμιστούν μέσω συνθετικών τεχνικών. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα τα νανοϋλικά να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλα οργανικά υλικά που εφαρμόζονται σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές όπως οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία, οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs) κλπ.

Συμπερασματικά, στο μέλλον τα νανοϋλικά και οι νανοτεχνολογίες μπορούν να συνεισφέρουν ακόμα περισσότερο στην εξέλιξη των ηλεκτροχημικών συστημάτων μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας. Ενώ οι νέες τεχνικές σύνθεσης των νανοϋλικών και οι νέες προτεινόμενες μορφολογίες ‘ωθούν’ τα όρια των συστημάτων ηλεκτροχημικής ισχύος, ταυτόχρονα παρουσιάζουν επίσης νέες μοναδικές προκλήσεις για επιστήμονες και ερευνητές που απαιτούν την ανάπτυξη νέων θεωριών και ιδεών στη χημεία υλικών και στην επιστήμη της ηλεκτροχημείας. Οι νέες προκλήσεις απαιτούν σημαντικές βελτιώσεις στην πυκνότητα ισχύος, στην ενεργειακή πυκνότητα και στη σταθερότητα αυτών των συστημάτων.

Λέξεις-Κλειδιά: Ηλεκτροχημικές συσκευές, μπαταρίες, υπερπυκνωτές, αποθήκευση, μετατροπή, νανοδομημένα υλικά, τεχνικές χαρακτηρισμού.

Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices

DIMOU EIRINI

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2020

Supervisor: Dr Tsiakaras Panagiotis
Professor of Energy Conversions Systems

Abstract

Nanotechnology is a new science and is defined as "the exploitation of matter on an individual and molecular level." The term is used to describe the creation and use of functional structures between 1 and 100 nanometers in size, i.e. in the order of 10^{-9} meters.

Nanotechnology is an important tool for improving technology and industry, such as information technology, home security, medicine, transportation, energy, food security and environmental science.

The development of nanotechnology has also accelerated the further development of electrochemical energy conversion and storage systems. Based on the present literature review, fullerenes are a class of carbon alloys that conceptually are graphene sheets wrapped in tubes or spheres, and are some of the most widely used nanomaterials in electrochemical systems. Fullerenes include carbon nanotubes (or silicon nanotubes), which are interesting materials, both because of their mechanical strength and because of their electrical properties. These materials have been studied for their application in medicine (linking specific antibiotics to the structure of resistant bacteria and even targeting specific types of cancer cells such as melanoma) and are used as antimicrobial agents activated by light.

Also in the field of nanotechnology, thermal resistance and superconductivity are among the properties that attract intense research. Also of interest are nanomaterials, inorganic nanomaterials, as due to their unique optical and electrical properties, they can be used in the field of optical electronics. It is indicative that the visual and

electronic properties of nanomaterials that depend on their size and shape can be regulated through synthetic techniques. It is also possible to use nanomaterials in combination with other organic materials used in optical electronic devices such as organic photovoltaics, organic light emitting diodes (OLEDs), etc.

In conclusion, in the future nanomaterials and nanotechnologies can contribute even more to electrochemical energy conversion and storage systems. While new techniques for composing nanomaterials and new proposed morphologies 'push' the boundaries of electrochemical power systems, they also pose new unique challenges for scientists and researchers demanding the development of new theories and ideas in materials chemistry and electrochemistry. The new challenges require significant improvements in power density, energy density and stability of these systems.

Keywords: Batteries, Supercapacitors, Electrochemical devices, nanostructured materials, fuel cells, solar cells

Περιεχόμενα

Περίληψη	iv
Abstract.....	vi
Κατάλογος Εικόνων	x
Εισαγωγή	1
1 Ηλεκτροχημικές Συσκευές για Μετατροπή και Αποθήκευση Ενέργειας (ΗΣΜΑΕ).....	5
1.1 Ενέργεια-Οικονομία-Περιβάλλον.....	5
1.2 Κατάλυση- Ηλεκτροκατάλυση	7
1.3 Ηλεκτρολύτες.....	12
1.4 Ηλεκτροχημικά νανοϋλικά	15
1.5 Στερεοί Ηλεκτρολύτες	17
1.6 Ηλεκτρολύτες- Ηλεκτροχημικά κελιά	19
1.7 Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής ενέργειας.....	22
1.8 Ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας.....	25
1.9 Ηλεκτροχημικές συσκευές για άλλες εφαρμογές	27
2 Θερμοδυναμική και Κινητική Ηλεκτροχημικών διεργασιών σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας (ΗΣΜΑΕ).....	29
2.1 Ηλεκτροχημεία Ισορροπίας	29
2.2 Ηλεκτροχημεία παρουσία δυναμικού	31
2.3 Αντίσταση μεταφοράς φορτίου.....	33
2.4 Φαινόμενα μεταφοράς μάζας.....	34
2.5 Αντιδράσεις διπλοστιβάδας, εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας	36
3 Είδη Νανοϋλικών για Ηλεκτροχημικά Συστήματα	39
3.1 Μεταλλικά Νανοσωματίδια	41
3.2 <i>Νανοκαταλύτες</i> τύπου <i>core@shell</i> (<i>πυρήνα@κελύφους</i>).....	43
3.3 Διαστάσεις Νανοκαταλυτών	45

3.3.1	Νανοδομές μηδενικής διάστασης	46
3.4	Νανοκαταλύτες με Υπόστρωμα Άνθρακα	48
3.4.1	Νανოსωλήνες άνθρακα (CNTs)	48
3.4.2	Γραφένιο	49
3.4.3	Ενεργός Άνθρακας.....	52
3.4.4	Φουλερένιο (C ₆₀)	53
3.5	Νανοκαταλύτες με Υπόστρωμα Αγώγιμων Πολυμερών	54
4	Τεχνικές Φυσικοχημικού και Ηλεκτροχημικού Χαρακτηρισμού Νανοϋλικών	56
4.1	Τεχνικές Ηλεκτροχημικού Χαρακτηρισμού	56
4.1.1	Χρονοαμπερομετρία	56
4.1.2	Χρονοκουλομετρία (Chronocoulometry)	58
4.1.3	Βολταμετρία	58
4.1.4	Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)	66
4.2	Τεχνικές Φυσικοχημικού Χαρακτηρισμού	68
4.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης	69
4.2.2	Μικροσκοπία Σάρωσης με Ακίδα (SPM).....	71
4.2.3	Περίθλαση ακτίνων- X (XRD).....	76
4.2.4	Φασματοσκοπία IR.....	78
4.2.5	Ποροσιμετρία μέσω Προσρόφησης Αερίου	79
5	Έφαρμογές Νανοδομημένων Υλικών σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα	83
5.1	Νανοδομημένα υλικά σε κυψέλες καυσίμου	83
5.2	Νανοδομημένα υλικά σε μπαταρίες ιόντων λιθίου	84
5.3	Νανοδομημένα υλικά για υπερπυκνωτές.....	87
6	Συμπεράσματα.....	90
	Βιβλιογραφία	92

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Κύρια βήματα (I-III) μιας ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης με μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο σε ένα προσροφημένο είδος στην επιφάνεια του (αντίδραση αναγωγής) ²³	10
Εικόνα 1.2 Σχηματική απεικόνιση των καταλυτικών και μη-καταλυτικών διαδρομών ²⁴	10
Εικόνα 1.3 Διάφορες εφαρμογές στην περιοχή έρευνας και ανάπτυξης της ετερογενούς κατάλυσης ²⁵	11
Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση του εμποτισμένου με άτομα N, γραφενίου. Γκρι για τα άτομα C, μπλε για τα άτομα N και με λευκό τα άτομα H. Μια πιθανή δομή ατέλειας εμφανίζεται στη μέση του μοντέλου σφαιρών ³⁶	17
Εικόνα 1.5 Ηλεκτροχημικό κελί, ροή ηλεκτρικού φορτίου σε κύκλωμα κλειστού κελιού και επίπεδα ηλεκτρονίων δύο ηλεκτροδίων σε ένα κύκλωμα ανοικτών κελιών: M=ηλεκτρόδιο, S=Διάλυμα ηλεκτρολύτη, a_e = πραγματικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο, E_{cell} = Ηλεκτρεργετική δύναμη ³⁷	20
Εικόνα 1.6 Ηλεκτρολυτικό ηλεκτροχημικό κελί ³⁸	21
Εικόνα 1.7 Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού αποτελούμενη από το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) και αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) τοποθετημένο σε γυάλινο κελί, γεμάτο με το δείγμα με μια ράβδο ανάδευσης στον πυθμένα του κυττάρου. Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ⁵⁰ .	
Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης ηλεκτροδίου ⁵⁸	32
Εικόνα 2.2 Επίδραση του ρεύματος ανταλλαγής, i_0 , στα υπερδυναμικά, που απαιτούνται για να οδηγήσουν μια ηλεκτρολυτική αντίδραση και την παραγωγή του ρεύματος ⁵⁶	33
Εικόνα 2.3 Προφίλ συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτικά αντιδρώντων O και η αύξηση του πάχους του στρώματος διάχυσης, δ , ως συνάρτηση του χρόνου ηλεκτρόλυσης t^{60}	36
Εικόνα 2.4 (α) Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος ως πυκνωτή, (β) σχηματικό μοντέλο της περιοχής διπλοστοιβάδας γύρω από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος ηλεκτρολύτη ⁵⁷	37
Εικόνα 3.1 Μερικές από τις πιο αποδεκτές εφαρμογές των νανοκαταλυτών ⁸³	40
Εικόνα 3.2 Διαφορετικά νανοςωματίδια πυρήνα@κελύφους: (α) σφαιρικό, (β) εξαγωνικό, (γ) πολλαπλού πυρήνα και (δ) yolk@shell ⁷²	44
Εικόνα 3.3 Μονοδιάστατοι, δισδιάστατοι και τρισδιάστατοι νανοκαταλύτες ⁸³	46
Εικόνα 3.4 Σύνθεση MS-QDs από bulk MoS ₂ με εξαιρετικά γρήγορη αποδόμηση laser. Αριστερά: Φωτογραφία των διαλυμάτων πριν και μετά την αποδόμηση. Δεξιά: Σχέδιο της διαδικασίας σύνθεσης ¹⁰¹	47
Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης SnO ₂ / οξειδίου του γραφενίου ¹¹³	51

Εικόνα 3.6 Σχηματικό απεικόνιση της πορείας κατασκευής των σύνθετων υμενίων ενεργού άνθρακα και MXene^{119}	53
Εικόνα 4.1 Επάνω: Κυματομορφή βήματος δυναμικού σε ένα τυπικό πείραμα στο οποίο το υπό εξέταση δείγμα είναι ηλεκτροενεργό στο E1 αλλά ανάγεται με ρυθμό ελεγχόμενης διάχυσης στο E2. Κάτω: Χρονοαμπερομετρική απόκριση ⁵⁷	56
Εικόνα 4.2 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης. (α) Ρυθμός εφαρμοσμένου δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου. (β) Τυπικά βολταμογράμματα με την διάχυση ως κύριο πυρήνα μεταφοράς μαζών των ηλεκτροενεργών ειδών για (I) μια αναστρέψιμη αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων και (II) μια μη αναστρέψιμη αντίδραση ηλεκτροδίων. (γ) Επίδραση της γραμμικής μεταβολής της ταχύτητας σάρωσης στην απόκριση $i-E$. Υποδηλώνεται μια γενική αντίδραση οξειδωσης $\text{R} \rightarrow \text{O} + e^{55}$	60
Εικόνα 4.3 Κυκλική Βολταμετρία. (α) Ρυθμός εφαρμοζόμενου δυναμικού, ως συνάρτηση του χρόνου. (β) Τυπικά κυκλικά βολταμογράμματα για ελεγχόμενη με διάχυση οξειδοαναγωγική αντίδραση αναστρέψιμου ζεύγους O/R . (γ) Τυπικά βολταμογράμματα, που αποκτήθηκαν με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης ¹⁰⁴	63
Εικόνα 4.4 Υδροδυναμικά Ηλεκτρόδια. Αριστερά: Ηλεκτρόδιο Περιστρεφόμενου Δίσκου. Δεξιά: Ηλεκτρόδιο Διαύλου Ροής ^{59,66}	64
Εικόνα 4.5 Αποκρίσεις ρεύματος-δυναμικού κατά τη διάρκεια της υδροδυναμικής γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ σε $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ σε ηλεκτρόδιο εργασίας άνθρακα ηλεκτροχημικού κελιού. Διάλυμα ηλεκτρολύτη: Κορεσμένου Αζώτου 1m $\text{MK}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ σε 0.1 M KCl με ρυθμό σάρωσης =50mV/s, (α) $v_f = 0.1 \text{ cm}^3/\text{s}$, (β) $v_f: 0.02, 0.05, 0.1, 0.17 \text{ cm}^3/\text{s}^{106}$. 66	66
Εικόνα 4.6 Ημιτονοειδές σήμα δυναμικού, πλάτους E_λ , και το αντίστοιχο σήμα απόκρισης ρεύματος με πλάτος i_λ , κυκλική συχνότητα ω (ακτίνια/δευτερόλεπτο) και γωνία φάσης, φ (Η σχέση μεταξύ της κυκλικής συχνότητας και της συχνότητας ν (σε Hz) είναι $\omega = 2\pi\nu$). 67	67
Εικόνα 4.7 Διάταξη μέτρησης ηλεκτροχημικής εμπέδησης με χρήση ποτενσιοστάτη συζευγμένου με αναλυτή απόκρισης συχνότητας ¹⁰⁸	68
Εικόνα 4.8 (α) Σχηματική αναπαράσταση βασικών συνιστωσών ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης και (β) της αντίστοιχης οργανολογίας που χρησιμοποιείται ⁷⁴	72
Εικόνα 4.9 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου σήραγγας μεταξύ του άκρου και του δείγματος στη διαμόρφωση STM. Στην απεικόνιση σταθερού ρεύματος, ο διαχωρισμός άκρου δείγματος z διατηρείται σταθερός, καθώς το άκρο σαρώνεται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Μια σειρά από σαρώσεις παράγει μια εικόνα πραγματικού διαστήματος με σταθερή πυκνότητα φορτίου ⁷⁶	73
Εικόνα 4.10 Σχηματική αναπαράσταση (α) της διαδικασίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από ένα φωτόνιο ακτίνων X προσπίπτοντος σε μία στερεή επιφάνεια υπό κενό. (β) Βασικά συστατικά ενός οργάνου φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X ⁷⁵	75
Εικόνα 4.11 Οι ατομικές απεικονίσεις τυπικών επιπέδων με μικρούς δείκτες Muller μιας εδροκεντρωμένης επιφάνειας (fcc) κρυσταλλικής δομής (α) (110) και (β) (111), που επιτυγχάνεται με κοπή μέσω των γκρίζων επιπέδων, όπως αντίστοιχες ατομικές μονάδες. Πολλά ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, όπως τα Pt και Au, σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές fcc ⁵⁷	77

Εικόνα 4.12 Φάσμα υπερύθρου του εξανικού οξέος, στο οποίο σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης, που αποδίδονται σε συγκεκριμένους δεσμούς ¹¹⁶	78
Εικόνα 4.13 Τα είδη των ισόθερων διαδικασιών προσρόφησης - εκρόφησης ¹¹⁷	80
Εικόνα 5.1 Τα καταλυτικά ηλεκτρόδια που βασίζονται σε τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να κάνουν τα κύτταρα καυσίμου σημαντικά φθηνότερα και ικανά να αντιμετωπίσουν πιο διαφορετικά καύσιμα ¹³⁶	83
Εικόνα 5.2 (α) Σχηματική απεικόνιση των μπαταριών ιόντων λιθίου ¹²⁴ , (β) σχηματική αναπαράσταση διαφόρων τύπων υλικών ανόδου για μπαταρίες λιθίου ¹²⁵	86
Εικόνα 5.3 Σχηματική απεικόνιση των διάφορων στρατηγικών κατασκευής νανοδομών CTAMs για αύξηση της αποτελεσματικότητας της ανόδου σε μπαταρίες LIB ¹³⁸	87
.....	28

Εισαγωγή

Η ηλεκτροχημεία παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την επιστήμη επιφανειών, αλλά η εφαρμογή των αρχών της καταλυτικής δραστηριότητας στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό περιβάλλον δεν θεωρείται απλή. Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον, υπάρχει τουλάχιστον ένα στάδιο, όπου ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται είτε από την πλευρά του διαλύματος, είτε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή αντίστροφα. Ως αποτέλεσμα, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες, διέπονται από την αλληλεπίδραση του αντιδραστήριου, τόσο με τον διαλύτη, όσο και με το ηλεκτρόδιο¹.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ηλεκτροκατάλυση συνιστά ένα ιδιαίτερα σημαντικό θέμα από επιστημονική άποψη, καθώς μέσω αυτής μπορούν να μελετηθούν η απόδοση συστημάτων όπως οι κυψέλες καυσίμου, καθώς και ζητήματα που αφορούν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που αναπτύσσονται σε βιομηχανικό επίπεδο². Η ηλεκτροκατάλυση αποτελεί το πεδίο της κατάλυσης που ασχολείται με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι οποίες διαδραματίζουν βασικό ρόλο σε πληθώρα συσκευών, ιδιαίτερα σε ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας, όπως για παράδειγμα οι κυψέλες καυσίμου, οι μπαταρίες και τα κύτταρα ηλεκτρολύσεως, αλλά και σε πολλές διαδικασίες, που απαντώνται στη φύση.

Είναι ευρέως αποδεκτό, ότι ο τρόπος με τον οποίο η ανθρωπότητα θα καταφέρει να διασφαλίσει μελλοντικά βιώσιμη ενέργεια, σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτροχημεία, καθώς μέσω αυτής επιτρέπεται η αποθήκευση και η κατανάλωση ηλεκτρονίων σε χημικούς δεσμούς σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο να καταστεί η διαδικασία της ηλεκτροκατάλυσης αποτελεσματική, και συνάμα ανθεκτική και οικονομικά αποδοτική³.

Η ηλεκτροκατάλυση και η ετερογενής κατάλυση περιλαμβάνουν καλά ελεγχόμενες αλληλουχίες διαδικασιών διάσπασης των στοιχείων θραύσης και κατασκευής χημικών δεσμών μεταξύ στοιχειωδών σωματιδίων, και μοιράζονται πολλές κοινές μηχανιστικές αρχές στον μετασχηματισμό μορίων, πάνω σε υποστηριζόμενους καταλύτες μετάλλου και οξειδίων μετάλλου⁴. Επιπλέον δεν περιορίζεται σε ετερογενείς καταλύτες, οι οποίοι, είτε βρίσκονται σε διάλυμα, είτε είναι σταθερά δομημένοι σε ένα αγώγιμο, αλλά αδρανές υπόστρωμα, αλλά μπορεί να αφορά

και στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Συνεπώς, το πεδίο της ηλεκτροκατάλυσης αφορά πολλές περιοχές καταλύσεως.

Στην ηλεκτροκατάλυση, η υψηλή απόδοση των ηλεκτροδίων είναι αποτέλεσμα ορισμένων συνδυασμών επιφανειακής αντιδραστικότητας, ηλεκτρονικής και ιοντικής αγωγιμότητας και διαχωρισμού ζεύγους οπών ηλεκτρονίων και εύκολης μεταφοράς μορίων από μόρια, η οποία συμβαίνει εξαιτίας του αρχιτεκτονικού σχεδιασμού των δύο ηλεκτροδίων στο κελί, δηλαδή, ουσιαστικά, εξαιτίας της διάταξης του υλικού στο χώρο. Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, το ηλεκτρόνιο δρα ως αντιδραστήριο, του οποίου η δράση μεταβάλλεται ανάλογα με το φορτίο της επιφάνειας.

Συνεπώς, θα πρέπει να υπάρχει βέλτιστο μέγεθος των πόρων των υλικών των ηλεκτροδίων, έτσι ώστε αυτό να είναι συμβατό με την υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Από την άποψη αυτή, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μικροπόροι (πόροι μικρότεροι από 5 nm) δεν έχουν πεδίο εφαρμογής στην παραπάνω διαδικασία, καθώς οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις απαιτούν ιοντικά αγωγά μεσα για την επίτευξη ισορροπίας φορτίου, ενώ ο ρυθμός μεταφοράς των ειδών των ιόντων στους μικροπόρους γίνεται σε μερικές τάξεις μεγέθους, που είναι μικρότερες από ότι συμβαίνει στο κύριο υλικό του διαλύματος.

Επομένως, στην επιφάνεια όπου συμβαίνει η αντίδραση της ηλεκτροκατάλυσης, η προσπελασιμότητα της επιφάνειας μεγιστοποιείται με τη χρήση υλικών με δομές μέσο-ή μακρο-πόρων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ζήτημα αυτό, εδώ και μερικές δεκαετίες έχει εξελιχθεί σε αντικείμενο ηλεκτροχημικής έρευνας, που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον⁵.

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, από το 2005 έως το 2019, διαπιστώνεται, ότι υπάρχουν πολλές μελέτες, που επικεντρώνονται στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών και τις χρήσεις τους σε διάφορες ηλεκτροκαταλυτικές εφαρμογές. Τα υλικά αυτά μπορούν να ταξινομηθούν ως ευγενή μέταλλα, κράματα ή σύνθετα μεταλλικά υλικά. Απαιτούνται γενικές μεθοδολογίες για τον καθορισμό της δομής, όσον αφορά τα πολυδιάστατα νανοϋλικά, που εμφανίζονται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη, όπως κοκκώδη, σφαιρικά σωματίδια, ράβδοι, σύρματα, έλικες, φύλλα και άλλες, μη καθορισμένες, γεωμετρικές δομές.

Με βάση τις διαστάσεις τους, ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες: μηδενικής διάστασης (0D), μονοδιάστατα (1D), δισδιάστατα (2D) και τρισδιάστατα (3D). Σχεδόν όλα τα νανοϋλικά και τα νανοϋβρίδια υπάγονται στις κατηγορίες αυτές. Κάθε μορφή ή διάσταση ή μορφολογία έχει τις δικές της σημαντικές ιδιότητες και πλεονεκτήματα⁵.

Τα νανοϋλικά, που έχουν σφαιρικά ή σχεδόν σφαιρικά σχήματα χαρακτηρίζονται συνήθως ως νανοσωματίδια (NPs) ή nanoclusters (NCs), και ταξινομούνται ως 0D νανοϋλικά. Πολλές εργασίες αναφέρουν την παρασκευή πολυδιάστατων νανοσωματιδίων με καταλυτικές ιδιότητες, διαφοροποιημένες από εκείνες των σφαιρικών NP^{6,7}. Τα δενδριμερή είναι νανοσωματίδια με αρκετές διακλαδώσεις⁸ και μπορούν να θεωρηθούν σύνθετοι νανοράβδοι (NRs), αλλά οι διακλαδώσεις δεν προσμετρώνται στην κατηγοριοποίηση στις τέσσερις διαστάσεις. Τα νανοϋλικά με ραβδόμορφη μορφολογία μπορούν να αντιμετωπίζονται ως NPs, που εκτείνονται προς μία κατεύθυνση, με το μήκος τους να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους. Με την αύξηση του μήκους της ράβδου, τα νανοϋλικά τύπου NR μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως "γραμμικά νανοϋλικά (1D)", όπως είναι τα νανοςύρματα (NWs)⁹ ενώ οι νανοράβδοι που έχουν κοίλο εσωτερικό ονομάζονται νανοσωλήνες (NTs).

Τα δισδιάστατα νανοϋλικά είναι μια κλάση νανοϋλικών, που διαθέτουν δομική μορφή με πλευρικό μέγεθος από 100 νανόμετρα (nm), όπου, ένα νανόμετρο είναι ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου έως μερικά μικρόμετρα, αλλά το πάχος τους θεωρείται ότι είναι μικρότερο από 5 nm¹⁰. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα τα νανοφύλλα (nanosheet), αυτά θεωρούνται ως νανοσωματίδια, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να επεκταθούν στις δύο διαστάσεις του χώρου, με την μία τουλάχιστον διάσταση εξ αυτών να βρίσκεται στην νανοκλίμακα. Συνήθως μια τρισδιάστατη νανοδομή αποτελείται από πολλά χαμηλοδιάστατα συστήματα, συμπεριλαμβανομένων 0D νανοσωματίδια και 1D νανοςύρματα ή νανοσωλήνες καθώς και τα 2D νανοφύλλα, στα οποία οι υπομονάδες είναι δομημένες χαρακτηριστικά με καλά οργανωμένο τρόπο¹².

Γνωρίζοντας το μέγεθος, το σχήμα και την σύνθεση των νανοϋλικών, μπορούν να κατασκευαστούν νέα, έτσι ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν οι ευνοϊκές τους ιδιότητες, σε ένα πλήθος εφαρμογών. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα την ηλεκτροκατάλυση, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή δραστηριότητα μάζας, είναι απαραίτητο να γίνει το υλικό αρκετά μικρό, έτσι ώστε η βελτιωμένη αναλογία επιφάνειας προς όγκο να διευκολύνει την έκθεση σε ηλεκτρολύτες των πιο ενεργών θέσεων για να συμμετάσχουν στην αντίδραση. Ειδικότερα, θα μπορούσαν, τα σφαιρικά νανοσωματίδια να έχουν πάνω από 1000 φορές υψηλότερη συνολική επιφάνεια από τα μικροσωματίδια αντίστοιχα του ίδιου υλικού και μάζας. Επιπλέον, η απόδοση των NPs, που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, εξαρτάται έντονα από την επιφανειακή δομή των

όψεων που περικλείουν τους κρυστάλλους. Ωστόσο, ταυτόχρονα, αυτή η μείωση μεγέθους φέρνει επίσης δυσμενείς επιπτώσεις στη βελτίωση της απόδοσης, όπως είναι η αυξημένη αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Παρόλα αυτά, θα ήταν δύσκολο να εξαχθούν λογικά συμπεράσματα σχετικά με τη σχέση μεταξύ φυσικών χαρακτηριστικών και λειτουργικών επιδόσεων των νανοϋλικών.

Στόχος λοιπόν της παρούσας Διπλωματικής είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση για το είδος των νανοϋλικών που βρσίκουν εφαρμογή κυρίως στα ηλεκτροχημικά συστήματα παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας.

Στο Κεφάλαιο 1, γίνεται συζήτηση για τη χρήση των ηλεκτροχημικών συσκευών για τη μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας (ΗΣΜΑΕ). Θα αναλυθούν οι ηλεκτρολύτες και τα ηλεκτροχημικά νανοϋλικά, οι στερεοί ηλεκτρολύτες, θα μιλήσουμε για τις ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής αλλά και αποθήκευσης ενέργειας, όπως επίσης και για άλλες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών συσκευών.

Στο Κεφάλαιο 2, θα συζητήσουμε για τη θερμοδυναμική και τη κινητική ηλεκτροχημικών διεργασιών σε ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, θα γίνει ανάλυση της ηλεκτροχημείας ισορροπίας και παρουσία δυναμικού, όπως επίσης θα μιλήσουμε και για αντιδράσεις διπλοστοιβάδας και αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου.

Στο Κεφάλαιο 3, θα μιλήσουμε για τα είδη νανοϋλικών και ηλεκτροχημικών συστημάτων. δηλαδή, θα μιλήσουμε για τα μεταλλικά νανοσωματίδια και τους νανοκαταλύτες τύπου core@shell, αλλά και για τους νανοκαταλύτες με υπόστρωμα αγώγιμων πολυμερών.

Έπειτα, στο Κεφάλαιο 4, θα μιλήσουμε για τεχνικές ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού, για την χρονοαμπερομετρία και τη χρονοκουλομετρία, για την βολταμετρία αλλά και για τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).

Στο Κεφάλαιο 5, όπου είναι και το τελευταίο, θα αναλύσουμε τις εφαρμογές νανοδομημένων υλικών σε ηλεκτροχημικά συστήματα. Θα μιλήσουμε για νανοδομημένα υλικά σε κυψέλες καυσίμου και σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, αλλά και νανοδομημένα υλικά για υπερπυκνωτές.

1 Ηλεκτροχημικές Συσκευές για Μετατροπή και Αποθήκευση Ενέργειας (ΗΣΜΑΕ)

1.1 Ενέργεια-Οικονομία-Περιβάλλον

Λόγω της αύξησης της προβλεπόμενης παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας, και των αυξανόμενων επιπέδων αερίων θερμοκηπίου και ρύπων (NO_x, SO_x, λεπτόκοκκα σωματίδια), υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης νέων ενεργειακών τεχνολογιών, οι οποίες θα παρέχουν καθαρές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις, έτσι ώστε να μπορούν να καλυφθούν οι ανάγκες των τελικών καταναλωτών. Έχει καταστεί σαφές εδώ και δεκαετίες, ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στο σύγχρονο ηλεκτρικό δίκτυο, με τις προβλέψεις να ποικίλουν ανάλογα με τα επίπεδα διεύθυνσης, και τις επιπτώσεις που θα έχουν αυτές στην σταθερότητα των εθνικών ηλεκτρικών δικτύων. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο τομέας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας βρίσκεται σε διαδικασία διαρκούς ωρίμανσης ⁷.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ενσωματώνονται όλο και περισσότερο στα εθνικά ηλεκτρικά δίκτυα, είναι πιθανό να παρουσιαστεί αναντιστοιχία μεταξύ προσφοράς και ζήτησης. Εκτός από τις αλλαγές που αφορούν στην υποδομή παραγωγής ενέργειας, η αυξανόμενη χρήση των «έξυπνων» μετρητών, έχει ως αποτέλεσμα η κατανάλωση ενέργειας να μπορεί να υπολογίζεται σε πραγματικό χρόνο. Ταυτόχρονα, προκειμένου να υπάρξει μεγιστοποίηση των κερδών για τις εταιρείες που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, οι παραγωγοί ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς επίσης και οι προμηθευτές του δικτύου, ενισχύουν όλο και πιο πολύ την παροχή ισχυρών οικονομικών κινήτρων, μέσω των οποίων επιδιώκεται οι χρήστες ενέργειας να αλλάξουν συνήθειες που αφορούν την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ⁸.

Επιπλέον, το αυξημένο κόστος που υπήρχε μέχρι πρότινος για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς επίσης και η αστάθεια στην παραγωγή και ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας, είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η ζήτηση για αποθήκευση ενέργειας, από φθηνές, μη ανανεώσιμες πηγές, και η παροχή αυτής στην κατανάλωση, όταν δεν θα υπήρχε διαθεσιμότητα ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Στο ενεργειακό μείγμα

«καθαρές-μη καθαρής», που αναμένεται να επικρατήσει στο άμεσο μέλλον, τα ηλεκτροχημικά συστήματα, πρόκειται να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην ενεργειακή βιωσιμότητα, στην μετατροπή, διατήρηση και αποθήκευση ενέργειας, ενώ παράλληλα θα επιτευχθεί καλύτερος έλεγχος της ρύπανσης και περιορισμός των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Θα πρέπει να επισημανθεί, ότι τα συστήματα αυτά προσφέρουν υψηλή απόδοση, αποτελούν δομικά στοιχεία κατασκευών και δύναται να παράγουν χαμηλή χημική και ηχητική ρύπανση⁹.

Είναι γεγονός, ότι σε εφαρμογές της καθημερινής ζωής διαπιστώνονται περιορισμοί των ενεργειακών λύσεων, οι οποίοι αφορούν τόσο στην παραγωγή ενέργειας, όσο και στις τεχνολογίες αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις, οι απαιτήσεις που υπάρχουν, όπως για παράδειγμα ο χρόνος απόκρισης, η ικανότητα ισχύος, η πυκνότητα ενέργειας κτλ. των τεχνολογιών παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας, ξεπερνούν τα όρια απόδοσης των υφιστάμενων λύσεων ενεργειακής τεχνολογίας, ενώ συναντώνται και περιπτώσεις, όπου ξεπερνούνται ακόμη και τα θεωρητικά όρια, τα οποία αφορούν μια συγκεκριμένη τεχνολογία.

Επομένως, καθίσταται αναγκαία η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων, έτσι ώστε να επιτευχθεί βελτιστοποίηση του κόστους, της αποδοτικότητας, της αξιοπιστίας, καθώς επίσης και της διάρκειας ζωής, ενώ παράλληλα θα πρέπει να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις απόδοσης των εφαρμογών. Στα πλαίσια ανάπτυξης των υβριδικών αυτών τεχνολογιών, σημαντική μπορεί να είναι η συμβολή των τεχνολογιών ηλεκτροχημικής ενέργειας¹⁰.

Η αυξημένη ζήτηση ενέργειας που συνδέεται με την αλυσίδα παραγωγής, η δημοφιλία των ηλεκτρονικών συσκευών, η μαζική χρήση των οχημάτων καύσης ορυκτών καυσίμων, η καταναλωτική κοινωνία και γενικότερα η αύξηση του πληθυσμού, οδήγησαν τον κόσμο σε ένα σημείο μετάβασης, όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας¹¹. Για παράδειγμα, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία είναι η πιο κοινή μορφή κατανάλωσης ενέργειας παγκοσμίως, ξεπερνά το ρυθμό παραγωγής ενέργειας. Ένα άλλο ζήτημα είναι ότι ο άνθρακας παραμένει η κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, μολονότι η καύση του απελευθερώνει 1.0kg CO₂ ανά kWh παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας¹².

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, που οφείλονται στην κατανάλωση ενέργειας και στην παραγωγή αυτής, έχουν συζητηθεί εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία τις τελευταίες δεκαετίες. Η αντικατάσταση των μη ανανεώσιμων πηγών με ανανεώσιμες,

ή η μείωση της παρουσίας τους στον παγκόσμιο ενεργειακό «χάρτη», μπορεί να συντελέσει στην αποτροπή της κλιματικής αλλαγής. Η σημερινή συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών στην παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση, ανέρχεται στο 19,2%¹³, ωστόσο πρόκειται για ένα ποσοστό το οποίο έχει διαρκώς αυξητικές τάσεις, εξαιτίας της μείωσης του κόστους των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αλλά και τις σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις.

Η ηλεκτροχημεία και η επιστήμη στερεάς κατάστασης αγγίζουν δεκάδες ζητήματα σχετικά με την αειφορία και το περιβάλλον. Οι ηλιακές κυψέλες, οι ανεμογεννήτριες, η ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι μπαταρίες και οι κυψέλες καυσίμου, που παρέχουν επιλογές αποθήκευσης ενέργειας όταν ο ήλιος πέφτει, ή όταν ο άνεμος σταματήσει να φυσάει, ακόμη και τα ηλεκτρικά οχήματα, μπορούν να μειώσουν δραστικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

1.2 Κατάλυση- Ηλεκτροκατάλυση

Πολλές χημικές αντιδράσεις, αν και είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτές, δεν προχωρούν από μόνες τους με ικανοποιητική ταχύτητα. Για να είναι χρήσιμες τέτοιες αντιδράσεις, είναι συχνά απαραίτητο να καταφύγουμε στην κατάλυση, ένα χημικό φαινόμενο σύζευξης που αυξάνει τον ρυθμό που προχωρεί μια χημική αντίδραση, συνήθως αρκετές τάξεις μεγέθους¹⁴. Ως καταλύτης ορίζεται "μια ουσία που προστίθεται σε μια χημική αντίδραση για να την επιταχύνει χωρίς ο ίδιος να υποστεί χημική αλλαγή"¹⁵. Στην πραγματικότητα, οι καταλύτες υποβάλλονται σε χημικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αν και οι αλλαγές είναι αναστρέψιμες. Η κατάλυση είναι ένα κρίσιμο κομμάτι της τεχνολογίας που χρησιμοποιούν στη χημική βιομηχανία τους οι βιομηχανικά ανεπτυγμένες κοινωνίες. Διάφορες χημικές αντιδράσεις τεχνολογικής σημασίας διευκολύνονται- επιταχύνονται από καταλύτες. Στις καταλυτικές αντιδράσεις οι χημικοί δεσμοί σπάνε και σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διαδικασίας.

Οι διασπάσεις χημικών δεσμών και οι σχηματισμοί νέων επαναλαμβάνονται πολλές φορές, συνήθως χωρίς σημαντική μεταβολή της ποσότητας και της δομής του καταλύτη. Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί απουσία καταλύτη, οι χημικοί μετασχηματισμοί είτε δεν θα εμφανιστούν, είτε θα προχωρήσουν με πολύ αργούς ρυθμούς ή χαμηλότερες αποδόσεις¹⁶. Η κατάλυση παρουσιάζει ιδιαίτερα σημαντικό

ενδιαφέρον¹⁷ στις παραγωγές καυσίμων, που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές, στον σύγχρονο έλεγχο της ρύπανσης στα καυσαέρια αυτοκινήτων, που χρησιμοποιούν καταλύτες με βάση την πλατίνα για τη μετατροπή επιβλαβών ρύπων μονοξειδίων του άνθρακα και οξειδίου του αζώτου σε διοξείδιο του άνθρακα και αέριο άζωτο, και στις μετατροπές του φυσικού αερίου σε υγρούς υδρογονάνθρακες. Στις περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές, οι σημαντικότεροι τυποποιημένοι καταλύτες είναι τα μέταλλα, τα οξείδια μετάλλων και σύνθετα μόρια, στα οποία το μέταλλο είναι συνδεδεμένο με άλλο μόριο¹⁸.

Γενικά υπάρχουν δύο είδη καταλυτών: οι ομοιογενείς καταλύτες και οι ετερογενείς καταλύτες. Στην ομοιογενή κατάλυση, οι καταλύτες, που διαλύονται σε ένα υγρό ή ένα αέριο επιταχύνουν μια αντίδραση σε ένα ομοιόμορφο μίγμα (συνήθως διάλυμα) υγρού ή αερίου. Στους ομοιογενείς καταλύτες περιλαμβάνονται οξέα, βάσεις, ένζυμα, ιόντα μεταβατικών μετάλλων και σύμπλοκα μετάλλων. Στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από το είδος που αντιδρά, συνήθως είναι στερεός, και τα αντιδραστήρια είναι σε αέρια ή υγρή φάση, και έτσι το βήμα που καθορίζει την ταχύτητα της αντιδράσεως συμβαίνει στη στερεά επιφάνεια. Έτσι, η ετερογενής κατάλυση αναφέρεται επίσης ως επιφανειακή κατάλυση. Αν και οι καταλύτες δεν καταναλώνονται από την ίδια την αντίδραση, μπορούν να ανασταλούν, να απενεργοποιηθούν ή να καταστραφούν με δευτερεύουσες διεργασίες, συνήθως ως ενδιάμεσα προϊόντα, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της πορείας της αντίδρασης που καταλύεται.

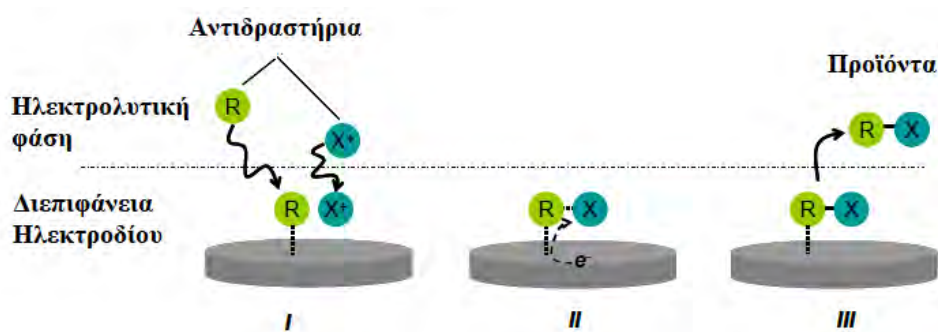
Ένας τυπικός κύκλος αντίδρασης στην ετερογενή κατάλυση ξεκινάει με την προσρόφηση των αερίων ή υγρών που αντιδρούν επί των επιφανειών των δραστικών θέσεων του καταλύτη, όπου οι ενδομοριακοί δεσμοί διασπώνται ή εξασθενούν. Στη συνέχεια, τα προσροφημένα είδη αντιδρούν στην επιφάνεια, συχνά σε διάφορα διαδοχικά στάδια. Τέλος, τα προϊόντα απορροφώνται από την επιφάνεια στην περιβάλλουσα αέρια ή υγρή φάση, δημιουργώντας εκ νέου τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια, έτοιμες για τον επόμενο καταλυτικό κύκλο. Τέλος, όπως έχει διαπιστωθεί σε πλήθος επιστημονικών προσεγγίσεων, η απόδοση ενός καταλύτη είναι ευθέως ανάλογη με την επιφάνεια του^{16, 18}.

Για το λόγο αυτό, πολλοί από τους ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σήμερα αποτελούνται από ένα ή περισσότερα καταλυτικά δραστικά συστατικά, συνήθως με τη μορφή πολύ μικρών σωματιδίων με κλίμακα μεγέθους 1-100 nm, τα οποία εναποτίθενται στο επιφάνεια των κατάλληλων θέσεων υψηλής

επιφάνειας, όπως για παράδειγμα υλικά με βάση τον άνθρακα¹⁹. Η χρήση νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα μια μεγάλη περιοχή επαφής μεταξύ του δραστικού υλικού του καταλύτη και των περιβαλλόντων αντιδραστηρίων αερίου ή υγρής φάσεως. Αυτό εξασφαλίζει την αποτελεσματική χρήση του καταλυτικού υλικού. Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων μεγιστοποιεί την αποτελεσματική επιφάνεια που εκτίθεται στο αντιδραστήριο, επιτρέποντας περισσότερες μοριακές αντιδράσεις.

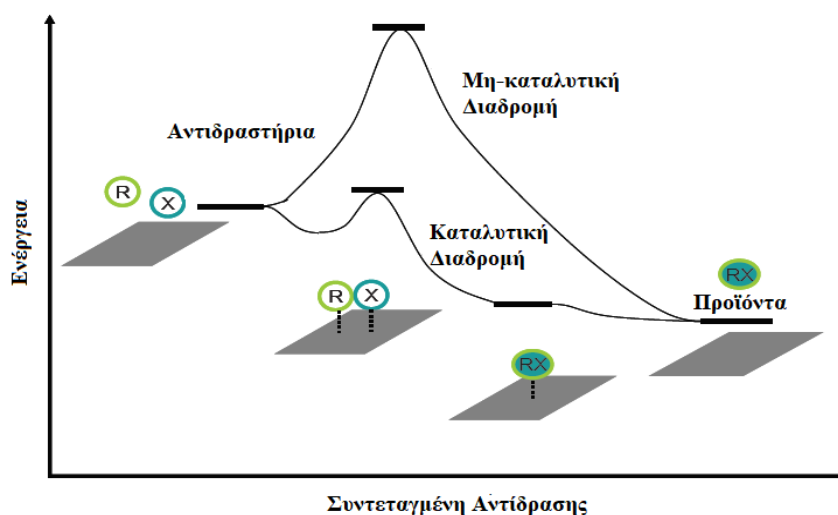
Ως αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων, η σχετική αναλογία ενεργών θέσεων ανά μονάδα επιφανείας των σωματιδίων αυξάνεται, έτσι, ώστε παρουσιάζεται πολύ μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα και / ή αντιδράσεις υψηλής εξειδίκευσης στα σωματίδια. Όσον αφορά στην κατάλυση, τα φαινόμενα που συσχετίζονται με το μέγεθος των σωματιδίων (μπορεί να είναι από άτομα έως ολόκληρες πρωτεΐνες-ένζυμα), δύναται να οδηγήσουν σε νέες ιδιότητες. Επομένως, η ρύθμιση των μεγεθών των σωματιδίων παρέχει τη δυνατότητα χειρισμού της καταλυτικής δραστηριότητας²⁰.

Όταν οι αντιδράσεις που καταλύονται λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες ηλεκτροδίων (δηλαδή στην διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών / ηλεκτροδίων), η διαδικασία αναφέρεται ως ηλεκτροκατάλυση²¹. Η **Εικόνα 1.1** απεικονίζει μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, στην οποία συμβαίνουν τρία θεμελιώδη βήματα: (I) μεταφορά και προσρόφηση των αντιδραστηρίων (διασπορά) στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτικών ηλεκτροδίων, (II) μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ αντιδραστηρίου και ηλεκτροδίου και (III) εκρόφηση των σχηματιζόμενων προϊόντων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Παρόμοια με τη συμβατική κατάλυση, απουσία ενός καταλύτη, πολλές αντιδράσεις ηλεκτροδίων εμφανίζονται με κακή έως μηδενική κινητική. Ο στόχος της υποβολής μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε μια καταλυτική διασύνδεση είναι, είτε απλά να αναζητηθεί μια εναλλακτική οδός αντίδρασης, είτε να μειωθεί η ενέργεια ενεργοποίησης²².



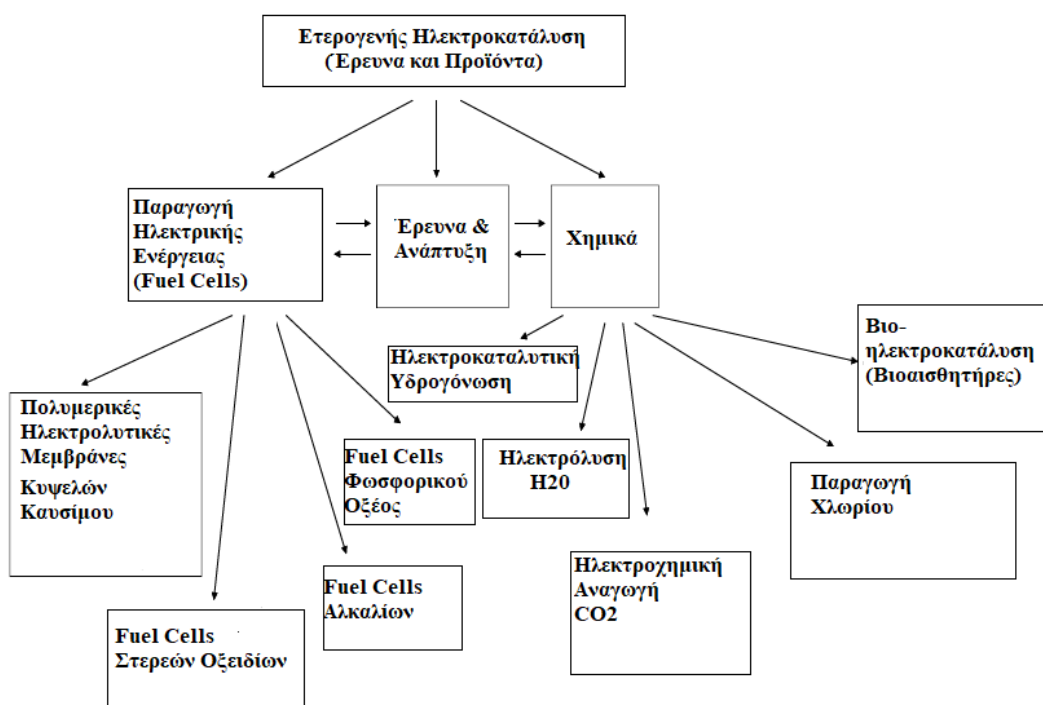
Εικόνα 1.1 Κύρια βήματα (I-III) μιας ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης με μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο σε ένα προσροφημένο είδος στην επιφάνεια του (αντίδραση αναγωγής)²³.

Σχηματικά, η βασική καταλυτική διαδικασία απεικονίζεται στην **Εικόνα 1.2**. Τυπικά, σε μια ηλεκτροκαταλυτική διεργασία υπάρχει είτε ενίσχυση της ταχύτητας, είτε της πυκνότητας ρεύματος μιας αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο σε ένα δεδομένο υπέρ-δυναμικό ή μείωση της υπέρτασης για δεδομένο ρυθμό αντίδρασης (ουσιαστικά, η ηλεκτροκαταλυτική ουσία δεν καταναλώνεται στη διαδικασία ή οι αλλαγές της συμβαίνουν με τρόπο που θεωρείται αναστρέψιμος). Όπως και στην συμβατική χημική κατάλυση, η ηλεκτροκατάλυση μπορεί να περιλαμβάνει είτε ομοιογενείς, είτε ετερογενείς διεργασίες. Στην *ομοιογενή* ηλεκτροκατάλυση, τόσο ο καταλύτης όσο και τα αντιδραστήρια βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως αναμειγνύονται από την αρχή, και οι διεργασίες στη διεπιφάνεια δεν επηρεάζουν τα βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης²³. Στην *ετερογενή* ηλεκτροκατάλυση, ο καταλύτης σταθεροποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή το ίδιο το ηλεκτρόδιο εκτελεί τον καταλυτικό ρόλο.



Εικόνα 1.2 Σχηματική απεικόνιση των καταλυτικών και μη-καταλυτικών διαδρομών²⁴.

Ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται κυρίως από την υψηλότερη ενεργοποίηση κατά την διαδοχική παραγωγή των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης, όπου όσο πιο χαμηλό είναι το φράγμα ενεργοποίησης, τόσο πιο υψηλός είναι ο ρυθμός της αντίδρασης. Εάν υπάρχει αντίδραση ενός προσροφημένου είδους στην επιφάνεια του καταλύτη, ο μηχανισμός αντίδρασης ονομάζεται Langmuir-Hinshelwood. Από την άλλη πλευρά, εάν ένα από τα αντιδραστήρια προέρχεται απευθείας από την αέρια ή την υγρή φάση, ο μηχανισμός είναι γνωστός ως Eley-Rideal. Ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης περιορίζεται από το πιο αργό στάδιο της αντίδρασης, και ένας καλός καταλύτης πρέπει να έχει ισορροπία μεταξύ των δεσμικών ενεργειών των αντιδραστηρίων, των ενδιάμεσων συμπλοκών και των προϊόντων με φραγμούς ενεργοποίησης όσο το δυνατόν χαμηλότερους ²⁴. Η **Εικόνα 1.3** απεικονίζει διάφορες εφαρμογές ετερογενών ηλεκτροκαταλυτών, και την σχετική έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα. Στα πλεονεκτήματα ενός ηλεκτροκαταλύτη συμπεριλαμβάνονται η χρήση της ενέργειας (σε μια κυψέλη ηλεκτρόλυσης) και η πιο αποδοτική μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (σε μια κυψέλη καυσίμου), η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ηλεκτροδίων και το μειωμένο κόστος του υλικού ηλεκτροδίων.



Εικόνα 1.3 Διάφορες εφαρμογές στην περιοχή έρευνας και ανάπτυξης της ετερογενούς κατάλυσης²⁵.

1.3 Ηλεκτρολύτες

Με βάση τις μελέτες των Faraday, Berzelius, Hittorf και άλλων κατά το πρώτο μισό του δέκατου ένατου αιώνα, οι ηλεκτρολύτες μπορούν ορισθούν ως «ουσίες που παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα κυρίως μέσω της μεταφοράς ιόντων και όχι (ή λιγότερο) μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων». Οι *ηλεκτρολύτες* μπορεί να είναι **υγροί ή στερεοί**. Σπανιότερα, οι *υγροί ηλεκτρολύτες* μπορούν να διαιρεθούν σε αμφιτροπικούς (ιόντα διαλυμένα σε κάποιον διαλύτη) ή σε θερμοτροπικούς ηλεκτρολύτες (τηγμένα άλατα και ιωδιούχα υγρά) κατά αναλογία με τις επιφανειοδραστικές ουσίες. Μπορούν να αποτελούνται από μικρά ιόντα ή από πολυμερή, διαμορφώνοντας έτσι τους πολυηλεκτρολύτες. Τα επιφανειοδραστικά μπορούν επίσης να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ή και τα δύο (αμφοτερικές ουσίες) αλλά μπορεί να είναι και ουδέτερες, μη ιοντικές ενώσεις²⁵.

Σύμφωνα με τον ορισμό, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Από τη θεωρία Debye-Hückel, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα, ότι σε αραιά συστήματα αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να θεωρηθούν αμελητέες, ενώ σε συστήματα που επικρατεί η τάξη, εξετάζονται, και, επομένως, λαμβάνονται υπόψη. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί, ότι πολύ συχνά άλλες αλληλεπιδράσεις (π.χ. λόγω της πολωσιμότητας και της γεωμετρίας των ιόντων) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και δεν πρέπει να παραμεληθούν²⁶.

Οι ηλεκτρολύτες σε έναν διαλύτη μπορούν περαιτέρω να ταξινομηθούν, είτε σύμφωνα με τους διαλύτες, στους οποίους διαλύονται, είτε σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά τους στην καθαρή κατάσταση στις παρακάτω κατηγορίες:

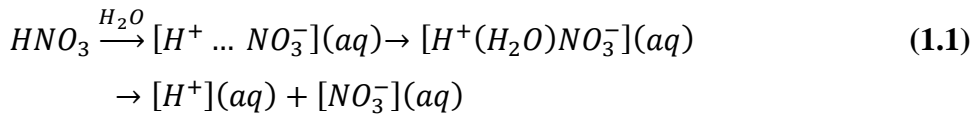
- **Υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών:** Οι ηλεκτρολύτες στο νερό παραμένουν η πιο σημαντική κατηγορία ηλεκτρολυτών. Παραδείγματα είναι το θαλασσινό νερό, το σκληρό νερό και τα βιολογικά διαλύματα όπως το ενδο- και εξωκυτταρικό υγρό. Τα ιόντα είναι πανταχού παρόντα στα υδατικά συστήματα, αν και συχνά αποτελούν ανεπιθύμητες προσμίξεις, που υπάρχουν μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες. Αλλά ακόμα και τότε μπορούν να επηρεάσουν την ισορροπία φάσης, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεών τους με μόρια νερού και άλλα δίπολα και ιόντα.
- **Μη υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών:** Η ανάπτυξη σύγχρονων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας (μπαταρίες και πυκνωτές) σχετίζεται στενά με τη

χρήση μη υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Το τετραφθοροβορικό λίθιο σε ανθρακικό προπυλένιο είναι ένα εξέχον παράδειγμα. Τα μη υδατικά διαλύματα διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο σε άλλους τομείς της ηλεκτροχημείας, όπως η ηλεκτρολυτική επίστρωση, η ηλεκτροεναπόθεση, ή η ηλεκτροχημεία²⁷.

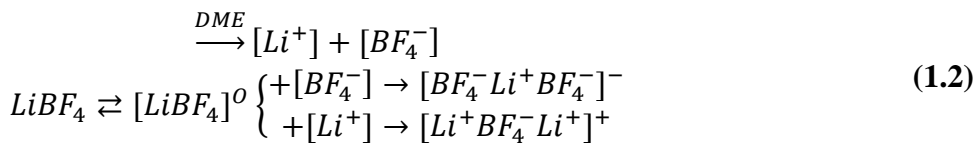
- **Ισχυροί και αδύναμοι ηλεκτρολύτες:** Συχνά οι ηλεκτρολύτες ταξινομούνται σύμφωνα με τη συμπεριφορά διάσπασης ή επανασύνδεσης, που παρουσιάζουν, ανεξάρτητα από τον ιοντοφόρο ή ιοντογενή χαρακτήρα τους. Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες αποσυντίθενται μόνο μερικώς (όπως τα ασθενή οξέα), ενώ οι ισχυροί ηλεκτρολύτες διασπώνται πλήρως. Φυσικά, η συμπεριφορά διάστασης ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται από το διαλύτη. Στο νερό, το NaCl συμπεριφέρεται ως ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης, ενώ στην μεθανόλη είναι μάλλον ασθενής.
- **Θερμοτροπικοί ηλεκτρολύτες:** Άλατα μπορούν να σχηματίζουν ηλεκτρολύτες πάνω από τα σημεία τήξης τους χωρίς την προσθήκη διαλύτη. Για παράδειγμα, το NaCl είναι μονωτής στην στερεά του κατάσταση, αλλά πάνω από την θερμοκρασία τήξης του που είναι οι 801 °C άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Ανάλογα με τα σημεία τήξης τους, τα κλασικά τηγμένα άλατα διακρίνονται από τα ιωδιούχα υγρά, τα οποία, εξ ορισμού έχουν σημεία τήξης κάτω των 100 °C.
- **Στερεοί ηλεκτρολύτες:** Πολλοί στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σήμερα. Αναμένεται, ότι η σημασία τους θα αυξηθεί περαιτέρω στο μέλλον, ειδικά για χρήση στις ηλεκτροχημικές συσκευές. Για παράδειγμα, ο στερεός ηλεκτρολύτης βήτα-αλουμίνης (BASE) είναι ένας γρήγορος αγωγός ιόντων, ο οποίος χρησιμοποιείται ως μεμβράνη στα ηλεκτροχημικά κύτταρα. Μπορεί να περιέχει μικρά ιόντα όπως το νάτριο, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα. Τα πιο κλασικά παραδείγματα είναι οι ηλεκτρολύτες με βάση ιωδιούχο λίθιο ή άργυρο, όπου τα μικρά κατιόντα παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα²⁸.
- **Πολυηλεκτρολύτες:** Πολυμερή που φέρουν φορτισμένες ομάδες στα επαναλαμβανόμενα μονομερή τους καλούνται πολυηλεκτρολύτες. Έχουν ιδιότητες, που ορίζονται και από τη δομή του πολυμερούς και από τις φορτισμένες ομάδες τους. Οι πρωτεΐνες και το DNA είναι τα κυριότερα παραδείγματα, αλλά και οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες είναι επίσης υψίστης σημασίας. Ακόμη, οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικά

προϊόντα για κροκίδωση, ή ως λεπτά υμένια επικάλυψης. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από τον βαθμό διάστασης των φορτισμένων ομάδων, και επομένως από το pH και την ιοντική ισχύ ²⁹.

Τέλος, αν και έχει γίνει ήδη αναφορά, οι ηλεκτρολύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε ιοντοφόρες ή ιοντογενείς ουσίες, ανεξάρτητα από τη στοιχειομετρία που παρουσιάζουν. Τα ιοντοφόρα υπάρχουν ήδη ως ιοντικοί κρύσταλλοι στην καθαρή τους κατάσταση (π.χ., χλωριούχο νάτριο), ενώ τα ιοντογόνα σχηματίζουν ιόντα με χημική αντίδραση με μόρια διαλυτών (π.χ. νιτρικό οξύ). Η εξίσωση (1.1) δείχνει τη διαδικασία διάσπασης του νιτρικού οξέος σε ζεύγη ιόντων επαφής, που σχηματίζουν στο νερό (CIP), ζεύγη ιόντων που έχουν διαχωριστεί από διαλύτες (SSIPs), και ελεύθερα ιόντα³⁰.



Τα ιοντοφόρα, παρουσία διαλύτη, υφίστανται πλήρη διάσταση, και σχηματίζονται τα ιόντα. Εντούτοις, μπορεί να συμβεί συσχέτιση με ζεύγη ιόντων, τριπλά ιόντα ή ακόμη υψηλότερα συσσωματώματα, ανάλογα με τις ιδιότητες του διαλύτη (π.χ., τη διαπερατότητα) ή τη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Η εξίσωση (1.2) δείχνει τα διάφορα στάδια σύνδεσης, και τα διαφορετικά είδη ιόντων για το τετραφθοροβωρικό λίθιο σε διμεθοξυαιθάνιο (DME) ως παράδειγμα (επιδιαλυτωμένα ιόντα, ζεύγος ιόντων και τριπλά ιόντα).



Αυτές οι αντιδράσεις συνήθως δεν είναι πλήρεις αλλά φθάνουν σε κατάσταση ισορροπίας, που περιγράφεται από σταθερές θερμοδυναμικής ισορροπίας, όπως **K_D** (σταθερά διάστασης) ή **K_A** (σταθερά σύνδεσης).

Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, που ενεργεί σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη παράγει ροή σωματιδίων που οδηγεί σε ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για ένα πλήρως διαχωρισμένο δυαδικό άλας, οι κατιονικές και ανιονικές αγωγιμότητες μπορούν να συνδυαστούν για να δώσουν τη μοριακή αγωγιμότητα *A*, η οποία σχετίζεται με την ειδική αγωγιμότητα *κ* σύμφωνα με την εξίσωση (1.3)

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = \frac{\kappa}{c} \quad (1.3)$$

ενώ για έναν δυαδικό ηλεκτρολύτη, που δεν βρίσκεται σε πλήρη διάσταση, και είναι μερικώς συνδεδεμένος, πρέπει να εισαχθεί στην παραπάνω εξίσωση ο βαθμός διάστασης α , γεγονός που οδηγεί στην έκφραση (εξίσωση 1.4),

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (1.4)$$

Ισχυροί ηλεκτρολύτες υποτίθεται ότι διαχωρίζονται πλήρως στα διαλύματα. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη σε χαμηλή συγκέντρωση ακολουθεί το νόμο του Kohlrausch (εξίσωση 1.5),

$$\Lambda = \Lambda^0 - \kappa\sqrt{c} \quad (1.5)$$

Όπου Λ^0 είναι η μοριακή αγωγιμότητα στο όριο της άπειρης αραιώσης.

Ασθενής χαρακτηρίζεται ένας ηλεκτρολύτης, ο οποίος δεν βρίσκεται ποτέ σε πλήρη διάσταση, υπάρχει δηλαδή πάντα ένα μείγμα ιόντων και μορίων σε ισορροπία. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει κάποιο όριο αραιώσης, κάτω από το οποίο η σχέση μεταξύ αγωγιμότητας και συγκέντρωσης να γίνεται γραμμική. Αντίθετα, το διάλυμα ολοένα και περισσότερο διασπάται σε ασθενέστερες συγκεντρώσεις, ενώ ως τυπικοί αδύναμοι ηλεκτρολύτες θεωρούνται τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις. Η συγκέντρωση ιόντων σε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση του ίδιου του ηλεκτρολύτη. Για τα οξέα και τις βάσεις οι συγκεντρώσεις μπορούν να υπολογιστούν όταν η (οι) αξία (-ες) της (ω) σταθεράς (-ων) διάστασης οξέος είναι γνωστή.

1.4 Ηλεκτροχημικά νανοϋλικά

Τα νανοδομημένα υλικά φέρουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες έχοντας εκτεταμένες εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως είναι τα ηλεκτρονικά, τα μαγνητικά τα οπτοηλεκτρονικά, τα βιοϊατρικά, τα φαρμακευτικά, τα κοσμητικά και τα ενεργειακά υλικά. Όμως η πιο σημαντική εφαρμογή των νανοϋλικών είναι ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η επιφάνεια των νανοϋλικών έχει άμεση επίδραση στον ρυθμό αντίδρασης. Πολλοί

ερευνητές έχουν εξηγήσει εύλογα την καταλυτική συμπεριφορά των νανοϋλικών με βάση την επιφάνεια τους ³¹. Ωστόσο, οι πραγματικοί παράγοντες και οι μηχανισμοί δραστηριότητας σχετικά με την ενεργή απόδοση των νανοκαταλυτών δεν έχουν αποκαλυφθεί ακόμη.

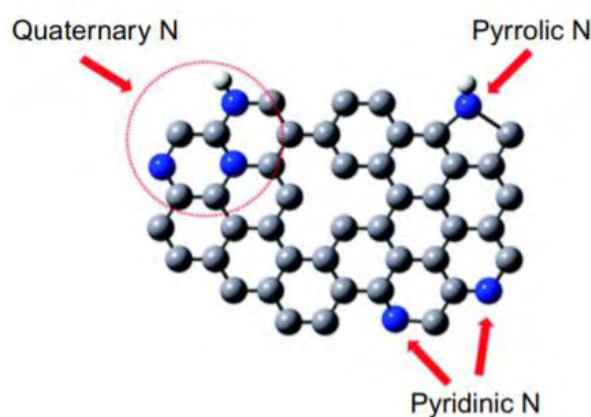
Οι ερευνητές έχουν διευκρινίσει, ότι θα μπορούσαν να σχεδιαστούν αποτελεσματικοί νανοκαταλύτες για τις αντιδράσεις, με επιτυχημένο συνδυασμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, δηλαδή της σύνθεσης, του σχήματος και του μεγέθους τους. Ως εκ τούτου, η λεπτομερής κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων σύνθεσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συνθετικών νανοϋλικών και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα υλικά υποστήριξης, βοηθούν τους ερευνητές να αναπτύξουν εξαιρετικά δραστικούς, σταθερούς και ανθεκτικούς νανοκαταλύτες. Οι σύγχρονοι νανοδομημένοι καταλύτες περιλαμβάνουν πολυσύνθετες ενεργές νανομεταλλικές φάσεις με εξαιρετικά πορώδη υποστηρίγματα νανοϋλικών, τα οποία βελτιώνουν αποτελεσματικά τη δομή ή τις ιδιότητες των ενεργών υλικών. Αυτοί οι τύποι νανοκαταλυτών υποτίθεται, ότι παρουσιάζουν συνδυασμένα τα οφέλη τόσο των ομοιογενών όσο και των ετερογενών καταλυτών, όπως υψηλή απόδοση και εξειδίκευση, σταθερότητα και εύκολη ανάκτηση / ανακύκλωση³².

Ως ηλεκτροκαταλύτες ορίζονται τα υλικά, που «επιταχύνουν τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην διεπιφάνεια στερεών/υγρών». Για πρακτική χρήση, η δραστικότητα, το κόστος, η αντοχή και η σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών είναι πρωταρχικής σημασίας. Επιπλέον, απαραίτητα στοιχεία είναι η υποστήριξη του καταλύτη με μεγάλη επιφάνεια για καταλυτική διασπορά, η καλή χημική σταθερότητα σε διάφορους ηλεκτρολύτες και η ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα στοιχεία, οι *μεμβράνες γραφένιου* ως υλικού υποστήριξης αποτελούν μια πολύ ελπιδοφόρα λύση τα τελευταία χρόνια. Οι *νανοδομές μεταλλικών οξειδίων* μπορούν επίσης να ληφθούν υπόψη, ως ένα σημαντικό ηλεκτροκαταλυτικό υλικό, λόγω των πολύ μοναδικών οπτικών, ηλεκτρικών και μοριακών τους ιδιοτήτων, όπως η υψηλή αντοχή στην αλκαλική διάβρωση σε ηλεκτροχημικό περιβάλλον ³³.

Τα ανόργανα υλικά, που ενσωματώθηκαν στο γραφένιο έδειξαν ανώτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα, σταθερότητα και εξειδίκευση. Τα νανοσύνθετα υλικά που υποστηρίζουν το γραφένιο καθώς και τα νανοσύνθετα χωρίς ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν υψηλή ζήτηση για χρήση, ως συστήματα αποθήκευσης / μετατροπής ηλεκτροχημικής ενέργειας επόμενης γενιάς. Μεταξύ σύνθετων υλικών με βάση το

γραφένιο, τα νανοϋβρίδια οξειδίου του μετάλλου του γραφενίου υπόσχονται υψηλή αποτελεσματικότητα ως ηλεκτροκαταλύτες. Τέτοια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και για μη ενζυματικούς αισθητήρες³⁴.

Στην ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του H_2O_2 , η διάσπαση του δεσμού O-O είναι ευκολότερη στην επιφάνεια του εμποτισμένου με N γραφενίου, καθώς ο εμποτισμός με N προκαλεί εντοπισμό φορτίου στην επιφάνεια που οδηγεί στην αλλαγή πυκνότητας των ηλεκτρονικών κατανομών γύρω από το επίπεδο Fermi του γραφενίου. Όπως αποτυπώνεται και στην **Εικόνα 1.4**, το άτομο του αζώτου που έχει εμποτιστεί στο στρώμα γραφενίου μπορεί να σχηματίσει τεταρτοταγές άτομο N, πυρολικό N και πυριδινικό N, το οποίο αυξάνει την πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων ανοίγοντας το ενεργειακό χάσμα του γραφενίου. Ως εφαρμογή βιοαισθητήρα, το εμποτισμένο με N-γραφένιο χρησιμοποιείται με επιτυχία στην παρακολούθηση της γλυκόζης. Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση τον άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπως η ανίχνευση ουσίας μέσα σε ένα μίγμα και η μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική ενέργεια. N-εμποτισμένα νανοϋλικά άνθρακα έχουν επίσης εφαρμοστεί στην ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νερού³⁵.



Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση του εμποτισμένου με άτομα N, γραφενίου. Γκρι για τα άτομα C, μπλε για τα άτομα N και με λευκό τα άτομα H. Μια πιθανή δομή ατέλειας εμφανίζεται στη μέση του μοντέλου σφαιρών³⁶.

1.5 Στερεοί Ηλεκτρολύτες

Ο Michael Faraday ήταν ο πρώτος που παρατήρησε το 1834, ότι ο στερεός PbF_2 , όταν θερμανθεί στους $500^\circ C$, γίνεται ένας ηλεκτρικός αγωγός. Χρειάστηκε ένας σχεδόν αιώνας για να εξηγήσουμε αυτή την παρατήρηση και να διαπιστώσουμε ότι το

PbF_2 είναι ένας αγωγός ιόντων F^- . Στο μεταξύ, ανακαλύφθηκαν άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες όπως το AgI και το Ag^+ και σύντομα έγινε φανερό, ότι τα ιόντα μπορούν να διαχέονται γρήγορα τόσο σε ορισμένα στερεά όσο και σε υδατικά διαλύματα άλατος. Σήμερα ο όρος στερεός ηλεκτρολύτης ή ταχέως ιοντικός αγωγός ή υπεριονικός αγωγός, χρησιμοποιείται για την περιγραφή στερεών υλικών των οποίων η αγωγιμότητα, είτε εξ ολοκλήρου είτε εν μέρει οφείλεται στην *ιοντική μετατόπιση*. Αυτές οι ενώσεις κυμαίνονται από ανόργανα, σκληρά, πυρίμαχα υλικά, όπως ZrO_2 , ή $\beta-Al_2O_3$, μέχρι και πολυμερικούς στερεούς ηλεκτρολύτες.

Οι ηλεκτρολύτες είναι υλικά, που συνήθως υπάρχουν ως διαλύματα οξέων, βάσεων ή αλάτων, αν και μερικά αέρια μπορούν να δρουν ως ηλεκτρολύτες κάτω από ειδικές συνθήκες, όπως υψηλή θερμοκρασία ή χαμηλή πίεση. Οι ηλεκτρολύτες μπορούν να σχηματιστούν με τη διάλυση ορισμένων βιολογικών (πολυπεπτιδίων) και συνθετικών πολυμερών (σουλφονωμένο πολυμερές). Με την πρόοδο στην επιστήμη και την τεχνολογία των ηλεκτρολυτών, αναπτύχθηκε μια νέα αντίληψη και τα νέα υλικά είναι γνωστά ως στερεοί ηλεκτρολύτες. Αυτός ο τύπος ηλεκτρολύτη είναι επίσης γνωστός ως ηλεκτρολύτης στερεού πολυμερούς (**SPE**), ηλεκτρολύτης πηκτής, ηλεκτρολύτης πολυμερούς πηκτής (**GPE**) και ούτω καθεξής. Η πρακτική σημασία αυτού του νέου τύπου ηλεκτρολύτη αναγνωρίστηκε αμέσως, και η ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα της έρευνας ήταν ταχεία τα επόμενα χρόνια. Θα πρέπει να επισημανθεί, ότι ο συγκεκριμένος τύπος ηλεκτρολύτη φέρει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των υγρών ηλεκτρολυτών, καθώς θεωρείται ασφαλής για το περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι δεν υπάρχει κίνδυνος διαρροής σε συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης οι στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν χαμηλή εσωτερική διάβρωση, απλές αρχές λειτουργίας και τρόπων κατασκευής, ευελιξία στην συσκευασία και άλλα.

Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών βασίζεται συνήθως στο ιόν που είναι κυρίως υπεύθυνο για την αγωγιμότητα. Υπάρχουν:

(α) Αγωγοί ιόντων οξυγόνου: Είναι στερεά διαλύματα δισθενών ή τρισθενών μεταλλικών οξειδίων (για παράδειγμα Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO) σε τετρασθενή οξείδια μετάλλων (CeO_2 , ThO_2)³⁶.

(β) Αγωγοί ιόντων σιδήρου: Είναι υλικά, τα οποία συνήθως επιδεικνύουν υψηλή αγωγιμότητα στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 150 και 300°C (για παράδειγμα $\alpha-AgI$, $RbAg_4I_5$).

(γ) Αγωγοί ιόντων νατρίου: Συνήθως είναι μη-στοιχειομετρικές ενώσεις β -αλουμίνας, που ακολουθούν τον τύπο $Na_{1-x}Al_{11}O_{17+x/2}$ (για x από 0.15 έως 0.3), και

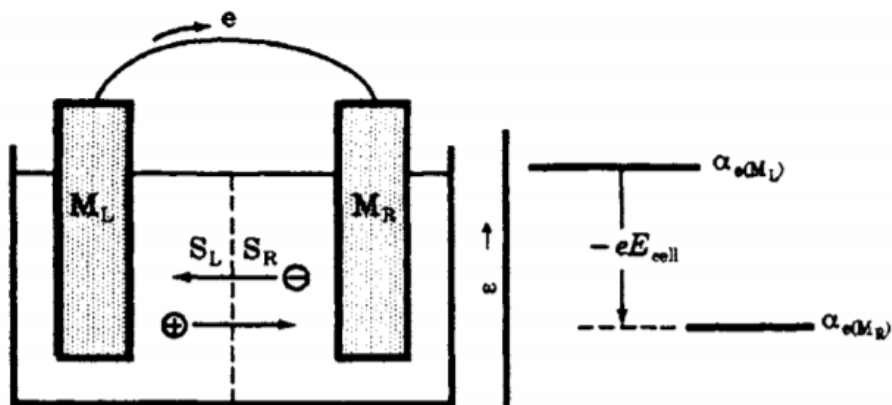
$\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ αντίστοιχα, όπου το M είναι ένα δισθενές μέταλλο όπως για παράδειγμα Mg^{2+} , Ni^{2+} . Επιδεικνύουν υψηλή αγωγιμότητα κοντά στους 300°C και βρίσκουν εφαρμογή στις μπαταρίες θειικού νατρίου³⁷.

(δ) Αγωγοί ιόντων Li^+ και H^+ : Αρκετοί πολυμερικοί στερεοί ηλεκτρολύτες ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία, όπως για παράδειγμα τα διαλύματα αλκαλικών αλάτων σε πολυαιθυλενοξειδίο. Έχουν υψηλή αγωγιμότητα, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, και χρησιμοποιούνται σε αρκετούς καινούργιους τύπους μπαταριών.

Τέλος, οι στερεοί ηλεκτρολύτες γενικά βρίσκουν εφαρμογή σε υπερπυκνωτές, σε μπαταρίες, αγωγίμα ηλεκτρόδια και ηλεκτρόδια διπλοστιβάδας.

1.6 Ηλεκτρολύτες- Ηλεκτροχημικά κελιά

Ένα ζεύγος ηλεκτροδίων βυθισμένων σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, αποτελεί ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο περιστασιακά καλείται και *γαλβανικό κελί* (L. Galvani χημικός, 1737-1798), και παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.5**. Όταν το επίπεδο Fermi ενός M_L ηλεκτροδίου στην αριστερή πλευρά είναι υψηλότερο (το δυναμικό ηλεκτροδίου είναι χαμηλότερο) από το επίπεδο Fermi του άλλου ηλεκτροδίου M_R στη δεξιά πλευρά, όπως φαίνεται στην εικόνα, ένα θετικό ηλεκτρικό φορτίο ρέει από το ηλεκτρόδιο M_L μέσω ενός ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο M_R , με ταυτόχρονη ροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο M_L μέσω ενός κυκλώματος εξωτερικών αγωγών, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται και κυψέλες, (που δεν περιέχει πηγή ηλεκτρικής ενέργειας) στο ηλεκτρόδιο M_R . Το ηλεκτρόδιο, από το οποίο ρέει ένα θετικό ηλεκτρικό φορτίο στον ηλεκτρολύτη ονομάζεται *άνοδος* και το ηλεκτρόδιο στο οποίο ρέει ένα θετικό ηλεκτρικό φορτίο από τον ηλεκτρολύτη ονομάζεται *κάθοδος*.

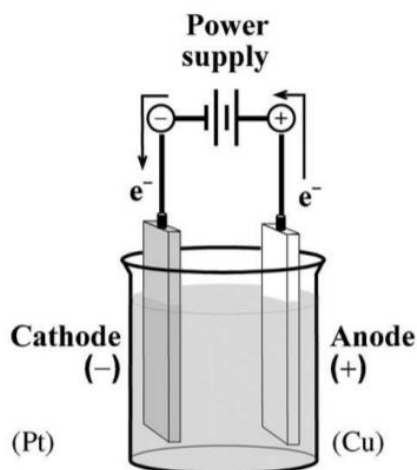


Εικόνα 1.5 Ηλεκτροχημικό κελί, ροή ηλεκτρικού φορτίου σε κύκλωμα κλειστού κελιού και επίπεδα ηλεκτρονίων δύο ηλεκτροδίων σε ένα κύκλωμα ανοικτών κελιών: M=ηλεκτρόδιο, S=Διάλυμα ηλεκτρολύτη, a_e = πραγματικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο, E_{cell} = Ηλεκτρεγερτική δύναμη³⁷.

Η *ηλεκτρεγερτική δύναμη* ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι η διαφορά στο δυναμικό ηλεκτροδίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του κυττάρου. Σύμφωνα με τη σύμβαση της IUPAC, η ηλεκτρεγερτική δύναμη ορίζεται ως «το δυναμικό του δεξιού ηλεκτροδίου, αν ως δυναμικό του αριστερού ηλεκτροδίου θεωρήσουμε το μηδέν». Προκειμένου να περιγραφεί καλύτερα η σύνθεση ενός ηλεκτροχημικού κελιού, έχει σχεδιαστεί ένα σύστημα συμβολισμού, που να αντιπροσωπεύει τόσο τα μεμονωμένα συστατικά του κυττάρου όσο και τις φάσεις στην οποία βρίσκονται. Ένα κόμμα χωρίζει τα συστατικά που υπάρχουν στην ίδια φάση σε αυτό το σύστημα και τα όρια φάσης αντιπροσωπεύονται από μία μόνο κάθετο. Τα όρια φάσης, που έχουν ένα δυναμικό που θεωρείται ότι είναι ένα αμελητέο σε σχέση με το σύνολο του συνολικού κυτταρικού δυναμικού (δηλ. μια γέφυρα άλατος) απεικονίζονται με διπλή κάθετο. Θα πρέπει επίσης να προσδιοριστούν οι δραστηριότητες ή οι συγκεντρώσεις όλων των ειδών, και το κελί γράφεται πάντα από την άνοδο (στα αριστερά) στην κάθοδο (δεξιά). Για παράδειγμα, ένα επιχαλωμένο ηλεκτρολυτικό κελί που αποτελείται από ηλεκτρόδια χαλκού και λευκόχρυσου βυθισμένα σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει H_2SO_4 και $CuSO_4$ (**Εικόνα 1.6**) θα γραφόταν (εξίσωση 1.6) :



Εάν το κελί περιείχε δύο χωριστούς θαλάμους, συνδεδεμένους με μία γέφυρα άλατος KCl, με τον πρώτο να περιέχει το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε CuCl_2 , και τον δεύτερο το ηλεκτρόδιο χαλκού σε HCl, τότε θα γραφόταν ως (εξίσωση 1.7)



Εικόνα 1.6 Ηλεκτρολυτικό ηλεκτροχημικό κελί³⁸.

Το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως «ενεργειακός φορέας» είναι σίγουρα ένα από τα βασικά ζητήματα στην μελλοντική ατζέντα ενέργειας. Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, μεταξύ των οποίων είναι η αναμόρφωση, η ηλεκτρόλυση, η φωτοσύνθεση, η βακτηριακή δραστηριότητα κ.λπ. Η ηλεκτρόλυση, η λειτουργία της οποίας είναι η αντίστροφη της λειτουργίας ενός συστήματος κυψελών καυσίμου, είναι επίσης μια ηλεκτροχημική διαδικασία, που θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ενεργειακή έρευνα. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές συσκευές, όπως οι κυψέλες καυσίμου, οι μπαταρίες και οι ηλεκτρολύτες, είναι μετατροπείς ενέργειας. Στην περίπτωση κυψελών καυσίμου και συσσωρευτών, παράγεται ηλεκτρική ενέργεια ενώ μέσω χημικών αντιδράσεων παράγεται θερμότητα.

Στην ηλεκτρόλυση, η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Σε όλα αυτά τα συστήματα απαιτούνται δύο ηλεκτρόδια, τα οποία διαχωρίζονται από μια μεμβράνη, που επιτρέπει μια καθαρή ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα οποία είναι γενικά καθαροί αγωγοί ηλεκτρονίων ή αγωγοί ιόντων-ηλεκτρονίων. Αυτά τα τρία στοιχεία αποτελούν ένα μόνο κελί. Η ιοντικά αγωγή μεμβράνη επιτρέπει την αποφυγή βραχυκυκλωμάτων

μεταξύ των ηλεκτροδίων, και εξασφαλίζει την ηλεκτρική λειτουργία της κυψέλης. Είναι η καρδιά του κυττάρου, και, κατά μία έννοια, ο ηλεκτρολύτης έχει παρόμοια λειτουργία σε κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες ή ακόμη και υπερπυκνωτές.

1.7 Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής ενέργειας

Έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια σε όλο τον κόσμο για την ανάπτυξη συσκευών μετατροπής ηλεκτροχημικής ενέργειας, όπως είναι οι συσκευές ηλεκτρολύσεως και οι κυψέλες καυσίμου. Οι **κυψέλες καυσίμου** είναι εκείνες οι συσκευές για την παραγωγή ηλεκτρισμού από τη χημική ενέργεια των καυσίμων μέσω αντίδρασης με οξυγόνο ή άλλους οξειδωτικούς παράγοντες. Μια κυψέλη καυσίμου περιλαμβάνει μία άνοδο, μία κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια αντλούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρισμό συνεχούς ρεύματος.

Οι κυψέλες καυσίμου με υδρογόνο θεωρούνται η καλύτερη εναλλακτική λύση σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα (ΜΕΚ κλπ.), καθώς προσφέρουν μια καθαρή και χωρίς άνθρακα μέθοδο μετατροπής της χημικής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια³⁸, και έχουν σχεδόν τη διπλάσια απόδοση (60% απόδοση των κυψελών καυσίμου έναντι 34% για τα ορυκτά καύσιμα). Στην περίπτωση μιας κυψέλης καυσίμου, το καύσιμο (υδρογόνο, φυσικό αέριο, βιομάζα, αλκοόλες κ.λπ.) μπορεί να τροφοδοτείται συνεχώς στο σύστημα, και μπορεί να επιτευχθεί διάρκεια ζωής αρκετών ετών, σε αντίθεση με τις μπαταρίες, που πρέπει να αντικατασταθούν ή να επαναφορτιστούν.

Τα στοιχεία καυσίμου επιτρέπουν τη μετατροπή της χημικής (ηλεκτροχημικής) ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς την ανάγκη για μηχανική ενέργεια, όπως στην περίπτωση των στροβίλων ή των κινητήρων αερίου. Επομένως, η έλλειψη κραδασμών μειώνει δραματικά τον θόρυβο (58 dB στα 10 μέτρα).

Θεωρητικά, μπορούν να ληφθούν ηλεκτρικές αποδόσεις 80-90%, αλλά στην πράξη αυτές οι αποδόσεις κυμαίνονται από 45% έως 60% (30% για κινητήρες αερίου). Επιπλέον, τα στοιχεία καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συμπαραγωγοί ηλεκτρισμού και θερμότητας, με αποδόσεις υψηλότερες από 80%.

Από την άλλη μεριά η ηλεκτρόλυση του νερού, η οποία συμπληρώνει τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου, εκμεταλλευόμενη την ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, αποτελεί βασική τεχνολογία για την μελλοντική

οικονομία, που θα βασίζεται στο υδρογόνο. Το γεγονός, ότι η ηλεκτρόλυση νερού μπορεί σήμερα να πραγματοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία, την καθιστά ακόμη πιο ελκυστική για μελλοντικές εφαρμογές.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους, και τη φύση της μεμβράνης ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες οικογένειες³⁹.

Κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας

- Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs), που περιλαμβάνουν μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, που λειτουργεί μεταξύ 60°C και 120°C ανάλογα με την πίεση που χρησιμοποιείται.
- Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFCs), οι οποίες είναι PEMFCs τροφοδοτούμενες από μεθανόλη απευθείας οξειδωμένη στην άνοδο.
- Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (MFCs), που γενικά λειτουργούν σαν ένα PEMFC, αλλά τα βακτήρια είναι υπεύθυνα για την αντίδραση οξείδωσης.
- Κυψέλες αλκαλικών καυσίμων (AFCs) με ηλεκτρολύτη υδροξειδίου που λειτουργεί μεταξύ 70°C και 120°C.
- Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), με ηλεκτρολύτη που περιέχει πυκνό φωσφορικό οξύ, που λειτουργεί μεταξύ 150°C και 210°C.

Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας

- Κυψέλες καυσίμου τηγμένου άνθρακα (MCFCs), με τηγμένο εύτηκτο άνθρακα ως ηλεκτρολύτη, που λειτουργεί μεταξύ 600°C και 650°C.
- Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)

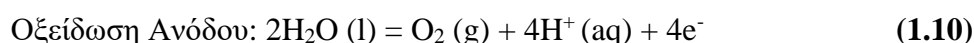
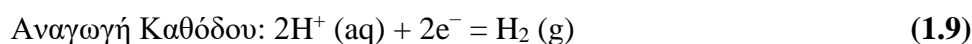
Η ηλεκτρόλυση του νερού πραγματοποιήθηκε πολύ παλαιότερα από την εφεύρεση κυψελών καυσίμου. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε από τον Βρετανό χημικό William Nicholson (1753-1815) και τον Sir Anthony Carlisle (1768-1840). Αρχικά, οι συσκευές ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούσαν μονοπολικά ηλεκτρόδια, έτσι ώστε κάθε άνοδος να συνδέεται με το θετικό δυναμικό της ηλεκτρικής γεννήτριας, και κάθε κάθοδος να συνδέεται με το αρνητικό δυναμικό της ηλεκτρικής γεννήτριας. Δηλαδή οι κυψέλες ηλεκτρολύσεως λειτουργούσαν σε παράλληλη σύνδεση. Ακολούθως

αναπτύχθηκαν κύτταρα ηλεκτρολύσεως, που χρησιμοποιούσαν διπολικές πλάκες, όπου η μία πλευρά παίζει το ρόλο της ανόδου, και η άλλη της καθόδου, έτσι οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης λειτουργούσαν συνδεδεμένες στη σειρά. Αυτή η μεταγενέστερη κυψέλη επιτρέπει τη μείωση της ωμικής απώλειας, είναι πιο συμπαγής και παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος, αλλά είναι λιγότερο ανθεκτική στη διάβρωση, επειδή οι διπολικές πλάκες έρχονται σε επαφή είτε με αναγωγικό περιβάλλον είτε με οξειδωτικό. Παρ'όλα αυτά, οι βιομηχανικές κυψέλες λειτουργούν κυρίως σε σειρά.

Η άμεση διάσπαση του νερού απαιτεί υψηλή ενέργεια σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα που σχετίζονται με τη συνολική αντίδραση (εξίσωση 1.8):



όπου η ενθαλπία διαχωρισμού του νερού είναι $\Delta_r H = +285 \text{ kJ/mol}$ στους 298 K. Αυτός ο διαχωρισμός δεν συμβαίνει αυθόρμητα, και απαιτεί εξωτερική παραγωγή ενέργειας. Αυτή η ενέργεια μπορεί να προσφερθεί με την μορφή ηλεκτρικής ενέργειας, που προκαλεί τις ακόλουθες αντιδράσεις (εξίσωσεις 1.9 & 1.10):



Οι συσκευές ηλεκτρόλυσης, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη φύση της μεμβράνης ηλεκτρολύτη, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, όπως και στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου.

Κυψέλες Ηλεκτρόλυσης χαμηλής θερμοκρασίας

- Κυψέλη καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη: ο ηλεκτρολύτης είναι ένα αγωγίμο άλας υδροξειδίου (κυρίως KOH), και η διαδικασία λαμβάνει χώρα περίπου στους 100°C.
- Η ηλεκτρολυτική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMEC): ο ηλεκτρολύτης είναι μια αγωγίμη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (κυρίως Nafion®) και η διαδικασία λειτουργεί γύρω στους 100°C⁴⁰.

Κυψέλες Ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας

- Κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC): ο ηλεκτρολύτης είναι μια αγωγίμη μεμβράνη στερεού οξειδίου, και η διαδικασία λειτουργεί γύρω στους 800°C.

1.8 Ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας

Οι συσκευές αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια με τη μορφή χημικής ενέργειας ή αντιστρόφως, όπου οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω μεταφοράς φορτίου προς ή από τα ηλεκτρόδια. Η ισορροπία φορτίου στο σύστημα διατηρείται από την κίνηση ιόντων και ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρολύτη και του εξωτερικού κυκλώματος, αντίστοιχα. Οι συσκευές ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας θα πρέπει να είναι σε θέση να αποθηκεύουν και να παρέχουν ενέργεια κατά τη διάρκεια μιας συγκεκριμένης περιόδου χρήσης. Αυτές οι λειτουργίες προσδιορίζονται ποσοτικά από παραμέτρους, που περιλαμβάνουν την χωρητικότητα (δηλαδή την ποσότητα των φορτίων που αποθηκεύονται στη συσκευή ανά μονάδα μάζας/μήκος/περιοχή/όγκο), την πυκνότητα ενέργειας και ισχύος και τη διάρκεια κύκλου κατά τις δοκιμές συνεχούς φόρτισης και εκφόρτισης.

Συγκεκριμένα, η ειδική χωρητικότητα μιας μπαταρίας κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μπορεί να ληφθεί από τον πρώτο νόμο του Faraday. Εξαρτάται από τον αριθμό των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οξειδοαναγωγής, και το μοριακό βάρος του περιοριστικού ηλεκτροδίου. Τις περισσότερες φορές, τα αντιδραστήρια δεν χρησιμοποιούνται 100% κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, με αποτέλεσμα τη μικρότερη χωρητικότητα της μπαταρίας σε σύγκριση με τη θεωρητική της χωρητικότητα. Επιπλέον, η μεγάλη πτώση iR , με υψηλές συχνότητες φόρτισης / εκφόρτισης, μειώνει περαιτέρω την χωρητικότητα της μπαταρίας. Η τάση λειτουργίας της μπαταρίας καλύπτεται από την τάση ανοικτού κυκλώματος, που μπορεί να ληφθεί από την εξίσωση Nernst. Καθορίζεται από την ενέργεια, που εμπλέκεται τόσο στις ηλεκτρονικές όσο και στις ιονικές μεταφορές. Έτσι, η ηλεκτρονική δομή της ζώνης και το ύψος του φραγμού για ιοντική κίνηση θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη βελτιστοποίηση της τάσης λειτουργίας της μπαταρίας.

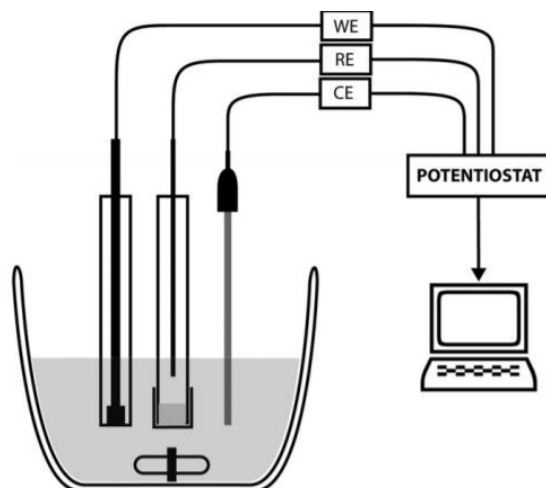
Λόγω του περιορισμού του ενεργειακού κενού μεταξύ των HOMO και LUMO του υγρού ηλεκτρολύτη, καθώς και της επιτευχθείσας διαφοράς μεταξύ του χημικού δυναμικού της ανόδου και της καθόδου, το μέγεθος της τάσης ανοικτού κυκλώματος είναι συνήθως μικρότερο από 5V⁴¹. Τόσο η χωρητικότητα όσο και η τάση λειτουργίας της μπαταρίας θα καθορίσουν την ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας. Οι υψηλές χωρητικότητες και η μεγάλη διαφορά δυναμικού και των δύο ηλεκτροδίων (δηλαδή το περισσότερο αρνητικό δυναμικό της ανόδου και το θετικότερο δυναμικό της καθόδου), οδηγούν σε υψηλή ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας. Αν και η ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας αναφέρεται συνήθως, η πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου είναι πιο χρήσιμη για συσκευές, που περιορίζονται από τον όγκο. Μια άλλη παράμετρος, δηλαδή η πυκνότητα ισχύος, είναι το προϊόν του ρεύματος εκκένωσης και της τάσης της μπαταρίας. Οι μεγάλες απώλειες εσωτερικής αντίστασης και πόλωσης μειώνουν κανονικά την ισχύ εξόδου της μπαταρίας⁴².

Οι **μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li⁺)** είναι οι πιο ευέλικτες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας που κυριαρχούν επί του παρόντος στην αγορά της μπαταρίας⁴³. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, τα παρεμβαλλόμενα ιόντα Li⁺ στην οξειδωμένη άνοδο απελευθερώνονται, μεταναστεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη, και ενσωματώνονται στην κάθοδο. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος απελευθερώνοντας ενέργεια. Η αντίστροφη αντίδραση εμφανίζεται κατά τη διαδικασία φόρτισης. Γενικά, τα ηλεκτρόδια των μπαταριών ιόντων λιθίου κατασκευάζονται από μη εύκαμπτα υλικά, όπως οξείδια ή φωσφορικά άλατα που περιέχουν Li, γραφίτη, Si ή Sn⁴⁴. Παρά την υψηλή απόδοση των μπαταριών ιόντων λιθίου, ο κίνδυνος αναφλεξιμότητας αποτελεί βασική ανησυχία για τις εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Απαιτούνται προηγμένες τεχνολογίες στεγανοποίησης για την ασφάλεια της συσκευής, γεγονός που αυξάνει περαιτέρω το ήδη ακριβό κόστος παραγωγής των μπαταριών ιόντων λιθίου. Ως εκ τούτου, μια ασφαλέστερη και οικονομικότερη επιλογή, όπως οι μπαταρίες με βάση το Zn, επιδιώκεται επίσης για φορητές εφαρμογές. Ο ψευδάργυρος, το τέταρτο σε εξόρυξη μεταλλικό υλικό στη γη, είναι ένα μη τοξικό στοιχείο. Παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα (820 vs. 3861 A h kg⁻¹ for Li) με πολύ μεγαλύτερη ογκομετρική χωρητικότητα (5854 vs. 2062 A h L⁻¹ for Li). Η ικανοποιητική δυνατότητα αναγωγής του, το καθιστά εύκολο να συνδυάζεται με ένα άλλο ηλεκτρόδιο για να παραγάγει μια τάση κυψελών μέχρι 1.65 V, η οποία ωστόσο είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή μιας τυπικής μπαταρίας Li που χρησιμοποιεί μη υδατικό ηλεκτρολύτη (3.6 V).

Οι **υπερπυκνωτές** αποτελούν άλλη μία κατηγορία πολλά υποσχόμενων συσκευών αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας. Έχουν γενικά υψηλότερη πυκνότητα ισχύος από τις μπαταρίες λιθίου, και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από τους συμβατικούς πυκνωτές, με την ηλεκτρική ενέργεια να αποθηκεύεται ως συσσωρευμένα φορτία στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα^{45,46}. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους υπερπυκνωτές, παρέχουν έναν επιπλέον μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου για την περαιτέρω αύξηση της χωρητικότητας των πυκνωτών. Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι οξειδία μετάλλων (π.χ. RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , NiO , Co_3O_4), αγώγιμα πολυμερή (π.χ. πολυανιλίνη, πολυπυρρόλιο, πολυθειοφαίνιο), ή μερικοί από τους συνδυασμούς τους^{50, 47}. Παρά την όμοια διαμόρφωση με τις μπαταρίες λιθίου, οι απαιτήσεις υλικού για τους υπερπυκνωτές είναι σχετικά απλούστερες. Τα δύο ηλεκτρόδιά τους μπορούν να αποτελούνται από τα ίδια ενεργά υλικά, χωρίς την ανάγκη να συμπεριλαμβάνονται συγκεκριμένα στοιχεία (π.χ. Li), προσφέροντας καλή ευελιξία στην επιλογή των ηλεκτροδίων⁴⁸.

1.9 Ηλεκτροχημικές συσκευές για άλλες εφαρμογές

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορους κλάδους, και έχουν κερδίσει σημαντικό χώρο ως ισχυρά εργαλεία ανάλυσης, συγκεκριμένα στους τομείς της φαρμακευτικής / βιοϊατρικής, και της επιστήμης και της τεχνολογίας των τροφίμων, καθώς και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε **στατικούς** και **δυναμικούς**. Οι στατικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται υπό στατικές συνθήκες, δηλαδή συνθήκες, όπου δεν ρέει ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων και της αναλυόμενης ουσίας. Οι συνθήκες αυτές χαρακτηρίζονται από τη διάχυση και την κίνηση Brown. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των ειδών στην κυψέλη παραμένουν αμετάβλητες. Η *ποτενσιομετρία* (**Εικόνα 1.7**) είναι μία από τις σημαντικότερες στατικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό ηλεκτρονικών γλωσσών (e-tongue)⁴⁹.



Εικόνα 1.7 Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού αποτελούμενη από το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) και αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) τοποθετημένο σε γυάλινο κελί, γεμάτο με το δείγμα με μια ράβδο ανάδευσης στον πυθμένα του κυττάρου. Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη⁵⁰.

Αντίθετα, οι δυναμικοί αισθητήρες χαρακτηρίζονται από το ρεύμα, το οποίο ρέει ως αποτέλεσμα μιας αντίδρασης οξειδωσης ή αναγωγής. Επίσης, η συγκέντρωση των ειδών στην κυψέλη μπορεί να αλλάξει (αν και αυτή η αλλαγή είναι συχνά αμελητέα κατά το βραχύ χρονικό διάστημα της ανάλυσης) ως αποτέλεσμα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Είναι δυνατό να διατηρηθεί υπό έλεγχο το ρεύμα μέσω μεθόδων ελεγχόμενου ρεύματος, όπου ο αναλυτής οξειδώνεται ή ανάγεται περνώντας διαμέσου του κελιού. Εναλλακτικά, είναι δυνατό να πραγματοποιείται έλεγχος του δυναμικού, μέσω των αποκαλούμενων μεθόδων ελεγχόμενου δυναμικού, όπου ο αναλυτής οξειδώνεται ή ανάγεται, δημιουργώντας διαφορά δυναμικού σε όλο το κελί. Οι τελευταίες μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε μεθόδους σταθερού δυναμικού, όπως η *αμπερομετρία*, στην οποία εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και μέθοδοι ημισταθερού δυναμικού όπως η *βολταμετρία*, στην οποία το δυναμικό μεταβάλλεται συστηματικά⁵⁰.

2 Θερμοδυναμική και Κινητική Ηλεκτροχημικών διεργασιών σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα Αποθήκευσης Ενέργειας (ΗΣΜΑΕ)

Σε ένα τυπικό πείραμα, όπου η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων που βυθίζονται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται μέσω μιας εξωτερικής παροχής ισχύος, ρεύμα ρέει στο εξωτερικό κύκλωμα καθώς τα e^- μεταφέρονται διαμέσου των διασυνδέσεων ηλεκτροδίου / διαλύματος, λόγω των αντιδράσεων που συμβαίνουν. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων μπορεί να μετρηθεί από την άποψη του φορτίου Q , που περνάει στο κύκλωμα σύμφωνα με το νόμο του Faraday, που σχετίζει το Q με την ποσότητα του προϊόντος που σχηματίζεται ηλεκτροχημικά στο χρόνο t . Η έκφραση του νόμου του Faraday σχετικά με το φορτίο, που απαιτείται για τη μετατροπή λ moles αντιδραστηρίου σε προϊόν σε χρόνο t , και περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (2.1):

$$Q = \int_0^t i dt = \lambda z F \quad (2.1)$$

όπου το ρεύμα i θεωρείται το ποσοστό ροής των ηλεκτρονίων. Ρεύμα εντάσεως I Ampere (A) είναι ίσο με 1 C/s και 1 coulomb (C) είναι ίσο με 6.24×10^{18} ηλεκτρόνια ενώ F είναι η σταθερά του Faraday (96485 C/mol)⁵¹. Γενικά, μπορεί να μετρηθεί μια διαφορά στο ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων (π.χ. με ένα βολτόμετρο υψηλής σύνθετης αντίστασης). Αυτό το δυναμικό της κυψέλης, μετρούμενο σε Volts (V), όπου $1 \text{ V} = 1 \text{ joule/coulomb (J/C)}$, είναι το μέτρο της διαθέσιμης ενέργειας που είναι υπεύθυνη να μετακινήσει το φορτίο εξωτερικά μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το δυναμικό που μετράται χωρίς αισθητό ρεύμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι το *δυναμικό ανοικτού κυκλώματος* της κυψέλης, γνωστό και ως *δυναμικό μηδενικού ρεύματος*.

2.1 Ηλεκτροχημεία Ισορροπίας

Οι θερμοδυναμικοί παράγοντες που διέπουν τη διαφορά δυναμικού που προκύπτει στα ηλεκτροχημικά κελιά, μπορούν να εκτιμηθούν εάν εξετάσουμε ενδεικτικά ένα κελί

δύο ηλεκτροδίων διασυνδεδεμένο με ένα εξωτερικό κύκλωμα (χωρίς επιβολή εξωτερικού ρεύματος), όπου η γενική οξειδοαναγωγική αντίδραση (εξίσωση 2.2) συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο εργασίας (*Working Electrode*)⁵², και οι μετρήσεις στο κελί γίνονται σε σχέση με το *RE*, στο οποίο το *REFr* οξειδώνεται αναστρέψιμα σε *RFEo* (εξίσωση 2.3). Για ένα τέτοιο γαλβανικό κελί, η θερμοδυναμική επιβάλλει, ότι για τον μετασχηματισμό των λ moles των αντιδραστηρίων σε προϊόντα, μέσω της ανταλλαγής z στοιχειωδών ηλεκτρονίων, θα καταναλωθεί ηλεκτρικό έργο ίσο με το $zF (\Delta E)$ στο εξωτερικό κύκλωμα, όπου ΔE είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το μέγιστο δυνατό ηλεκτρικό έργο θα αντιστοιχεί στο μέγιστο δυναμικό του κελιού για την δεδομένη αντίδραση (εξίσωση 2.2 & 2.4), η οποία στο πλαίσιο της χημικής θερμοδυναμικής είναι το δυναμικό ισορροπίας (E_{eq}) του συνολικού ζευγαριού οξειδοαναγωγής⁵³. Επιπλέον, το μέγιστο ωφέλιμο έργο, που θεωρητικά μπορεί να επιτευχθεί από μια τέτοια χημική αντίδραση, είναι η **μοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs** της αντίδρασης (ΔG_r), που δίνεται από την εξίσωση 2.5.



$$\Delta G_r = -z F E_{eq} \quad (2.5)$$

Οι διαφορές του δυναμικού, που μετρώνται πειραματικά, αναφέρονται στην πραγματικότητα με αναφορά το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (*SHE*), που επιλέγεται συμβατικά με απόλυτο δυναμικό ίσο με το μηδέν. Το SHE (ως ηλεκτρόδιο αναφοράς) αποτελείται από ένα φύλλο πλατίνας, βυθισμένο σε ένα υδατικό διάλυμα μονοσθενών ιόντων H^+ σε επαφή με αέριο υδρογόνο, σε πίεση 1 atm, όπου η αντίδραση προσδιορισμού δυναμικού (εξίσωση 2.6) είναι :



2.2 Ηλεκτροχημεία παρουσία δυναμικού

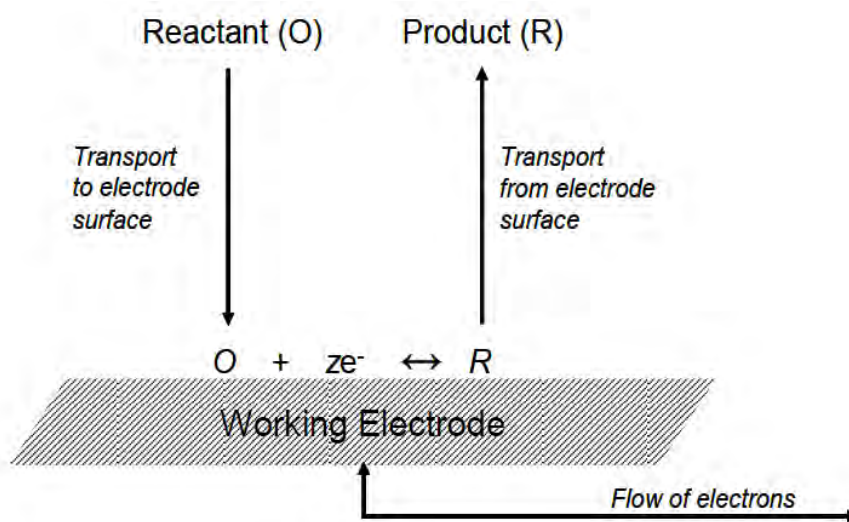
Η ρύθμιση των δύο ηλεκτροδίων είναι σχετικά ακριβής όταν εκτελούνται μετρήσεις, που περιλαμβάνουν χαμηλά ρεύματα (<100 nA), όπου η ωμική απώλεια είναι αμελητέα, και μπορούν να συμβούν ελάχιστες αλλαγές στη σύνθεση του *RE*. Για μεγάλες όμως εντάσεις ρεύματος, όπως για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιούνται μεγάλα ηλεκτρόδια, χρησιμοποιείται μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων, όπου εκτός από τα *WE* και *RE* χρησιμοποιείται στη διάταξη και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (*CE*). Το δυναμικό ελέγχου εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, αλλά δεν ρέει ρεύμα μέσω του *RE*, αντίθετα, το ρεύμα ρέει μέσω του *CE*, το οποίο παρέχει το ρεύμα που απαιτείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας χωρίς περιορισμό της απόκρισης. Η αντίστοιχη διαδικασία στο *CE* είναι κανονικά η ηλεκτρόλυση του ηλεκτρολύτη υποστήριξης ή του διαλύτη, έτσι, ώστε το ρεύμα να ρέει χωρίς την ανάγκη να ασκηθεί μεγάλη τάση.

Όσον αφορά τα όργανα που χρησιμοποιούνται, ο έλεγχος του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς) επιτυγχάνεται με ένα ποτενσιοστάτη (**Εικόνα 2.1**), και οι μετρήσεις των σχετικών σημάτων τρέχοντος δυναμικού (iE), που εκπέμπονται από το ηλεκτροχημικό κελί πραγματοποιούνται με κυκλώματα ανάδρασης, βασισμένα σε λειτουργικούς ενισχυτές, που αναφέρονται ως κυκλώματα συνεχούς τάσης και κυκλώματος ακολουθίας. Με ένα ποτενσιοστάτη, το κύκλωμα ανάδρασης οδηγεί το ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και του μετρητή, ενώ διασφαλίζει, ότι καθόλου ρεύμα δεν διέρχεται από το κύκλωμα ηλεκτροδίου αναφοράς⁵⁴.

Για να διερευνηθούν οι χημικές διεργασίες που διεξάγονται στις διεπιφάνειες στερεών-υγρών, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη τόσο η θερμοδυναμική, όσο και η κινητική των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτροδίων και αντιδραστηρίων (συνήθως ιόντα ή μόρια σε φάση διαλύματος) στα σημεία, όπου διεξάγονται οι αντιδράσεις αυτές. Πολλές παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν τη δυναμική μιας αντίδρασης ηλεκτροδίων. Γενικά, ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου μπορεί να ελεγχθεί από⁵⁵ :

- Το δυναμικό του ηλεκτροδίου
- Τη μεταφορά υλικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος (μεταφορά μάζας)

- Την ευκολία ή δυσκολία οξείδωσης και αναγωγής των αντιδραστηρίων του διαλύματος
- Την φύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου
- Τη δομή της διεπιφανειακής περιοχής πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταφορά ηλεκτρονίων.



Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης ηλεκτροδίου⁵⁸.

Η δημιουργία αντίθετων οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, όπου το καθαρό ρεύμα i είναι μηδέν και οι επιφανειακές συγκεντρώσεις O και R είναι ίδιες με τις συγκεντρώσεις τους στον όγκο του διαλύματος.

Η «θερμοδυναμική» εξίσωση Nernst (εξίσωση 2.7), ανακτάται επίσης απευθείας από την κινητική Εξίσωση Butler-Volmer (εξίσωση 2.8).

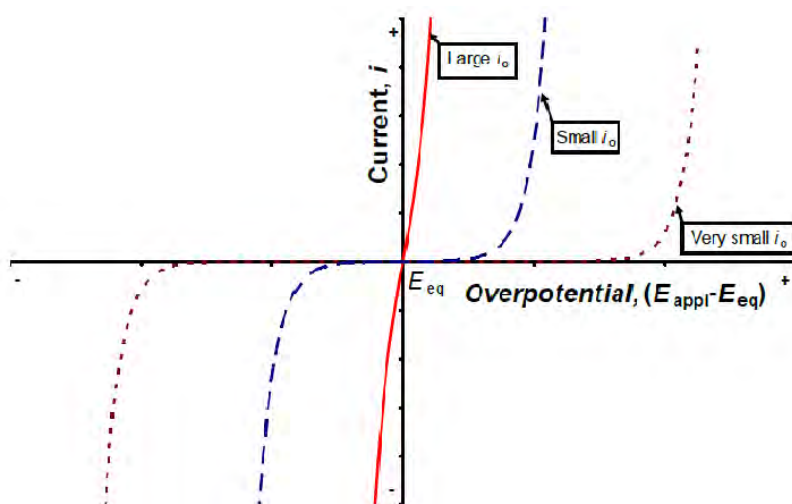
$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right\} \quad (2.7)$$

$$i = F A k^0 \quad (2.8)$$

όπου C_O^∞ και C_R^∞ είναι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των επιφανειακών συγκεντρώσεων O και R στον όγκο του διαλύματος, ενώ το k^0 μπορεί να θεωρηθεί ως

μέτρο της κινητικής εγκατάστασης ενός αναγωγικού ζευγαριού, με το οποίο ένα σύστημα με μεγάλο k^0 θα επιτύχει ισορροπία σε σύντομη χρονική κλίμακα.

Υπό συνθήκες αμελητέων φαινομένων μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων προς και από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η υπέρταση (η), που συνδέεται με οποιοδήποτε δεδομένο ρεύμα χρησιμεύει αποκλειστικά για την παροχή της ενέργειας ενεργοποίησης, που απαιτείται για την οδήγηση της ετερογενούς διεργασίας με ρυθμό που αντανακλάται από το ρεύμα (Εικόνα 2.2). Όταν το i_0 , το ρεύμα ανταλλαγής, είναι μεγάλο, απαιτείται μικρή υπέρταση (η) για την κίνηση της αντίδρασης, και το ρεύμα ρέει εύκολα τόσο σε ανοδική όσο και σε καθοδική κατεύθυνση, ανάλογα με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Ως υπέρταση ορίζεται η διαφορά $E_{\text{appl}} - E_{\text{eq}}$, όπου E_{eq} είναι το δυναμικό ισορροπίας. Όσο μικρότερο είναι το ρεύμα ανταλλαγής, τόσο πιο αργή είναι η κινητική, άρα μεγαλύτερη και η ενέργεια ενεργοποίησης (υπέρταση ενεργοποίησης), που απαιτείται για κάθε ρεύμα.



Εικόνα 2.2 Επίδραση του ρεύματος ανταλλαγής, i_0 , στα υπερδυναμικά, που απαιτούνται για να οδηγήσουν μια ηλεκτρολυτική αντίδραση και την παραγωγή του ρεύματος⁵⁶.

2.3 Αντίσταση μεταφοράς φορτίου

Το μοντέλο Butler-Volmer, για μια γενική αντίδραση ηλεκτροδίων πολλαπλών ηλεκτρονίων περιγράφει, πώς σε χαμηλή υπέρταση ($n \ll RTzF$) το χαμηλό ρεύμα συνδέεται γραμμικά με το η (εξίσωση 2.9) σε μια περιοχή δυναμικού κοντά στο E_{eq} .

όπου ο λόγος n/i είναι παρόμοιος με τον νόμο του Ohm, και ορίζεται ως «η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{ct} », σύμφωνα με την εξίσωση 2.10⁵⁶.

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} n \quad (2.9)$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{zFi_0} \quad (2.10)$$

Από την εξίσωση 2.10 προκύπτει, ότι όσο υψηλότερο είναι το i_0 , τόσο μικρότερη είναι η R_{ct} , συνεπώς η αντίσταση είναι επίσης μια ισχυρή παράμετρος, που συνδέεται άμεσα με την κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Η R_{ct} μπορεί επίσης να υπολογιστεί σε διαφορετικά δυναμικά μακριά από την τιμή ισορροπίας, όπως συνήθως γίνεται στην φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, όπου επιβάλλεται ένα μικρό σήμα διαταραχής στο δυναμικό για να εξασφαλιστεί μια γραμμική απόκριση.

2.4 Φαινόμενα μεταφοράς μάζας

Γενικά, στα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι πολύ σημαντικές διαδικασίες μεταφοράς που μπορεί να προκύψουν υπό πειραματικές συνθήκες, ή να διατηρηθούν υπό συστηματικό έλεγχο. Τρεις είναι οι κύριοι τρόποι μεταφοράς μάζας: Η **διάχυση (diffusion)**, η **μετανάστευση (migration)** και η **συναγωγή (convection)**. Η διάχυση είναι η μεταφορά μιας ουσίας σε χαμηλότερη βαθμίδα συγκέντρωσης, η μετανάστευση συνεπάγεται την κίνηση φορτισμένων σωματιδίων εξαιτίας ενός δυναμικού, ενώ η συναγωγή είναι μια μορφή μεταφοράς μαζών που συνεπάγεται μετακίνηση λόγω μηχανικών δυνάμεων^{57,61}.

Η μετανάστευση είναι ο μηχανισμός, με τον οποίο το φορτίο περνά μέσω ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη, ενώ το ρεύμα των ηλεκτρονίων, που σχετίζεται με τη διέλευση των ιόντων διαμέσου του διαλύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων εξισορροπείται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Εντούτοις, στα περισσότερα ηλεκτροχημικά κελιά τα διαλυμένα ηλεκτροστατικά ιοντικά αντιδρώντα βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια ενός χημικώς και ηλεκτροχημικώς αδρανούς ηλεκτρολύτη ιοντικών συστατικών, ο οποίος εξασφαλίζει, ότι η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι υψηλή, και τα ηλεκτρικά πεδία παραμένουν ομοιογενή, και δεν συσσωρεύονται στο διάλυμα καθώς προχωρά η ηλεκτρόλυση. Με αυτόν τον τρόπο, η μετανάστευση καταστέλλεται

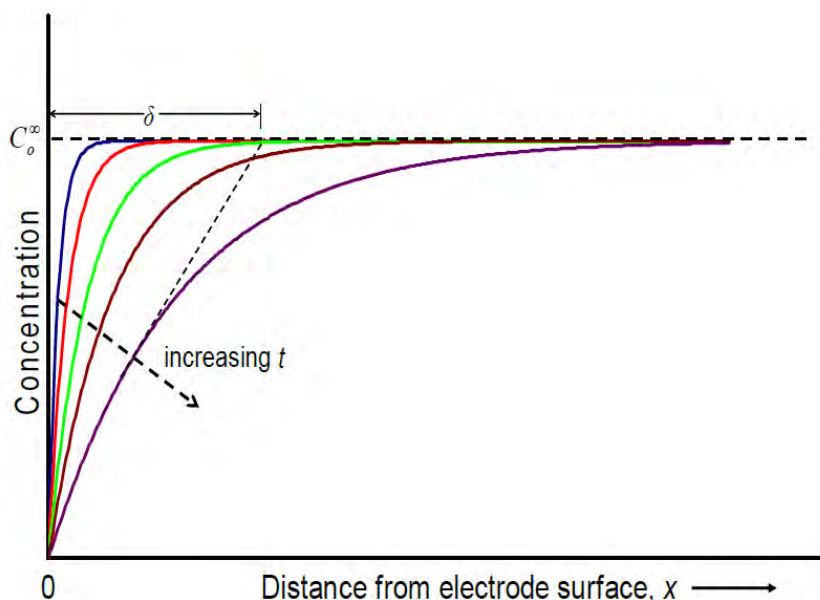
αποτελεσματικά ως μια μορφή μεταφοράς μάζας, των ιοντικών ηλεκτροενεργών ειδών που υφίστανται ηλεκτρόλυση^{59,60}.

Κατά την ηλεκτροχημική μετατροπή ενός αντιδρώντος σε προϊόν ($O \rightarrow R$), αναπτύσσεται ένα οριακό στρώμα (κοινώς γνωστό ως στρώμα διάχυσης), στο οποίο οι συγκεντρώσεις του O και του R είναι συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η συγκέντρωση του O είναι χαμηλότερη στην επιφάνεια από ό, τι στον όγκο του διαλύματος, ενώ συμβαίνει το αντίθετο όταν αναφερόμαστε στο R . Για το σκοπό αυτό, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, το O θα διαχέεται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το R μακριά από αυτό. Ο *πρώτος νόμος του Fick* για την διάχυση περιγράφει μαθηματικά τον ρυθμό γραμμικής διάχυσης ενός είδους i (στην μία διάσταση) σε επίπεδη επιφάνεια, σε μια κάθετη αυξανόμενη απόσταση x από το ηλεκτρολυτικό υγρό και δίνεται από την εξίσωση (2.11)

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.11)$$

όπου J_i είναι ο ρυθμός ροής μάζας ανά μονάδα επιφανείας (*massflux*), D_i είναι ο συντελεστής διάχυσης (diffusivity) και είναι χαρακτηριστικός του κάθε είδους i , και C_i είναι η συγκέντρωση.

Για την ηλεκτροχημική μετατροπή των O σε R , η συγκέντρωση του O , C_o , θα αλλάξει από την τιμή της συγκέντρωσης στον όγκο του διαλύματος, του, C_o^∞ , σε σημεία πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δίνοντας απότομη κλίση στο προφίλ συγκέντρωσης όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2.3**. Με τον αυξανόμενο χρόνο αντίδρασης, η φυσική συναγωγή στο διάλυμα και η διάχυση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα προκαλέσουν χαλάρωση των προφίλ συγκέντρωσης σε μια σταθερή τιμή, το λεγόμενο πάχος στρώματος διάχυσης, δ .



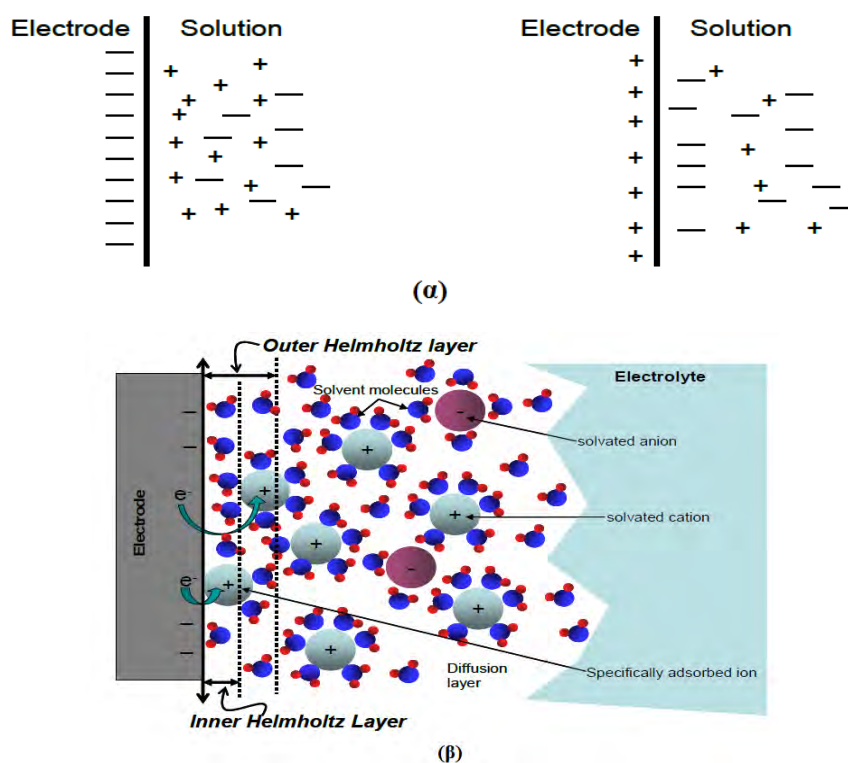
Εικόνα 2.3 Προφίλ συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτικά αντιδρώντων O και η αύξηση του πάχους του στρώματος διάχυσης, δ , ως συνάρτηση του χρόνου ηλεκτρόλυσης t^{60} .

2.5 Αντιδράσεις διπλοστιβάδας, εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας

Οποιαδήποτε αντίδραση ηλεκτροδίων είναι μια διεπιφανειακή (δηλαδή, ετερογενής) αντίδραση, που αναγκαστικά περιλαμβάνει ένα στάδιο μεταφοράς φορτίου και μια σειρά αναδιάταξης των αντιδρώντων του ηλεκτρολύτη και την ενδεχόμενη εκφόρτιση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για οποιαδήποτε φορτισμένη στερεά επιφάνεια, όπως ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο υπό δυναμικό βυθισμένο σε υγρό ηλεκτρολύτη (διεπιφάνεια υγρού-στερεού) πρέπει να υπάρχει ένα αντισταθμιστικό φορτίο εξισορρόπησης, το οποίο θα λαμβάνει χώρα κοντά στην υγρή φάση. Επομένως υπάρχει ένας μικρός αλλά πεπερασμένος όγκος της υγρής φάσης, ο οποίος είναι διαφορετικός από την εκτεταμένη (bulk) υγρή φάση.

Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος έχει διαπιστωθεί ότι συμπεριφέρεται σαν ένας τυπικός ηλεκτρικός πυκνωτής, και μπορούν να προκύψουν μοντέλα της διεπιφανειακής περιοχής, που μοιάζουν με πυκνωτές. Πράγματι, σε ένα δεδομένο δυναμικό, θα υπάρχει συσσωρευτικό φορτίο στο ηλεκτρόδιο, Q_{Elec} και ένα συσσωρευτικό φορτίο στο διάλυμα, Q_s . Εάν το φορτίο στο ηλεκτρόδιο είναι αρνητικό ή θετικό σε σχέση με το διάλυμα, εξαρτάται από το δυναμικό σε όλη τη διεπιφάνεια και τη σύνθεση του διαλύματος (**Εικόνα 2.4.α**). Ωστόσο, πάντοτε ισχύει, $Q_{\text{Elec}} = -Q_s$. Το φορτίο στο ηλεκτρόδιο αντιπροσωπεύει περίσσεια ή έλλειψη ηλεκτρονίων και

σχηματίζει πολύ λεπτό στρώμα ($<0.01 \text{ nm}$) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ το φορτίο στο διάλυμα αποτελείται από περίσσεια είτε κατιόντων είτε ανιόντων κοντά στην επιφάνεια ηλεκτροδίου. Η συστοιχία φορτισμένων ειδών και προσανατολισμένων διπόλων που υπάρχουν στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος είναι γενικά γνωστή ως **ηλεκτρική διπλοστιβάδα** και χαρακτηρίζεται από την χωρητικότητα διπλοστιβάδας C_{dl} , η οποία συχνά αποτελεί συνάρτηση του δυναμικού. Ένα ρεύμα φόρτισης ή χωρητικό ρεύμα θα ρέει γενικά κατά τη μεταβολή της διαφοράς δυναμικού στην διπλοστιβάδα του ηλεκτροδίου. (Εικόνα 2.4.β). Το σχετικό χωρητικό φορτίο είναι το φορτίο διπλοστιβάδας, Q_{dl} ⁵⁷.



Εικόνα 2.4 (α) Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος ως πυκνωτή, (β) σχηματικό μοντέλο της περιοχής διπλοστιβάδας γύρω από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος ηλεκτρολύτη⁵⁷.

Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, που περιβάλλει την ηλεκτρική διπλοστιβάδα, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από διάφορα διακριτά στρώματα. Το πλησιέστερο προς το ηλεκτρόδιο στρώμα είναι το εσωτερικό στρώμα, (που αναφέρεται επίσης ως

εσωτερικό στρώμα Helmholtz), το οποίο περιέχει μόρια διαλυτών, και υπό ορισμένες συνθήκες άλλα είδη (ιοντικά ή μοριακά), τα οποία λέγεται ότι είναι ειδικά προσροφημένα. Δίπλα στην εσωτερική στιβάδα είναι το εξωτερικό στρώμα Helmholtz, το οποίο περιλαμβάνει επιδιαλυτωμένα ιόντα (μη επιλεκτικά προσροφημένα), τα οποία μπορούν να θεωρηθούν, ότι προσεγγίζουν το φορτισμένο ηλεκτρόδιο με τις σφαίρες διαλυτοποίησης τους ανέπαφες, έτσι, ώστε η αλληλεπίδραση των επιδιαλυτωμένων ιόντων με το ηλεκτρόδιο να περιλαμβάνει μόνο ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Η στιβάδα διάχυσης εκτείνεται μεταξύ της ζώνης μη επιλεκτικά προσροφημένων επιδιαλυτωμένων ιόντων, που αλληλεπιδρούν με το φορτισμένο ηλεκτρόδιο και το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος ηλεκτρολύτη.

Η μεταφορά φορτίου οδηγεί πάντοτε σε χημικές μεταβολές με την αλλαγή της κατάστασης οξείδωσης των σωματιδίων που αντιδρούν. Εντούτοις, σε ηλεκτρολύτες που παρουσιάζουν περίσσεια διαλύτη (για παράδειγμα σε αραιά υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη), η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να περιλαμβάνει, ή να μην περιλαμβάνει, την αναδιοργάνωση των δεσμών των επιδιαλυτωμένων ηλεκτροενεργών ιοντικών συμπλοκών ή μορίων. Όταν μόνο η αναδιάταξη των σφαιρών λαμβάνει χώρα κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων, η αντίδραση γενικά ορίζεται ως *αντίδραση ηλεκτροδίου εξωτερικής σφαίρας*. Από την άλλη πλευρά, μια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων, που συνοδεύεται από διάσπαση δεσμού ή ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτροενεργών αντιδρώντων, ενδιάμεσων προϊόντων, ή προϊόντων και μιας επιφάνειας φορτισμένου ηλεκτροδίου, αναφέρεται ως *αντίδραση ηλεκτροδίου εσωτερικής σφαίρας*⁵⁷. Η συστηματική μελέτη των διεπιφανειών ηλεκτροδίου διαλύματος επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνικές ηλεκτροχημικών οργάνων που εξετάζονται στη συνέχεια.

3 Είδη Νανοϋλικών για Ηλεκτροχημικά Συστήματα

Η ενισχυμένη σχετική επιφάνεια και οι κβαντικές ιδιότητες βελτιώνουν, ή αλλάζουν εντελώς, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοδομημένων υλικών. Τα υλικά της νανοκλίμακας γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ ατόμων και bulk υλικών. Τα νανοδομημένα υλικά, που παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες, έχουν εκτεταμένες εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως ηλεκτρονικά, μαγνητικά και οπτοηλεκτρονικά, βιοϊατρικά, φαρμακευτικά, κοσμητικά, ενεργειακά και καταλυτικά υλικά. Τα μεγέθη υλικών, όπου τουλάχιστον μία διάσταση είναι στην νανοκλίμακα, δηλ. 10^9 m, προκαλούν τεράστιες αλλαγές («μαγικά») στο σημείο τήξης, φθορισμό, ηλεκτρική αγωγιμότητα, μαγνητική διαπερατότητα και χημική αντιδραστικότητα. Οι βελτιώσεις στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοϋλικών γενικά αποδίδονται στην μεγαλύτερη αναλογία των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια σε σχέση με εκείνα που βρίσκονται στο εσωτερικό τους. Εκτιμάται, ότι ένα σωματίδιο μεγέθους 30 nm έχει στην επιφάνεια 5% των ατόμων του, στα 10 nm 20% των ατόμων του και στα 3 nm το 50% των ατόμων του⁵⁸.

Ομοίως, η μείωση του μεγέθους σωματιδίων, διαδοχικά, έχει ως αποτέλεσμα πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας. Ως εκ τούτου, είναι διαθέσιμη περισσότερη επιφάνεια για καταλυτικές χημικές αντιδράσεις και συνεπώς έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντιδραστικότητα από εκείνη του bulk υλικού που αποτελείται από μεγαλύτερα σωματίδια.

Οι καταλυτικές αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται σε οποιοσδήποτε φυσικές φάσεις γενικά επιταχύνονται με προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων στις ενεργές φάσεις του καταλύτη για την αντίδραση, η οποία ακολουθείται από την εκρόφηση του προϊόντος. Η αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης παρουσία του καταλύτη πραγματοποιείται μέσω κινητικών μέσων, τα οποία δεν μεταβάλλουν άμεσα τη θερμοδυναμική του χημικού συστήματος.

Η καταλυτική δράση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με οποιονδήποτε από τους ακόλουθους τρόπους: (α) μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, (β) προσέγγιση των προς αντίδραση σωματιδίων πιο κοντά, ώστε η σύγκρουση μεταξύ τους να είναι αποτελεσματική (γ) ή/και αύξηση της απόδοσης όταν σχηματίζονται δύο ή περισσότερα προϊόντα⁸². Επιπλέον, η εξειδίκευση της αντίδρασης βελτιώθηκε

παρουσία του καταλύτη, μειώνοντας την ταχύτητα ανακύκλωσης της αντίδρασης και μειώνοντας την ενεργειακή κατανάλωση⁵⁹.

Κατά συνέπεια, τα νανοδομημένα υλικά χρησιμοποιούνται εκτενώς ως καταλύτες στις βιολογικές επιστήμες, τις διαδικασίες χημικής μηχανικής, την προστασία του περιβάλλοντος και την αποκατάσταση, την πράσινη χημεία, την αποδοτική μετατροπή της βιομάζας και την ανανεώσιμη ενέργεια. Μια ματιά των περισσότερων αποδεκτών εφαρμογών των νανοκαταλυτών φαίνεται στην **Εικόνα 3.1**. Τα υλικά του καταλύτη επηρεάζουν αποτελεσματικά τον ρυθμό αντίδρασης μέσω οποιουδήποτε από τους προαναφερθέντες τρόπους χωρίς να καταναλώνονται. Ωστόσο, οι οξειδωτικοί ή αναγωγικοί παράγοντες κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης σε υψηλότερη θερμοκρασία θα μπορούσαν να αναδιαρθρώσουν την επιφάνειά τους και / ή την υπόγεια επιφάνεια ή / και τους όγκους τους πριν από την επίτευξη σταθερής καταλυτικής απόδοσης⁶⁰.



Εικόνα 3.1 Μερικές από τις πιο αποδεκτές εφαρμογές των νανοκαταλυτών⁸³.

Η πρωταρχική πρόκληση στη βιομηχανική ανάπτυξη νανοδομημένων καταλυτών είναι η ακριβής σύνθεση, που οδηγεί σε επιφάνειες υψηλής ενέργειας, και η βαθιά γνώση των σχέσεων σύνθεσης-δομής-απόδοσης. Οι ερευνητές έχουν καταβάλει τεράστιες προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών σύνθεσης, την τροποποίηση των υφιστάμενων τεχνολογιών, και την ανακάλυψη νέων καταλυτών και καινοτόμων μηχανιστικών μελετών για την κατάλυση. Γενικά, οι διάφορες μεθοδολογίες σύνθεσης νανοϋλικών ταξινομούνται ευρέως ως τεχνικές κατασκευής *top-down*, που σημαίνει πορεία κατασκευής από την κορυφή προς τα κάτω, ή *bottom-up*, που χαρακτηρίζει την από κάτω προς τα επάνω πορεία. Ο κύριος στόχος στην έρευνα της νανοσύνθεσης είναι η διερεύνηση της διακύμανσης της εγγενούς

καταλυτικής απόδοσης, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, αντί να βελτιώνεται απλά η επιφάνεια.

Η πιο αναγνωρισμένη εφαρμογή των νανοϋλικών είναι ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι η επιφάνεια των νανοϋλικών έχει άμεση επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης. Πολλοί ερευνητές έχουν εξηγήσει εύλογα την καταλυτική συμπεριφορά των νανοϋλικών με βάση την επιφάνειά τους^{61,62}. Ωστόσο, οι πραγματικοί παράγοντες, και οι μηχανισμοί δραστηριότητας, πίσω από την ενεργή απόδοση των νανοκαταλυτών δεν έχουν ερμηνευθεί ακόμη πλήρως. Οι ερευνητές έχουν διευκρινίσει ρητά, ότι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοκαταλυτών θα μπορούσαν να σχεδιαστούν αποτελεσματικά μέσω επαρκούς συντονισμού της σύνθεσης, του σχήματος και του μεγέθους.

Ως εκ τούτου, η λεπτομερής κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων σύνθεσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συνθετικών νανοϋλικών, και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα υλικά υποστήριξης, βοηθούν τους ερευνητές να αναπτύξουν εξαιρετικά ενεργούς, σταθερούς και ανθεκτικούς νανοκαταλύτες. Οι σύγχρονοι νανοδομημένοι καταλύτες περιλαμβάνουν διαφορετικά συστατικά, όπως ενεργές νανομεταλλικές φάσεις με εξαιρετικά πορώδη υποστηρίγματα νανοϋλικών, τα οποία ενισχύουν αποτελεσματικά τη δομή ή τις ιδιότητες των ενεργών υλικών. Αυτοί οι τύποι νανοκαταλυτών θεωρείται, ότι παρουσιάζουν οφέλη στη χρήση τόσο σε σχέση με τους ομοιογενείς, όσο και με τους ετερογενείς καταλύτες, δηλαδή υψηλή απόδοση και εξειδίκευση, σταθερότητα, και εύκολη ανάκτηση/ανακύκλωση. Ωστόσο, οι πραγματικοί παράγοντες και οι μηχανισμοί δραστηριότητας πίσω από την ενεργή απόδοση των νανοκαταλυτών δεν έχουν ερμηνευθεί ακόμη πλήρως.⁶³ Οι εκτενώς μελετημένοι καταλύτες με βάση τα μέταλλα, τον άνθρακα αλλά και τις κβαντικές τελείες, διερευνώνται εκτενώς στις επερχόμενες ενότητες.

3.1 Μεταλλικά Νανοςωματίδια

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν καταβληθεί πολλές προσπάθειες για την ανάπτυξη απλών και αποτελεσματικών πρωτοκόλλων σύνθεσης για την παρασκευή διαφόρων τύπων μεταλλικών καταλυτών. Αναφέρεται, ότι η χημική σύνθεση, η μέθοδος παρασκευής και η παρουσία πορώδους υποστρώματος και υποκινητή επηρεάζουν τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών. Γενικά, τα μεταλλικά

νανοσωματίδια τείνουν να σχηματίζουν κρυσταλλική επιφάνεια στην χαμηλότερη ενεργειακή δέσμη με προσανατολισμό (111).

Ωστόσο, η ανάπτυξη νανοσωματιδίων μπορεί συστηματικά να ελεγχθεί με τη ρύθμιση πειραματικών συνθηκών για τη δημιουργία νανοδομών σε διατάξεις κύβου, τριγώνου, ή και σε μορφή ράβδων⁶⁴. Διάφοροι νανοκαταλύτες με βάση τα μέταλλα μελετήθηκαν: Νανοκαταλύτες που υποστηρίζονται από μέταλλα, νανοκαταλύτες που υποστηρίζονται από μεταλλικά οξείδια, καταλύτες νανο-αντιδραστήρων όπως νανοκαταλύτες core@shell και yolk@shell, νανοκαταλύτες λεπτής στοιβάδας και νανοκαταλύτες κεραμικών.

Η βιβλιογραφική έρευνα δείχνει, ότι η καταλυτική απόδοση των μη υποστηριζόμενων μεταλλικών καταλυτών ποικίλει σε κάθε εφαρμογή. Στην περίπτωση της πυρόλυσης μεθανίου, οι καταλύτες ανταποκρίνονται στην ακόλουθη σειρά ενεργότητας: Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Re, Ir, Pd, Cu, W, Fe, Mo⁶⁵. Ωστόσο, οι ευρέως διαθέσιμοι και φθηνότεροι καταλύτες Ni, Co και Fe χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα σε αντιδράσεις διάσπασης μεθανίου, και παρουσίασαν μεγαλύτερη δραστικότητα και σταθερότητα. Οι κύριες διαφορές της διάσπασης μεθανίου σε υψηλότερη θερμοκρασία με καταλύτη νικέλιο (Ni) αφορούν στην ταχεία συσσωμάτωση και την ενθυλάκωση του άνθρακα⁶⁶. Τα μερικώς γεμάτα d-τροχιακά των μεταβατικών μετάλλων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ενεργή καταλυτική τους απόδοση στην αντίδραση αποσύνθεσης υδρογονανθράκων. Το γενικό πλεονέκτημα των μη υποστηριζόμενων νανοκαταλυτών είναι η εύκολη ανάκτησή τους χρησιμοποιώντας μαγνητικές δυνάμεις μετά από την καταλυτική εφαρμογή.

Τα διμεταλλικά νανοϋλικά έχουν εισαχθεί για την ενίσχυση της καταλυτικής δραστικότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας των μονομεταλλικών υλικών. Επιπλέον, τα διμεταλλικά νανοϋλικά, προφανώς, εμφανίζουν πολλαπλές λειτουργίες λόγω της ασυνήθιστα διαφορετικής δομής και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων τους ανεξάρτητα από τα μονομεταλλικά υλικά. Οι νανοκαταλύτες, που αποτελούνται από συνδυασμό μετάλλων, επιδεικνύουν εξαιρετικές ιδιότητες λόγω της συνεργίας μεταξύ των μετάλλων, επιπλέον των ιδιοτήτων, που παρουσιάζει κάθε μεμονωμένο μέταλλο.

Διάφορες διεργασίες όπως ο έλεγχος της ρύπανσης, η οξείδωση αλκοόλης, η σύνθεση μονομερούς οξικού βινυλίου, η σύνθεση H₂O₂, η ενεργοποίηση των πρωτογενών δεσμών άνθρακα-υδρογόνου και η παραγωγή H₂ καταλύονται αποτελεσματικά με τα διμεταλλικά νανοϋλικά⁶⁷.

Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση του ανενεργού Au βελτίωσε σημαντικά την καταλυτική απόδοση του Pd για την ακετοξυλίωση του αιθυλενίου προς οξικό βινύλιο. Τα σωματίδια Au αποτρέπουν την παραγωγή CO_x και επιφανειακού άνθρακα και, επιπλέον, απλοποιούν τη σύζευξη κρίσιμων ειδών επιφανείας στο προϊόν. Παρομοίως, οι Cunhaetal⁶⁸ παρατήρησαν την τεράστια βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας διάσπασης μεθανίου των Ni και Fe κατά την προσθήκη Cu. Οι διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Cu παρουσίασαν συνεπή καταλυτική απόδοση για 300 m. Οι συγγραφείς αποδίδουν αυτήν την υψηλότερη απόδοση στο φαινόμενο ένταξης. Αντίστοιχα, άλλα διμεταλλικά νανοϋλικά όπως Ni-Zn⁶⁹, Fe-Pd, Fe-Mo και Fe-Ni⁷⁰, παρουσιάζουν επίσης βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα.

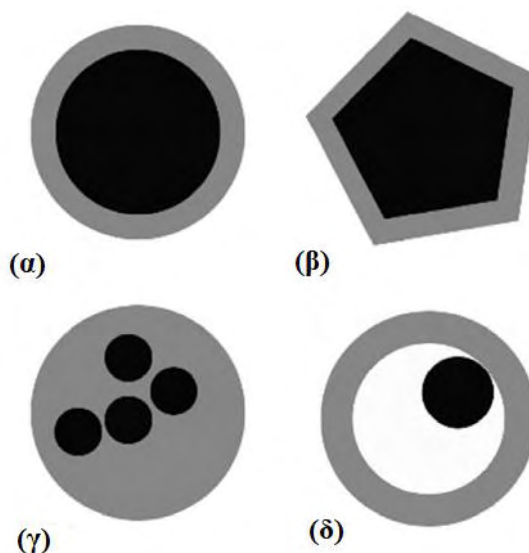
Εκτός από τα μονομεταλλικά και διμεταλλικά νανοϋλικά, οι αξιοσημείωτες εξελίξεις στις τεχνικές σύνθεσης και χαρακτηρισμού αυτή την εποχή, οδήγησαν στη σύνθεση καλά καθορισμένων ετερομεταλλικών νανοδομών με συγκεκριμένη σύνθεση, δομή, μέγεθος και μορφολογία. Γενικά, τρία ή περισσότερα μεταλλικά κέντρα συνιστούν ετερομεταλλικούς νανοκαταλύτες, οι οποίοι υποτίθεται, ότι κατέχουν πιο έντονο βαθμό καταλυτικών χαρακτηριστικών. Ως εκ τούτου, τα ετερομεταλλικά νανοϋλικά είναι λογικά πλούσια σε διάφορα συστατικά, που έχουν διαφορετικές λειτουργίες, για να συμβάλλουν στη συνολική αντίδραση. Επιπλέον, η επιφανειακή τροποποίηση των νανοϋλικών με συνδέσμους (ligands) θα μπορούσε επίσης να παράσχει νέες καταλυτικές ιδιότητες⁸⁵.

3.2 Νανοκαταλύτες τύπου *core@shell* (πυρήνα@κελύφους)

Πρόσφατα, έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει υλικά τύπου Core@Shell κυρίως λόγω των μοναδικών δομικών χαρακτηριστικών τους, και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Τα διακριτά οπτικά, μαγνητικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά, που επιδεικνύονται από δομημένα νανοϋλικά του πυρήνα του κελύφους, μπορεί να αποδοθούν στις ιδιότητες συνεργίας, που προκαλούνται από την στενή επαφή και την αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων συστατικών. Αυτού του τύπου οι καταλύτες ανήκουν στην κατηγορία των πολυμεταλλικών νανοκαταλυτών που περιέχουν έναν εσωτερικό πυρήνα και ένα εξωτερικό κέλυφος.

Η δομή *core@shell* σχηματίζεται μέσω ενθυλάκωσης ενός ενεργού μετάλλου με ένα άλλο μέταλλο, ένα οξείδιο μετάλλου, ή άλλα πορώδη υλικά. Διάφοροι τύποι

νανοδομών τύπου Core@Shell μπορούν να αναπτυχθούν με συνδυασμούς υλικών, π.χ. όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί μεταξύ ανόργανων και οργανικών υλικών⁷¹. Οι διακριτές δομές τεσσάρων δομών νανοϋλικών Core@Shell, που έχουν διερευνηθεί μέχρι στιγμής, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.2**. Γενικά, οι νανοδομές Core@Shell απομονώνονται αποτελεσματικά και προστατεύονται με το εξωτερικό κέλυφος, το οποίο εμποδίζει τη μετανάστευση και τη συγχώνευσή τους κατά τη διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων.



Εικόνα 3.2 Διαφορετικά νανοσωματίδια πυρήνα@κελύφους: (α) σφαιρικό, (β) εξαγωνικό, (γ) πολλαπλού πυρήνα και (δ) yolk@shell⁷².

Η στοιχειακή σύνθεση και η κατανομή στους νανοκαταλύτες Core@Shell διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της απόδοσής τους στην τελική χρήση. Εμπειριστατωμένες μελέτες διευκρίνισαν, ότι η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και η εξειδίκευση του Pd για την οξείδωση του μυρμηκικού οξέος, βελτιώνεται πολύ παρουσία του Au. Οι νανοκαταλύτες Au @ Pd, που σχηματίστηκαν από ομοιόμορφη επίστρωση Pd πάνω από Au παρουσίασαν χαμηλότερη ικανότητα οξείδωσης μυρμηκικού οξέος από αυτή των νανοκαταλυτών με μεμονωμένα Au-Pd. Ωστόσο, ο πυρήνας Au ενώ είναι ανίκανος να οξειδώσει το μυρμηκικό οξύ απευθείας, εν τούτοις μειώνει την ενέργεια προσρόφησης του CO. Ως εκ τούτου, τα Au που είναι διαθέσιμα στην επιφάνεια του καταλύτη Au-Pd παρουσιάζουν πιο έντονη καταλυτική δραστηριότητα⁷².

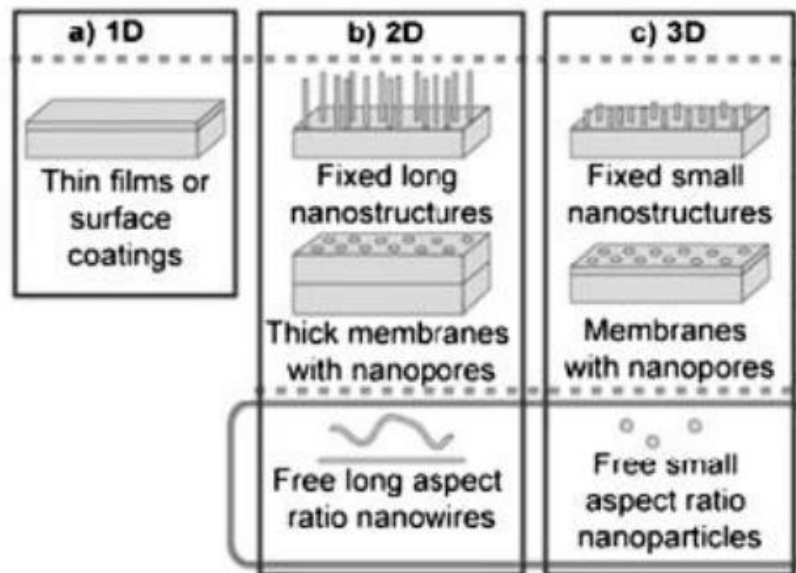
Οι ερευνητές παρατήρησαν πολύ χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης χρησιμοποιώντας νανοκαταλύτες Ag@Ni, σε σύγκριση με εκείνους των μεμονωμένων νανοσωματιδίων Ag και Ni και πολλών άλλων διμεταλλικών νανοκαταλυτών

παρόμοιου μεγέθους. Εκτός αυτού, το ενεργό μεταλλικό κέντρο, που είναι ενθυλακωμένο σε πορώδη κελύφη, παρέχει έντονη καταλυτική απόδοση, και αποτρέπει την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε καταλυτικές συνθήκες. Τα πορώδη κελύφη επιτρέπουν την ελεύθερη πρόσβαση χημικών ειδών από έξω προς την επιφάνεια του ενεργού πυρήνα. Επιπλέον, το μεγαλύτερο πορώδες συνεισφέρει σημαντικά στη συνολική επιφάνεια, η οποία βοηθά εξαιρετικά στην προσρόφηση των σωματιδίων, και κατά συνέπεια αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης. Αναφέρεται, ότι η σταθερότητα και η συμβατότητα του πυρήνα, καθώς και το φορτίο των ηλεκτρονίων, η αντιδραστικότητα και η λειτουργικότητα του υλικού ενθυλάκωσης, επίσης τροποποιούνται κατά την ενσωμάτωση πολύ σταθερών και πορωδών υλικών όπως το SiO_2 ⁷³.

3.3 Διαστάσεις Νανοκαταλυτών

Ανάλογα με το πλήθος των διαστάσεων της δομής τους, οι νανοκαταλύτες διακρίνονται στους μονοδιάστατους, δισδιάστατους, τρισδιάστατους και μηδενικής διάστασης. Οι μονοδιάστατοι νανοκαταλύτες είναι νανοσωματίδια με μία διάσταση στη νανοκλίμακα. Αυτά είναι κυρίως λεπτά υμένα και επιφανειακές επιστρώσεις. Τα δισδιάστατα νανοσωματίδια έχουν δύο διαστάσεις στη νανοκλίμακα και είναι είτε δισδιάστατα υμένα είτε νανοπορώδη φίλτρα είτε ελεύθερα νανοσωματίδια με υψηλό λόγο διαστάσεων. Τα ελεύθερα νανοσωματίδια με διάφορες μορφολογίες, τα λεπτά υμένα και τα κολλοειδή έχουν τρεις διαστάσεις στη νανοκλίμακα και αποτελούν τα τρισδιάστα νανοσωματίδια⁸³.

Οι τρεις παραπάνω κατηγορίες, απεικονίζονται στην παρακάτω **Εικόνα 3.3**, με τους νανοκαταλύτες μηδενικής διάστασης να περιγράφονται σε ξεχωριστό κεφάλαιο:



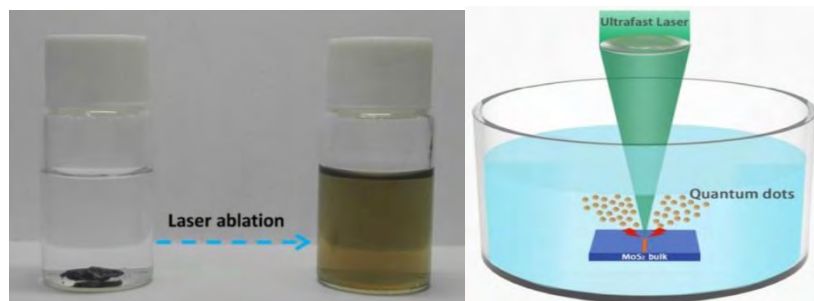
Εικόνα 3.3 Μονοδιάστατοι, δισδιάστατοι και τρισδιάστατοι νανοκαταλύτες ⁸³

3.3.1 Νανοδομές μηδενικής διάστασης

Σε σύγκριση με τις δισδιάστατες και τις μονοδιάστατες νανοδομές, οι εξαιρετικά ανόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες παρουσιάζονται με κβαντικές κουκίδες μηδενικής διάστασης σε μεγέθη κάτω από 10 nm. CdSe, CdTe, ZnS και κβαντικές τελείες γραφενίου, έχουν γίνει αντικείμενα εντατικής μελέτης από τους ερευνητές, και έχουν καταβληθεί τεράστιες προσπάθειες για την οργάνωση των ηλεκτρονικών τους φάσεων. Οι κβαντικές τελείες είναι γνωστές για την ικανότητά τους να απορροφούν μια μεγάλη ποσότητα κυμάτων φωτός, τα οποία στη συνέχεια εκπέμπουν σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (φθορισμός). Το μέγεθος των κβαντικών τελειών καθορίζει το μήκος κύματος του φθορισμού⁷⁴.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο κυανός φθορισμός εκπέμπεται από το CdSe με διάμετρο σωματιδίων 2.1 nm, ενώ ο πράσινος και ο κόκκινος φθορισμός εκπέμπονται όταν η διάμετρος είναι 5 και 10 nm αντίστοιχα. Η παραγωγή μέσω κολλοειδών χημικών διεργασιών και οι λιθογραφικές μέθοδοι είναι οι κοινές τεχνολογίες, που υιοθετούνται για την ανάπτυξη κβαντικών τελειών. Εκτός από την κατάλυση, τα μοναδικά χαρακτηριστικά και οι διάφορες μορφές κβαντικών τελειών, όπως η σκόνη, οι σφαίρες και οι μικροί κρύσταλλοι, έχουν ως αποτέλεσμα ευρείες εφαρμογές, όπως η ανίχνευση, οι μεταβάσεις ενός ηλεκτρονίου, η απελευθέρωση φαρμάκων κλπ.^{74, 75}.

Στην κατάλυση, οι κβαντικές τελείες είναι γνωστές για την ενίσχυση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτικών υλικών, λόγω της πολλαπλής δημιουργίας καταστάσεων διέγερσης ηλεκτρονίων, και του αποτελεσματικού διαχωρισμού του φωτοπαραγόμενου φορτίου, ο οποίος αποτρέπει τον ανασυνδυασμό των οπών - ηλεκτρονίων.



Εικόνα 3.4 Σύνθεση MS-QDs από bulk MoS₂ με εξαιρετικά γρήγορη αποδόμηση laser. Αριστερά: Φωτογραφία των διαλυμάτων πριν και μετά την αποδόμηση. Δεξιά: Σχέδιο της διαδικασίας σύνθεσης¹⁰¹.

Οι Oueta⁷⁶ ανέφεραν μια γρήγορη και εύκολη διαδικασία για τη σύνθεση κβαντικών τελειών MoS₂ (MS-QDs), μέσω της αποδόμησης με χρήση laser (Laser Ablation), με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως πολύ ενεργοί καταλύτες κατά την ηλεκτρόλυση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Electrocatalysts) (**Εικόνα 3.4**). Οι MS-QDs παρασκευάστηκαν με αποδόμηση κατάλληλου υλικού σε υδατικό διάλυμα. Τα παρασκευασθέντα MS-QDs έδειξαν υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα λόγω της πολύ μεγάλης επιφάνειάς τους, της αφθονίας ενεργών θέσεων και της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσίασαν.

Πρόσφατα οι Anantharajetal⁷⁶ αναζητώντας αποδοτικούς ηλεκτροκαταλύτες, που βοηθούν στην έκλυση H₂, διερεύνησαν τον καταλυτικό ρόλο στην ηλεκτροχημική έκλυση H₂ των κβαντικών τελειών WS₂ που συντέθηκαν ηλεκτροχημικά, χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Pt, μαζί με ένα δισκίο (pellet) WS₂ ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Η ηλεκτροχημική αποσύνθεση πραγματοποιήθηκε απουσία O₂, σε έναν ηλεκτρολύτη ανθρακικού προπυλενίου που περιείχε LiClO₄ (0.1% κ.β.) υπό εφαρμοζόμενο δυναμικό 2.0 V για 24 ώρες. Το άχρωμο διάλυμα ηλεκτρολύτη έγινε κίτρινο, γεγονός το οποίο ήταν η ένδειξη του σχηματισμού WS₂ QDs.

Τα WS₂ QDs αξιολογήθηκαν ως προς το ρόλο τους ως ηλεκτροκαταλύτες για την πραγματοποίηση αντίδρασης απελευθέρωσης υδρογόνου (HER) σε διάλυμα 0.5M

H₂SO₄, η οποία απαιτούσε χαμηλή εκκίνηση HER στα 190 mV, και έφθασε τα -200mA cm⁻² στα 473 mV. Αντίθετα, το bulk WS₂ παρουσίασε κακή απόδοση, η οποία απαιτούσε εκκίνηση στα 780 mV για να φτάσει στα -50 mA cm⁻². Η ηλεκτροχημική διάσπαση του όγκου WS₂ σε μορφή κβαντικών τελειών είναι το κλειδί πίσω από αυτή την συμπεριφορά.

3.4 Νανοκαταλύτες με Υπόστρωμα Άνθρακα

Με την ταχεία ανάπτυξη της οικονομίας και την κλιμάκωση της χρήσης φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και ηλεκτρονικών οχημάτων, η αποθήκευση ενέργειας έχει καταστεί το πιο επιτακτικό θέμα παγκοσμίως και έχει αποσπάσει την εντατική προσοχή των ερευνητών και των βιομηχανικών κατασκευαστών. Η ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί σε διάφορες μορφές όπως η θερμική, η χημική, η ηλεκτρική και η ηλεκτροχημική ενέργεια⁷⁷.

Τα υλικά αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές, φωτοβολταϊκά στοιχεία, και κυψέλες καυσίμου (fuelcells), διερευνώνται σε μεγάλο βαθμό, ως συσκευές αποθήκευσης πρωτογενούς ενέργειας. Οι εφαρμογές τους αυξάνονται πολύ από τις έξυπνες μικροκατασκευές στα μεγάλης κλίμακας ηλεκτρικά οχήματα. Έτσι, στο μέλλον, απαιτούνται υψηλής απόδοσης, μικρότερες, ελαφρύτερες, ευέλικτες και πιο οικονομικά βιώσιμες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας (ESD). Υπάρχει μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων ή τα νανοσύνθετα τους, που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά για την ESD. Αυτά τα υλικά περιλαμβάνουν τα οξειδία μετάλλων, τα αγώγιμα πολυμερή, το γραφένιο, τα CNTs κλπ. Ωστόσο, τα νανοδομημένα υλικά διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη εφαρμογών μετατροπής ενέργειας και αποθήκευσης. Διαθέτουν χαρακτηριστικές διαστάσεις με νέες ιδιότητες και δυνατότητες^{78,79}.

3.4.1 Νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι μονοδιάστατα υλικά, που χρησιμοποιούνται ευρέως και έχουν τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα για την εφαρμογή στην αποθήκευση ενέργειας. Διαθέτουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές ιδιότητες, υψηλή επιφάνεια, μεγάλη αναλογία επιφάνειας-βάρους και καλή χωρητικότητα αποθήκευσης. Οι Xieetal⁸⁰ ανέπτυξαν ένα πολύ αποδοτικό υλικό, ως ηλεκτρόδιο από κασσίτερο (Sn)

και CNT χρησιμοποιώντας μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών. Το νανοσύνθετο Sn/CNT αναπτύχθηκε στην επιφάνεια του χαρτιού από άνθρακα, και λειτούργησε ως ανεξάρτητο υλικό ανόδου σε εφαρμογές μπαταρίας ιόντων νατρίου. Το συνθετικό ηλεκτρόδιο έδειξε εξαιρετική αναστρέψιμη χωρητικότητα (887 mAh cm^{-2}) και επέδειξε εξαιρετική απόδοση έως και 100 κύκλους φόρτισης. Οι Hongetal⁸¹ δημοσίευσαν ένα σύνθετο $\text{cFe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας. Το σύνθετο έδειξε εξαιρετική χωρητικότητα κυκλοφορίας (1186.8 mAhg^{-1}), ακόμα και μετά από 400 κύκλους με ρεύμα 200 mA g^{-1} με επιπλέον εξαιρετική αναστρέψιμη χωρητικότητα (518.5 mAh g^{-1}).

Οι Guetal⁸² κατασκεύασαν μακροσκοπικές ταινίες $\text{MnO}_2 / \text{CNT}$ και $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CNT}$ για την εφαρμογή τους σε υπερπυκνωτές. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν, ότι η εν λόγω μεμβράνη είναι εφελκυστική και εμφανίζει υψηλή απόδοση χωρητικότητας σε σύγκριση με τα CNT, MnO_2 και Fe_2O_3 . Η εξαιρετική συμπεριφορά αποδίδεται στην (συνεργική) επίδραση των μεμονωμένων συστατικών. Οι Yuetal⁸³ κατασκεύασαν μια μεμβράνη, που παρουσιάζει ικανότητα έκτασης, και διαθέτει εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση, με ειδική χωρητικότητα $1147.12 \text{ mF cm}^{-2}$ στα 10 mV s^{-1} . Τα υλικά αυτά μπορούν να αντέξουν τάσεις της τάξεως του 200% (σε όλες τις κατευθύνσεις), η οποία βρέθηκε να είναι διπλάσια από τη μέγιστη τάση που μπορούν να αντέξουν διαζονικά απλές μεμβράνες υπερπυκνωτών. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ των CNT και του μορίου του υποστρώματος.

Οι Yanetal⁸⁴ εισήγαγαν τους νανοσωλήνες άνθρακα σε φωτοευαίσθητοποιημένα με χρωστική φωτοβολταϊκά, DSSC (dye sensitized solar cells), για να βελτιώσουν την ευκαμψία τους, τη μηχανική ακεραιότητα και την ηλεκτροκαταλυτική τους δράση. Η αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης έδειξε την δυνατότητα εφαρμογής τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

3.4.2 Γραφένιο

Το γραφένιο θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ηλεκτροδίων για την κατασκευή συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρονικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Σε σύγκριση με τα CNTs, το γραφένιο είναι πιο ανθεκτικό υλικό κατασκευής ηλεκτροδίων, εξαιτίας της ισχυρής δύναμης έλξης Vander Waals εντός των στρωμάτων που το αποτελούν. Επιπρόσθετα, τα μεγάλα

χαρακτηριστικά επιφάνειας, το μικρό πορώδες και η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, το καθιστούν δυνητικά υποψήφιο για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας.

Οι Wangetal⁸⁵ κατασκεύασαν υλικό ανόδου για εφαρμογή μπαταρίας ιόντων λιθίου χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια οξειδίου του μαγγανίου (Mn_3O_4) στην επιφάνεια φύλλων μειωμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Η εξαιρετική αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών οδηγεί σε βελτίωση διαφόρων ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, όπως η ειδική χωρητικότητα (900 mAh g^{-1}) και η ανακύκλωση, γεγονός που καθιστά το υλικό αυτό υποψήφιο για εφαρμογές μπαταριών.

Οι Liuetal⁸⁶ μελέτησαν την απόδοση στη χωρητικότητα (θετική, P / αρνητική, N) του σύνθετου $LiFePO_4$ / γραφίτη για χρήση σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι ερευνητές διαπίστωσαν, ότι το εν λόγω υλικό εμφάνισε εξαιρετική απόδοση με κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης πάνω από 5000 φορές. Οι συγγραφείς ανέφεραν επίσης, ότι όσο πιο χαμηλός ήταν ο λόγος N / P, τόσο πιο βαθιά ήταν η ενσωμάτωση ιόντων λιθίου για το αρνητικό ηλεκτρόδιο, και όσο χαμηλότερη είναι η αναλογία N/P τόσο πιο υψηλή είναι η απόδοση του υλικού, αλλά και πιο χαμηλή η συνολική χωρητικότητα. Η μείωση της ικανότητας μπορεί να οφείλεται στη «γήρανση» λόγω των κύκλων φόρτισης.

Ένα υψηλής ποιότητας τρισδιάστατο (3D) σύνθετο υλικό έχει διαμορφωθεί από τους Zuoetal⁸⁷ χρησιμοποιώντας SnO_2 και γραφένιο, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.5.Σφάλμα!** Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε. Οι συγγραφείς εξέτασαν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των υλικών, και παρατήρησαν πως το 3D σύνθετο υλικό εμφάνισε εξαιρετική χωρητικότητα αναστροφής 720.8 mAhg^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA g^{-1} , ακόμη και μετά από 100 κύκλους. Οι εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού μπορεί να αποδοθούν στην τρισδιάστατη δομή και στην υψηλή ειδική επιφάνεια. Η μεγάλη επιφάνεια παρέχει περισσότερο χώρο για αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την ταχεία κινητική και την καλύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στην πιθανή τους χρήση σε εφαρμογές μπαταριών και πυκνωτών.



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης SnO₂/ οξειδίου του γραφενίου¹¹³.

Οι Casalucietal⁸⁸ κατασκεύασαν μια ηλιακή κυψελίδα DSSC χρησιμοποιώντας μελάνι γραφενίου με επίστρωση ψεκασμού (spray coating). Η μονάδα, που κατασκευάστηκε μπορεί να λειτουργήσει ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, και πιθανά να αντικαταστήσει την πλατίνα. Το εν λόγω υλικό παρουσιάζει απόδοση μετατροπής υψηλής ισχύος ~3.5%, και μπορεί να βρει εν δυνάμει εφαρμογή στον τομέα των φωτοβολταϊκών συσκευών. Επίσης, οι Cuietal⁸⁹ συνέθεσαν μια σειρά σύνθετων υλικών γραφενίου, και μελέτησαν την λειτουργικότητα τους ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Μεταξύ άλλων το σύνθετο CoN₄/GN βρέθηκε ότι είναι ενεργό και σταθερό αντίθετο ηλεκτρόδιο, έχοντας ισχυρή απόδοση μετατροπής ισχύος.

Τέλος, οι Leeetal⁹⁰ κατασκεύασαν ένα ηλεκτρόδιο με βάση την κυτταρίνη χρησιμοποιώντας κβαντικές τελείες γραφενίου (graphene dots, GD) και PEDOT:PSS. Διαπίστωσαν ότι το ηλεκτρόδιο GD/ PEDOT:PSS εμφάνισε βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία βελτιώνει περαιτέρω την απόδοση κατά 3 φορές σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο καθαρής κυτταρίνης. Οι συγγραφείς έδειξαν, ότι το σύνθετο αντίθετο ηλεκτρόδιο μπορεί να βρει εν δυνάμει θέση στο πεδίο των DSSC κελιών λόγω της εξαιρετικής τους ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, και του χαμηλού κόστους.

3.4.3 Ενεργός Άνθρακας

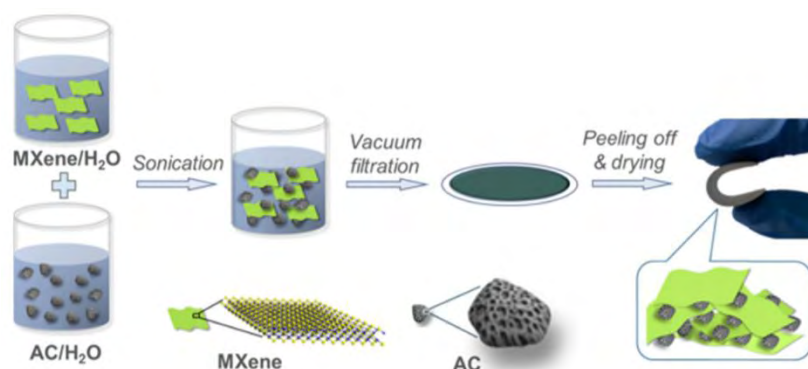
Εκτός από το γραφένιο, ένα άλλο εξαιρετικό υλικό με βάση τον άνθρακα είναι ο ενεργός άνθρακας (AC), ο οποίος βρίσκει δυνατότητα εφαρμογής σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μεγάλης επιφάνειας. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ηλεκτροχημικές του ιδιότητες, ο AC πρέπει να έχει μικρό μέγεθος πόρου και μεγάλη επιφάνεια. Αυτές οι ιδιότητες του AC έχουν βελτιωθεί περαιτέρω με την ενσωμάτωση άλλων υλικών όπως τα αγωγά πολυμερή, τα οξειδία μετάλλων και άλλα υλικά με βάση τον άνθρακα.

Οι Barzegaretal⁹¹ διαμόρφωσαν έναν ασύμμετρο πυκνωτή χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα πύκου (APC). Ο πυκνωτής επέδειξε μεγάλη επιφάνεια ($808 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) και εξαιρετική ειδική χωρητικότητα 69 Fg^{-1} σε πυκνότητα ρεύματος 0.5 Ag^{-1} μαζί με άριστη ενεργειακή πυκνότητα ($24,6 \text{ Whkg}^{-1}$), και μπορούν να βρουν πιθανή εφαρμογή σε χαμηλού κόστους, φιλικούς προς το περιβάλλον πυκνωτές με βάση τον άνθρακα.

Προκειμένου να βελτιωθούν περαιτέρω οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα, παρασκευάστηκε από τον Lee και τους συνεργάτες του⁹² σύνθετο υλικό ενεργού άνθρακα με ενσωματωμένο θείο. Έδειξαν, ότι η ηλεκτροχημική απόδοση του εν λόγω σύνθετου υλικού, αυξάνεται με την ενσωμάτωση θείου στον AC, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή σε μπαταρίες Li-S. Η αλληλεπίδραση μεταξύ θείου και AC αυξάνει, γεγονός που μειώνει την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, και βελτιώνει την ικανότητα μεταφοράς και αποθήκευσης ιόντων λιθίου του σύνθετου υλικού. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν, ότι το σύνθετο έδειξε υψηλή ειδική χωρητικότητα (1351 mAhg^{-1}), και η ειδική χωρητικότητα βρέθηκε να μειώνεται μόνο μέχρι ένα ορισμένο όριο (920 mAhg^{-1}) μετά από 300 κύκλους.

Τέλος, οι Yuetal κατασκεύασαν ένα εύκαμπτο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας MXene ($\text{Ti}_3\text{-C}_2\text{Tx}$) και AC μέσω μιας χημικής διαδικασίας, που περιγράφεται στην (Εικόνα 3.6). Η απόδοση της ηλεκτροχημικής χωρητικότητας εξετάστηκε, και το σύνθετο υλικό παρουσίασε ειδική χωρητικότητα (126 Fg^{-1}), σε πυκνότητα ρεύματος 0.1 Ag^{-1} μαζί με εξαιρετική ικανότητα συγκράτησης φορτίου (57,9%). Οι εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού μπορεί να οφείλονται στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ MXene και AC, η οποία παρέχει εξαιρετική μεταφορά ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση της ειδικής χωρητικότητας. Εδώ, το MXene διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, και ενεργεί ως

συνδετικό, αγώγιμο πρόσθετο, παρέχοντας επίσης εύκαμπτη ραχοκοκαλιά στο ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 3.6 Σχηματικό απεικόνιση της πορείας κατασκευής των σύνθετων υμενίων ενεργού άνθρακα και MXene¹¹⁹.

3.4.4 Φουλερένιο (C₆₀)

Το φουλερένιο (C₆₀) είναι μια άλλη σημαντική κατηγορία άνθρακα, στην οποία τα άτομα άνθρακα συνδέονται με απλό και διπλό δεσμό για να σχηματίσουν μια δομή κλειστού πλέγματος. Από την ανακάλυψή τους, το 1985, και έπειτα, έχουν αποσπάσει την προσοχή λόγω της χημικής και θερμικής τους σταθερότητας. Οι εξαιρετικά αγώγιμες ιδιότητες αυτών των υλικών οδήγησαν στη χρήση τους σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Οι Zhangetal⁹³ κατασκεύασαν υλικά καθόδου με βάση το C₆₀ για χρήση σε εφαρμογές μπαταριών Mg. Η ειδική χωρητικότητα αυτής της καθόδου βρέθηκε να είναι 50 mAhg⁻¹. Η ενισχυμένη απόδοση αυτών των υλικών οφειλόταν κυρίως στην παρουσία επιπλέον ηλεκτρονίων, που απομακρύνθηκαν από το σύνολο του C₆₀, και στη βελτίωση της απόδοσης της εν λόγω καθόδου.

Οι Nohetal⁹⁴ δημοσίευσαν την σύνθεση φουλερενίου, εμποτισμένου με άζωτο, (NC₆₀), η οποία χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, για εφαρμογή κυψελών καυσίμου και μπαταριών. Οι συγγραφείς προχώρησαν σε υπολογισμούς της λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας (DFT) και της μοριακής δυναμικής ab-initio (AIMD), για να κατανοήσουν την έννοια σχεδιασμού αυτού του υλικού. Οι συγγραφείς επίσης διαπίστωσαν, ότι η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) και η αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου (OER) μπορούν να ελεγχθούν από το μεταβαλλόμενο περιεχόμενο του N, και το μέγιστο αποτέλεσμα λαμβάνεται όταν το περιεχόμενο N είναι 10%. Πρόσφατα, οι Friedletal⁹⁵

ανέφεραν ένα καινοτόμο σύστημα υγρών ηλεκτρολυτών βασισμένο σε φουλερένιο, όπου το φουλερένιο και τα παράγωγά του ενήργησαν τόσο ως καταλύτες στην άνοδο, όσο και στην κάθοδο. Αυτός ο τύπος συστημάτων, δημιουργεί μια επανάσταση στον τομέα της έρευνας για την καθιέρωση μιας βιώσιμης προσέγγισης στον τομέα των φθηνών και σταθερών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας.

3.5 Νανοκαταλύτες με Υπόστρωμα Αγώγιμων Πολυμερών

Ο Wang και οι συνεργάτες⁹⁶ του συνέθεσαν υβρίδιο SnS₂/PANI, και έδειξαν την δυνατότητα του για εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων. Απέδειξαν, ότι το υβριδικό υλικό εμφανίζει ισχυρή ταχύτητα χωρητικότητας, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δομή που παρουσιάζουν οι πλάκες SnS₂/PANI. Αυτή η δομή (σάντουιτς) διευκολύνει τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων, μεταξύ των δύο τμημάτων, και αναστέλλει τη στοίβαξη των νανοπλακών SnS₂, με αποτέλεσμα την αύξηση της χωρητικότητας και της ανακύκλωσης. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ PANI και SnS₂ προσφέρει μικρό μήκος διαδρομής για τη μεταφορά ιόντων Li⁺, και βελτιώνει περαιτέρω την ικανότητα αποφόρτισης τους.

Άλλο ένα παράδειγμα αγώγιμων πολυμερών για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας, δημοσιεύθηκε από τους Parveenetal⁹⁷, οι οποίοι κατασκεύασαν σύνθετο πολυανιλίνης /οξειδίου του Τιτανίου / γραφενίου (PANI/TiO₂/GN), και διαπίστωσαν, ότι το σύνθετο υλικό παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα και κυκλική ικανότητα, δηλαδή κατακράτηση 80% μετά από 1000 κύκλους, που βρέθηκε πολύ ανώτερη από την τιμή των δομών PANI / GN και σκέτο PANI.

Οι ανώτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες του τριμερούς σύνθετου εξαρτώνται κυρίως από την πορώδη δομή, η οποία προκαλεί ταχύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Η μεγάλη επιφάνεια και η ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων οδηγούν στην ενίσχυση της συγκεκριμένης χωρητικότητας του σύνθετου υλικού.

Τα αγώγιμα πολυμερή βρίσκουν επίσης εφαρμογές στον τομέα των υπερπυκνωτών. Για παράδειγμα, οι Wangetal⁹⁸ παρουσίασαν ένα μεσοπορώδες υβρίδιο PANI/ γραφενίου, και μελέτησαν τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες. Έδειξαν ότι το υβριδικό υλικό διαθέτει υψηλή χωρητικότητα (749 Fg⁻¹) σε πυκνότητα ρεύματος 0.5 Ag⁻¹, η οποία διαπιστώνεται, ότι είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη του ηλεκτροδίου με βάση μόνο το PANI (315 Fg⁻¹).

Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται σε φαινόμενα συνεργίας μεταξύ του γραφενίου και του πολυμερούς. Σε μια άλλη μελέτη, ένα υβριδικό εύκαμπτο υμένιο PANI / rGO / MWCNT κατασκευάστηκε από τον Fan και τους συναδέλφους του ⁹⁹. Η σύνθετη μεμβράνη επέδειξε εξαιρετική χωρητικότητα και σταθερότητα και μπορεί να λειτουργήσει ως ιδανικό υλικό για εφαρμογή σε υπερπυκνωτή. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNT, ενήργησαν ως στοιχεία γεφύρωσης, τα οποία διασυνδέονται με τις ατέλειες, που υπάρχουν (στην επιφάνεια) του rGO, και οδηγούν στο σχηματισμό ενός αγωγίμου διαύλου και επιτρέπουν τη ταχεία μεταφορά e^- .

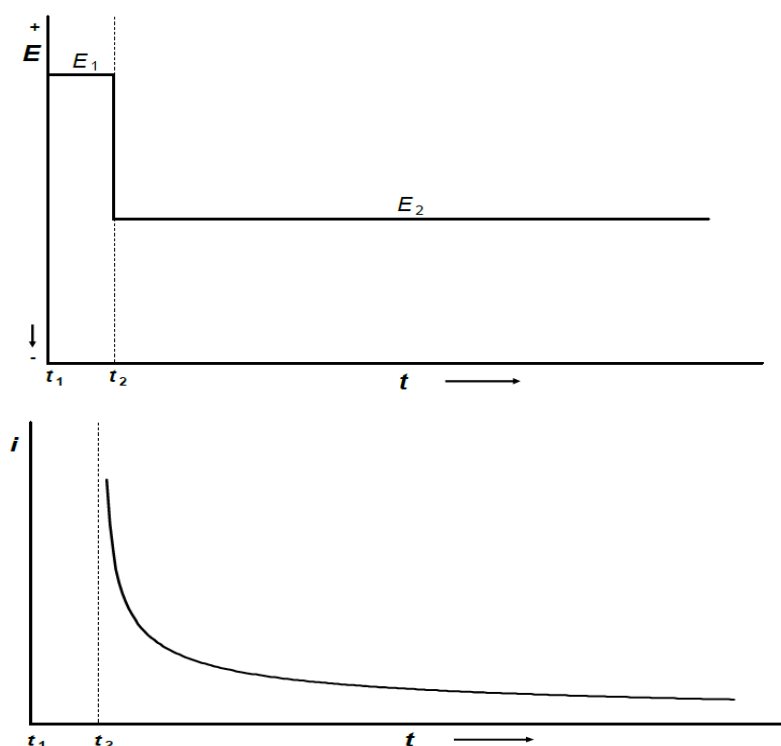
Μια πρόσφατη έρευνα των Liu et al¹⁰⁰ παρουσιάζει σύνθετα, κοίλα υλικά, που βασίζονται σε μικροσφαίρες άνθρακα και πολυπυρρολίου (PPy) μέσω χημικού οξειδωτικού πολυμερισμού. Η επικάλυψη (15 nm) PPy επί της κοίλης ανθρακικής μικροσφαίρας ενισχύει την ειδική χωρητικότητα (508 Fg^{-1} σε 1 A g^{-1}). Αυτή η ενίσχυση ρυθμίζεται κυρίως από το σχηματισμό λεπτής επίστρωσης PPy επί της μικροσφαίρας άνθρακα, με αποτέλεσμα την αύξηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

4 Τεχνικές Φυσικοχημικού και Ηλεκτροχημικού Χαρακτηρισμού Νανοϋλικών

4.1 Τεχνικές Ηλεκτροχημικού Χαρακτηρισμού

4.1.1 Χρονοαμπερομετρία

Η χρονοαμπερομετρία αποτελεί μια τεχνική, όπου το ρεύμα από μια ηλεκτροχημική διαδικασία μετράται αυστηρά ως συνάρτηση του χρόνου^{57, 101}. Η απόκριση του ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου ενός συστήματος οξειδοαναγωγής, τυπικά προσδιορίζεται όταν το δυναμικό ηλεκτροδίου μεταβάλλεται κατά ένα βήμα (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 Επάνω: Κυματομορφή βήματος δυναμικού σε ένα τυπικό πείραμα στο οποίο το υπό εξέταση δείγμα είναι ηλεκτροενεργό στο E_1 αλλά ανάγεται με ρυθμό ελεγχόμενης διάχυσης στο E_2 . Κάτω: Χρονοαμπερομετρική απόκριση⁵⁷.

Εάν η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο που μετατρέπει το O σε R (ή αντίστροφα) είναι γρήγορη και αναστρέψιμη, και εφόσον έχει γίνει εφαρμογή του βήματος του δυναμικού:

(α) περιορίζεται από τον ρυθμό διάχυσης των ηλεκτροστατικών ιόντων ή μορίων σε ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο με μονάδα επιφάνειας A και

(β) η βαθμίδα συγκέντρωσης του είδους σωματιδίων που αντιδρά, μειώνεται σύμφωνα με τους νόμους του Fick.

Τότε το ρεύμα που ελέγχεται από την διάχυση (i_d) ως συνάρτηση του χρόνου, μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Cottrell (εξίσωση 4.1) για αναγωγή και για οξείδωση είναι η εξίσωση 4.2.

$$i_d = \frac{zFAD_O^{\frac{1}{2}}C_O^{\infty}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (4.1)$$

$$-i_d = \frac{zFAD_R^{\frac{1}{2}}C_R^{\infty}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$

όπου χρησιμοποιείται η σύμβαση το ρεύμα αναγωγής να είναι αρνητικό ενώ το ρεύμα οξείδωσης, θετικό. Αμέσως μετά το βήμα δυναμικού, ένα μεγάλο ρεύμα ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης στο ηλεκτρόδιο. Οι βαθμίδες συγκεντρώσεων λίγο μετά το βήμα είναι πολύ υψηλές επειδή υπάρχει λίγος χρόνος για οποιαδήποτε εξάντληση του ηλεκτροενεργού υλικού. Σταδιακά καθώς προχωρά η ηλεκτρόλυση, το πάχος της στιβάδας διάχυσης αυξάνεται, και το ρεύμα μειώνεται στο μηδέν.

Η εξίσωση Cottrell έχει πρακτική χρήση στον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου. Για το σκοπό αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαθέσιμα δεδομένα για τον αριθμό των στοιχειωδών ηλεκτρονίων στην αντίδραση ηλεκτροδίου που μας ενδιαφέρει, κατάλληλη τιμή συντελεστή διάχυσης και πειραματικά σταθερή συγκέντρωση στον όγκο του διαλύματος των ηλεκτροδραστικών ειδών, για να εξαχθεί η περιοχή ηλεκτροδίου A. Μετά από ένα χρονοαμπερομετρικό πείραμα, που διεξάγεται σε ένα εφαρμοζόμενο δυναμικό, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης ηλεκτροδίου περιορίζεται από την διάχυση. Η κλίση της γραφικής παράστασης i_d συναρτήσεως του $t^{1/2}$ περιλαμβάνει την τιμή της επιφάνειας. Ομοίως, οποιαδήποτε άλλη άγνωστη παράμετρος στην εξίσωση Cottrell, (όπως ο συντελεστής διάχυσης), μπορεί να εξαχθεί, εάν το χρονοαμπερομετρικό πείραμα είναι ρυθμισμένο έτσι, ώστε η περιοχή των ηλεκτροδίων να είναι γνωστή με ακρίβεια, μαζί με άλλες σχετικές παραμέτρους εξισώσεων.

4.1.2 Χρονοκουλομετρία (Chronocoulometry)

Η χρονοκουλομετρία¹⁰² περιλαμβάνει τη μέτρηση του φορτίου, Q ως συνάρτηση του χρόνου t , που προκύπτει από μια ηλεκτροχημική διεργασία σε ένα ηλεκτρόδιο με την επιβολή του ρεύματος, i , μετρούμενο σε σχέση με το t . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω ηλεκτρονικών οργάνων κατά τη διάρκεια πραγματικών ηλεκτροχημικών μετρήσεων, ή με μαθηματικό χειρισμό της καταγεγραμμένης απόκρισης $i-t$. Το φορτίο που συσσωρεύεται από την απόκριση του ρεύματος μεταξύ δύο χρονικών διαστημάτων t_1 και t_2 είναι απλά το ολοκλήρωμα (εξίσωση 4.3):

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i dt \quad (4.3)$$

Η χρονοκουλομετρία δίνει πρακτικά παρόμοιες πληροφορίες με τη χρονοαμπερομετρία, διότι βασίζεται απλώς στην ολοκλήρωση της απόκρισης $i-t$. Παρ'όλα αυτά προσφέρει κάποια πειραματικά πλεονεκτήματα της ολοκλήρωσης όπως για παράδειγμα:

- (α) Το σήμα συνήθως αυξάνει με το χρόνο,
 - (β) Η ολοκλήρωση είναι αποτελεσματική στη μείωση του θορύβου σήματος και
 - (γ) Είναι σχετικά εύκολο να διαχωριστεί το μετρημένο Q από το φορτίο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας (Q_{dl}) καθώς και το φορτίο (σε Farad) χωρητικότητας
- 57.

4.1.3 Βολταμετρία

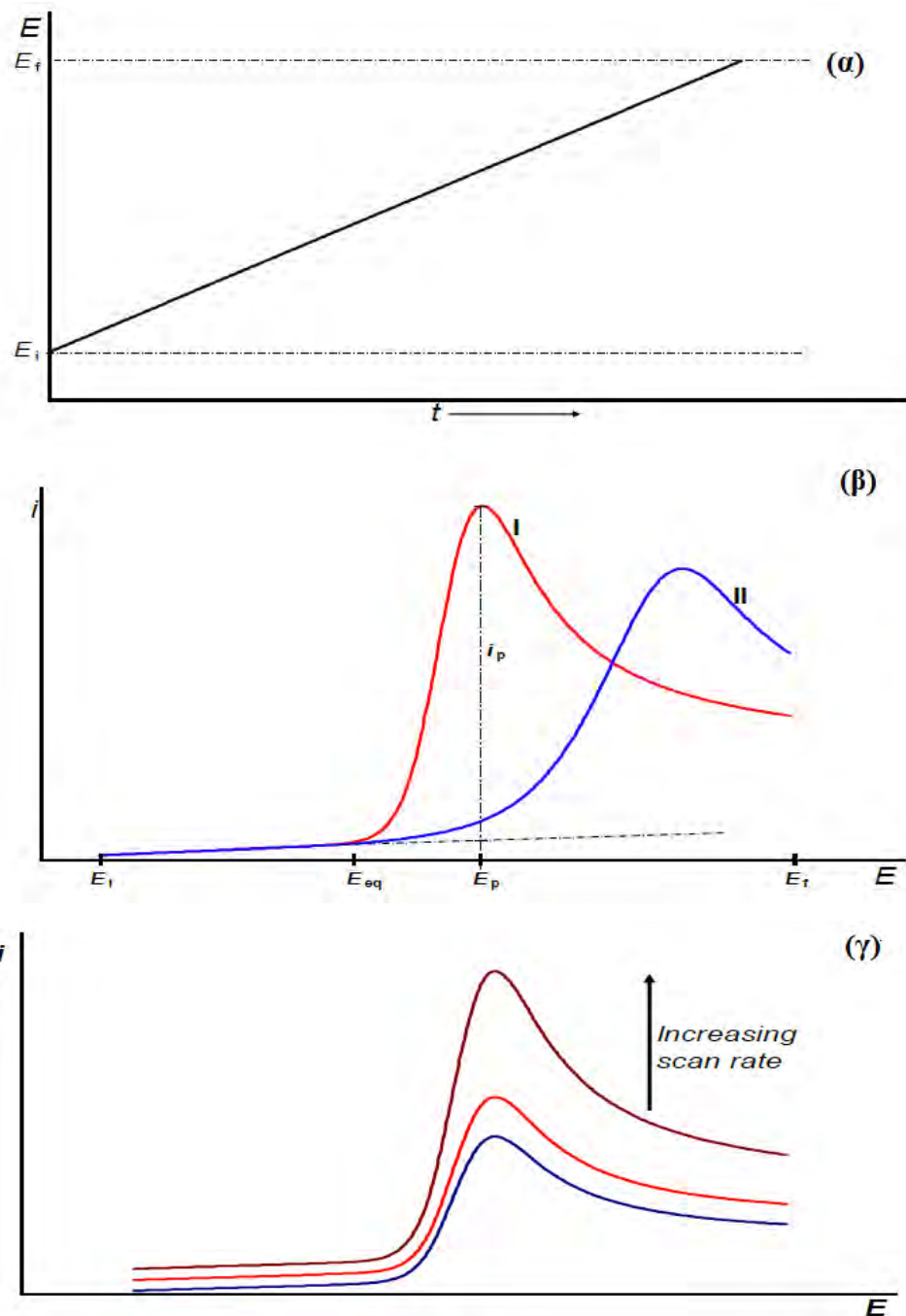
Η βολταμετρία περιλαμβάνει μια ειδική ομάδα χρονοαμπερομετρικών ηλεκτροχημικών μεθόδων, στις οποίες η πληροφορία για ένα ηλεκτροχημικά δραστικό είδος προέρχονται από τη μέτρηση του ρεύματος μέσω ενός ηλεκτροδίου εργασίας, ως συνάρτηση του χρόνου, ενώ το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο ελέγχεται ως μια γραμμική συνάρτηση του χρόνου¹⁰³. Η χρήση των τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, μέτρησης και αναφοράς), μαζί με τον ποτενσιοστάτη, επιτρέπει την ακριβή εφαρμογή μιας διαταραχής δυναμικού, και τη μέτρηση του προκύπτοντος σήματος από το ηλεκτροχημικό στοιχείο. Συνήθως, μια γραφική παράσταση ρεύματος-δυναμικού ($i-E$), (κοινώς αναφερόμενη ως βολταμόγραμμα), λαμβάνεται με τη μέτρηση του ρεύματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας, κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης ενός δυναμικού.

Το πρωταρχικό συμβάν είναι η οξείδωση ή η αναγωγή ενός χημικού είδους σε ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, και η μέτρηση της απόκρισης $i-E$ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα «ηλεκτροχημικό φάσμα», που υποδεικνύει τα δυναμικά, στα οποία συμβαίνουν διάφορες οξειδοαναγωγικές διαδικασίες, με πληροφορίες για συζευγμένες ομογενείς αντιδράσεις, και άλλα φαινόμενα, όπως για παράδειγμα η προσρόφηση⁶³.

Οι διάφορες βολταμετρικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, διακρίνονται μεταξύ τους πρωτίστως από την συνάρτηση του δυναμικού, που εφαρμόζεται στο WE για να κατευθύνει τις αντιδράσεις που μας ενδιαφέρουν, καθώς και από το χρησιμοποιούμενο υλικό. Η τεχνική μπορεί να παρέχει θερμοδυναμικές πληροφορίες καθώς και κινητικές παραμέτρους, που σχετίζονται με αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια διαλύματος ηλεκτροδίου. Επιπροσθέτως, η βολταμετρία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικές με την κινητική και τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων, μετά από ένα στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων. Μερικά από τα κύρια πλεονεκτήματα της βολταμετρίας σάρωσης βασίζονται στο γεγονός, ότι ένα ευρύ φάσμα δυναμικού μπορεί να σαρωθεί γρήγορα και αποτελεσματικά, τόσο για αναγωγικά, όσο και οξειδωτικά είδη. Αυτά τα πειράματα μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν σε μεταβλητές χρονικές κλίμακες εφαρμόζοντας διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού.

Στην γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV), χρησιμοποιείται ένας ποτενσιοστάτης για να σαρώσει το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας με ένα σταθερό ρυθμό σάρωσης v ($\Delta E/\Delta t$, για επαρκώς μικρές αυξήσεις dE/dt) από ένα αρχικό δυναμικό E_i σε ένα τελικό δυναμικό E_f (**Εικόνα 4.2.α**). Το εφαρμοζόμενο δυναμικό E σε κάθε δεδομένη στιγμή είναι συνάρτηση του ρυθμού σάρωσης (v) και του χρόνου σάρωσης (t) όπως φαίνεται από την εξίσωση 4.4:

$$E(t) = E_i - \frac{dE}{dt}t = E_i - vt \quad (4.4)$$



Εικόνα 4.2 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης. (α) Ρυθμός εφαρμοσμένου δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου. (β) Τυπικά βολταμογράμματα με την διάχυση ως κύριο πυρήνα μεταφοράς μαζών των ηλεκτροενεργών ειδών για (I) μια αναστρέψιμη αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων και (II) μια μη αναστρέψιμη αντίδραση ηλεκτροδίων. (γ) Επίδραση της γραμμικής μεταβολής της ταχύτητας σάρωσης στην απόκριση i - E . Υποδηλώνεται μια γενική αντίδραση οξείδωσης $R \rightarrow O + e^{55}$.

Αν η σάρωση ξεκινάει στο E_i (καθαρά αρνητικό του E_{eq}), μόνο τα μη faradaic ρεύματα (ή background) ρέουν για λίγο, αφού τα εφαρμοζόμενα δυναμικά δεν επαρκούν (τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά), για να προκαλέσουν μεταφορά

ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο εργασίας (**Εικόνα 4.2.α**). Όταν το δυναμικό μετατοπίζεται προς τη θετική κατεύθυνση προς την περιοχή του E_{eq} , αρχίζει η οξειδωση και αρχίζει να ρέει το ρεύμα. Καθώς το δυναμικό σαρώνεται περισσότερο θετικά (αύξηση υπερδυναμικού), η οξειδωση γίνεται πιο εύκολα και αποτελεσματικά, η ετερογενής σταθερά ταχύτητας k_{ox} αυξάνεται, και το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά, όπως περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer, η κλίση του οποίου εξαρτάται από την κινητική των ηλεκτροδίων.

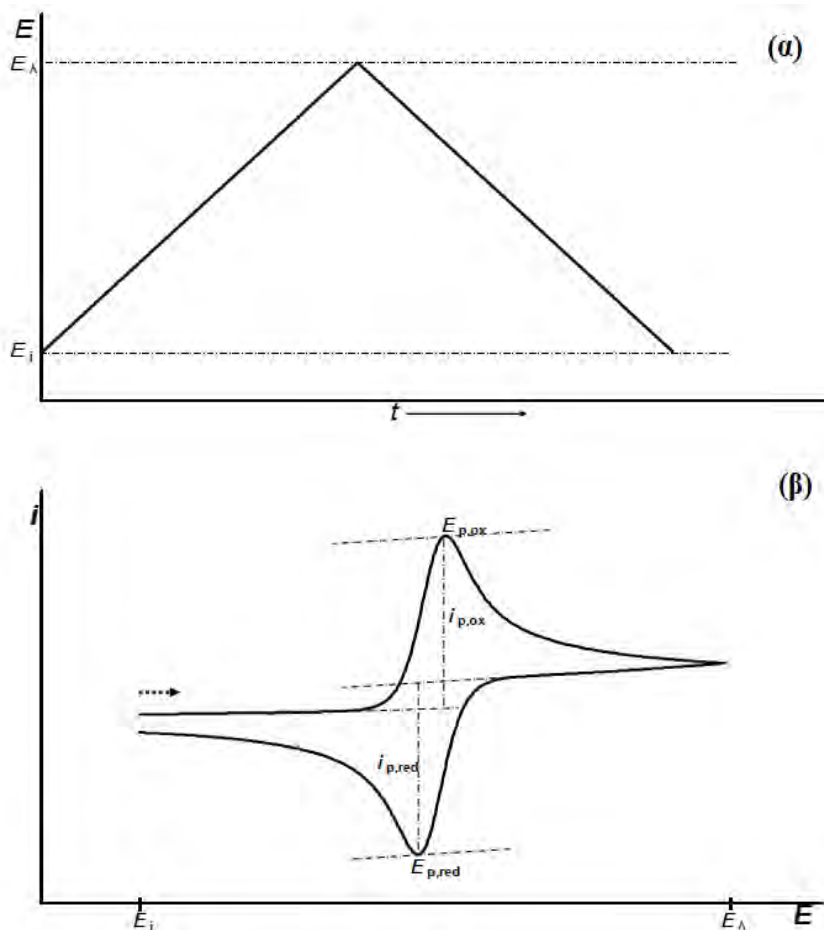
Για την αναστρέψιμη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα σχετικά ρεύματα ρέουν όταν το ηλεκτρόδιο αποκτήσει δυναμικό κοντά στην τιμή E_{eq} . Μόλις η οξειδωση είναι θερμοδυναμικώς βιώσιμη, λαμβάνει χώρα λόγω της ταχείας κινητικής ηλεκτροδίων, που υποδηλώνεται από ένα αναστρέψιμο μεγάλο i_0 . Στην περίπτωση που η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι μη αναστρέψιμη, δεν θα ρέει κανένα αισθητό φαρανταϊκό ρεύμα, έως ότου αυξηθεί σημαντικά το δυναμικό, και πρέπει να επιβληθούν πολύ πιο θετικά δυναμικά από την τιμή E_{eq} , ώστε να κινηθεί η οξειδωση του R στο O .

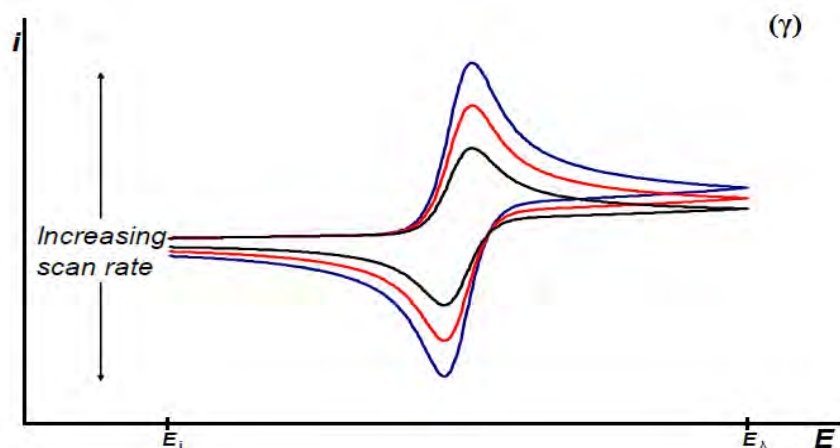
Καθώς το δυναμικό συνεχίζει να γίνεται ακόμα πιο θετικό μετά το E_{eq} , η συγκέντρωση της επιφάνειας του R μειώνεται σταθερά, καθώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου καταναλώνεται το R , το οποίο αναπληρώνεται μόνο μερικώς με διάχυση του φρέσκου R από το bulk διάλυμα. Ο ρυθμός μεταφοράς μαζών φθάνει στο μέγιστο, και μειώνεται καθώς τα φαινόμενα εξάντλησης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συνεχίζονται με υψηλές ταχύτητες. Επομένως, παρατηρείται μια καμπύλη κορυφής με μέγιστο ρεύμα κορυφής i_p και μέγιστο δυναμικό E_p , όπου το μέγιστο αντανάκλα την ισορροπία μεταξύ ενός αυξανόμενου ετερογενούς ρυθμού, και μιας μείωσης της επιφανειακής συγκέντρωσης^{55, 59} (**Εικόνα 4.2.β**).

Καθώς η ηλεκτρόλυση προχωρά σε επαρκώς υψηλούς ρυθμούς πέραν του E_p , η ζώνη διάχυσης γύρω από το ηλεκτρόδιο, στο οποίο το R εξαντλείται, πυκνώνει, οπότε το R πρέπει να διαχυθεί περαιτέρω στο ηλεκτρόδιο. Η βαθμίδα συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος συνεχίζει να μειώνεται, με αποτέλεσμα τον μειωμένο ρυθμό, σύμφωνα με τους νόμους του Fick (**Εικόνα 4.2.γ**).

Η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης μπορεί να επεκταθεί έτσι, ώστε όταν το δυναμικό σαρώνεται από το E_i , φτάνει σε ένα δυναμικό εναλλαγής E_l , όπου η κατεύθυνση της σάρωσης αντιστρέφεται. Τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου σαρώνεται ξανά, προς την αρχική τιμή E_i . Τα θέματα αυτά τα εξετάζει η **κυκλική**

βολταμετρία (CV), όπως αναλύεται σχηματικά στην **Εικόνα 4.3**, για ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος R/O ελεγχόμενης διάχυσης. Η αντίστροφη σάρωση στο CV εξαρτάται από την ακριβή θέση του E_λ το δυναμικό με το οποίο η ηλεκτροχημική παραγωγή των οξειδωμένων ειδών, που συσσωρεύονται στο στρώμα διάχυσης κατά τη διάρκεια της εμπρόσθιας σάρωσης, αρχίζει να μετασχηματίζεται πίσω στα ανηγμένα είδη. Κατά την εμπρόσθια σάρωση παρατηρείται το μέγιστο δυναμικό κορυφής οξείδωσης $E_{p,ox}$ με μέγιστο ρεύμα κορυφής οξείδωσης i_p και κατά την αναστροφή της αντίστροφης επιτυγχάνεται το μέγιστο δυναμικό κορυφής αναγωγής $E_{p,red}$ λόγω της αλληλεπίδρασης των φαινομένων μεταφοράς μάζας και ηλεκτρονίων (**Εικόνα 4.3.α**).





Εικόνα 4.3 Κυκλική Βολταμετρία. **(α)** Ρυθμός εφαρμοζόμενου δυναμικού, ως συνάρτηση του χρόνου. **(β)** Τυπικά κυκλικά βολταμογράμματα για ελεγχόμενη με διάχυση οξειδοαναγωγική αντίδραση αναστρέψιμου ζεύγους O/R. **(γ)** Τυπικά βολταμογράμματα, που αποκτήθηκαν με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης¹⁰⁴.

Τόσο στην LSV όσο και στην CV, ποσοτικά, το ρεύμα κορυφής, i_p , για μια αναστρέψιμη διαδικασία οξείδωσης ή αναγωγής, με περιορισμούς διάχυσης (**Εικόνα 4.3.β**), δίνεται από την εξίσωση Randles-Sevcik (εξίσωση 4.5) :

$$i_p = 0.4463zFAD_i^{1/2}C_i^\infty\nu^{1/2} \quad (4.5)$$

όπου $D_i^{1/2}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης των ηλεκτροδραστικών αντιδρώντων ειδών κατά τη διάρκεια της βολταμετρικής σάρωσης, ενώ C_i^∞ είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων ειδών στον bulk ηλεκτρολύτη^{63,104}.

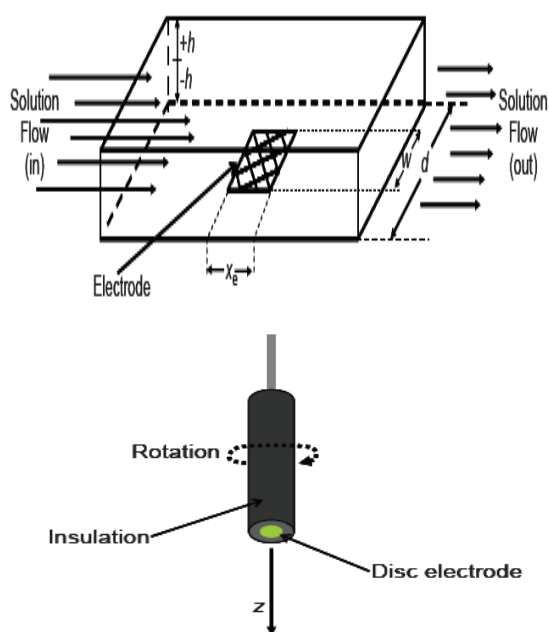
Στις βολταμετρικές σαρώσεις, ο ρυθμός σάρωσης ν , που χρησιμοποιείται, καθορίζει το χρονοδιάγραμμα του πειράματος. Για μικρούς χρόνους σάρωσης (υψηλά ν), το ρεύμα ελεγχόμενης διάχυσης είναι υψηλότερο σε σχέση με το ρεύμα για μεγαλύτερους χρόνους (μικρότερο ν) (**Εικόνα 4.3.γ**). Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι η κλίση της συγκέντρωσης και η ροή των αντιδραστηρίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αυξάνονται με την αύξηση του ν . Ειδικά για τις αναστρέψιμες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων, το i_p είναι ανάλογο προς το $\nu^{1/2}$, και τα διαγράμματα αυτής της σχέσης από τα πειραματικά βολταμετρικά δεδομένα είναι χρήσιμα στη διάγνωση του ελέγχου διάχυσης του ρεύματος, σε αντίθεση με τα ρεύματα που οφείλονται σε επιφανειακά δεσμευμένα ή προσροφημένα είδη οξειδοαναγωγής^{60,63,65}. Επιπλέον, το E_p είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό σάρωσης, και στις αναστρέψιμες αντιδράσεις

οξειδοαναγωγής CV δίνει μια χαρακτηριστική κορυφή διαχωρισμού μεταξύ $E_{p,ox}$ και $E_{p,red}$ (εξισώσεις 4.6 & 4.7).

$$\Delta E_p = E_{p,ox} - E_p \approx \frac{0.059}{z} (V) \text{ at } 298K \quad (4.6)$$

$$\left| E_p - \frac{E_p}{2} \right| \approx \frac{0.059}{z} (V) \text{ at } 298K \quad (4.7)$$

Στα συστήματα, όπου παρατηρούνται φαινόμενα συναγωγής εκτός από διάχυση, οι μεγαλύτερες ποσότητες των ηλεκτροενεργών υλικών συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με συνέπειες στις ηλεκτροχημικές αποκρίσεις που δημιουργούνται. Τυπικά, παρατηρούνται μεγαλύτερα ρεύματα κατά την ηλεκτρόλυση υπό εξαναγκασμένη συναγωγή, από εκείνα που παρατηρούνται όταν η διάχυση δρα μόνη της. Η χρήση σκόπιμης εισαγωγής της συναγωγής ως κυρίαρχου τρόπου μεταφοράς ηλεκτροενεργών υλικών σε επιφάνειες ηλεκτροδίων περιλαμβάνει τη χρήση *υδροδυναμικών ηλεκτροδίων*. Οι σχετικές μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού σε ένα υδροδυναμικό ηλεκτρόδιο εργασίας αναφέρονται ως *υδροδυναμική βολταμετρία (HV)*^{65,105}. Το ηλεκτρόδιο *περιστρεφόμενου δίσκου (RDE)* και το *ηλεκτρόδιο διαύλου (CE)* είναι τυπικά παραδείγματα πρακτικών υδροδυναμικών ηλεκτροδίων, που χρησιμοποιούνται σε πειράματα βολταμετρίας (**Εικόνα 4.4**).



Εικόνα 4.4 Υδροδυναμικά Ηλεκτρόδια. Αριστερά: Ηλεκτρόδιο Περιστρεφόμενου Δίσκου. Δεξιά: Ηλεκτρόδιο Διαύλου Ροής^{59,66}.

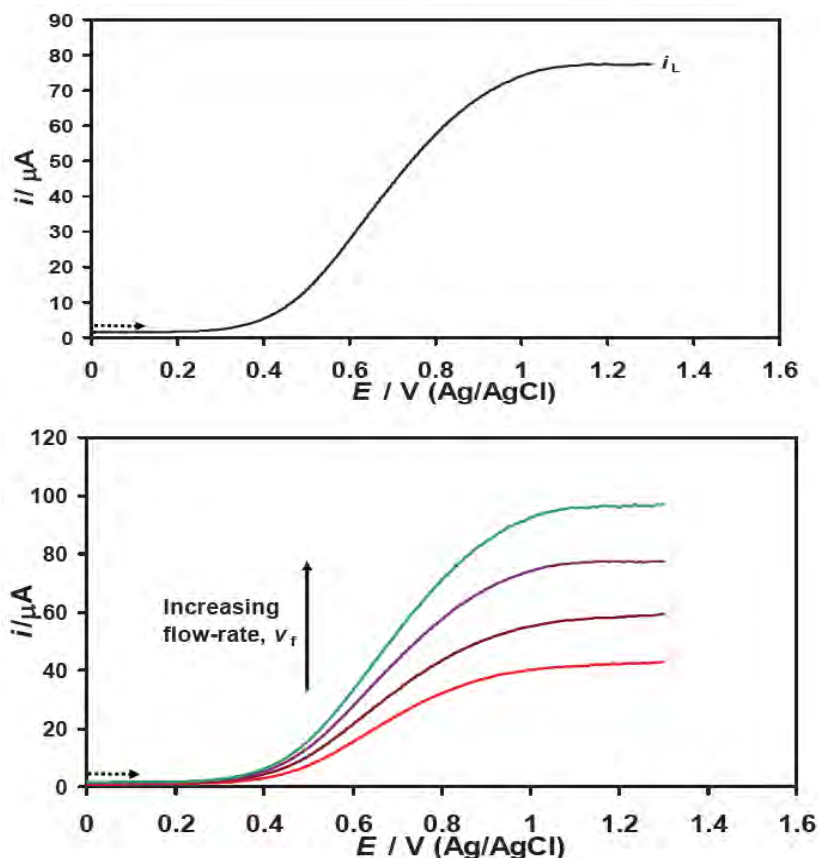
Στο RDE ηλεκτρόδιο, η επιβαλλόμενη περιστροφή (σταθερής ακτινικής ταχύτητας ή συχνότητας, περιστρέφει το διάλυμα έξω από την επιφάνεια του κυλίνδρου σε ακτινική κατεύθυνση, και αυτή η κίνηση με τη σειρά της αντλεί νέα αντιδραστήρια προς το εκτεθειμένο ηλεκτρόδιο δίσκου. Για το σκοπό αυτό, η υδροδυναμική διατηρεί σταθερή παροχή ηλεκτροενεργών ειδών στο ηλεκτρόδιο. Παρατηρούμενο κατά μήκος του άξονα που είναι κανονικός προς το ηλεκτρόδιο δίσκου (ο άξονας z, **Εικόνα 4.4**), υπάρχει ένα στρώμα διάχυσης, κατά μήκος του οποίου τα αντιδρώντα είδη διαχέονται στο ηλεκτρόδιο. Το πάχος στρώματος διάχυσης, δ_d , εξαρτάται από τη συχνότητα περιστροφής ω , τον συντελεστή διάχυσης της ηλεκτροενεργής ουσίας, D , και το κινηματικό ιξώδες, ν_s του διαλύτη (cm^2s^{-1}) όπως δίνεται από την εξίσωση 4.8.

$$\delta_d = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu_s^{1/6} \quad (4.8)$$

Στην ροή ηλεκτροενεργών ειδών στο υδροδυναμικό ηλεκτρόδιο εξετάζονται τόσο η διάχυση, όσο και η συναγωγή, καθώς και οι λύσεις των προβλημάτων οριακών τιμών υπό συνθήκες σταθερής μεταφοράς μάζας και η ροή μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, που οδηγεί σε εξισώσεις που περιγράφουν το ρεύμα περιορισμού μεταφοράς μάζας i_L , για ηλεκτρόλυση στα υδροδυναμικά ηλεκτρόδια^{63,66}. Για ένα RDE ηλεκτρόδιο, περιοχής ηλεκτροδίου A , με συγκέντρωση των ηλεκτροενεργών ειδών στο bulk διάλυμα C^∞ , με στοιχειώδες αριθμό ηλεκτρονίων, που μεταφέρονται στην αντίδραση ηλεκτροδίου z, το ρεύμα περιορισμένης διάχυσης i_L , δίνεται από την εξίσωση Levich (εξίσωση 4.9). Ισχύει η γενική σύμβαση «θετικού ρεύματος για οξείδωση αρνητικό ρεύμα για αντιδράσεις αναγωγής».

$$i_L = \pm 0.62zFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu_s^{-1/6}C^\infty \quad (4.9)$$

Στα ηλεκτρόδια διαύλου ροής, το διάλυμα ηλεκτρολύτη αντλείται μηχανικά μέσα σε ένα λεπτό αγωγό, που περιέχει ένα σταθερό ηλεκτρόδιο εργασίας συγκεκριμένων διαστάσεων (**Εικόνα 4.4**, δεξιά). Οι λύσεις των προβλημάτων συνοριακών τιμών μεταφοράς μάζας σε ηλεκτρόδιο διαύλου ροής, μπορούν να παράσχουν θεωρητικές περιγραφές του ρεύματος περιορισμού μεταφοράς μάζας i_L , ως συνάρτηση του ρυθμού ροής όγκου διαλύματος (ν_f), κατά τρόπο ανάλογο με το RDE. Η **Εικόνα 4.5** παρέχει αντιπροσωπευτικές καμπύλες υδροδυναμικής βολταμετρίας, αντίδραση οξείδωσης μεταφοράς ηλεκτρονίου σε διάυλο ροής ηλεκτροχημικού κελιού.



Εικόνα 4.5 Αποκρίσεις ρεύματος-δυναμικού κατά τη διάρκεια της υδροδυναμικής γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ σε $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ σε ηλεκτρόδιο εργασίας άνθρακα ηλεκτροχημικού κελιού. Διάλυμα ηλεκτρολύτη: Κορεσμένου Αζώτου 1m $\text{MK}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ σε 0.1 M KCl με ρυθμό σάρωσης = 50mV/s, (α) $v_f = 0.1 \text{ cm}^3/\text{s}$, (β) v_f : 0.02, 0.05, 0.1, 0.17 cm^3/s ¹⁰⁶.

4.1.4 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Η κλασική ηλεκτρική αντίσταση R για μια ιδανική αντίσταση, που υπακούει στον νόμο του Ohm ($R = E/i$) έχει απλές ιδιότητες. Μεταξύ άλλων, η τιμή του R είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα των σημάτων ρεύματος/τάσης, τα οποία οφείλουν να είναι σε φάση μεταξύ τους σε όλες τις συχνότητες. Η εμπέδηση Z , είναι μια πιο γενική παράμετρος κυκλώματος, και αφορά διαταραχές σημάτων εναλλασσόμενου ρεύματος (ac) σε στοιχεία κυκλώματος, που αντιστοιχούν σε συχνότητες εξαρτώμενες από το δυναμικό $E(t)$ και το ρεύμα $i(t)$, όπως φαίνεται την εξίσωση 4.10.

$$Z = \frac{E(t)}{i(t)} \quad (4.10)$$

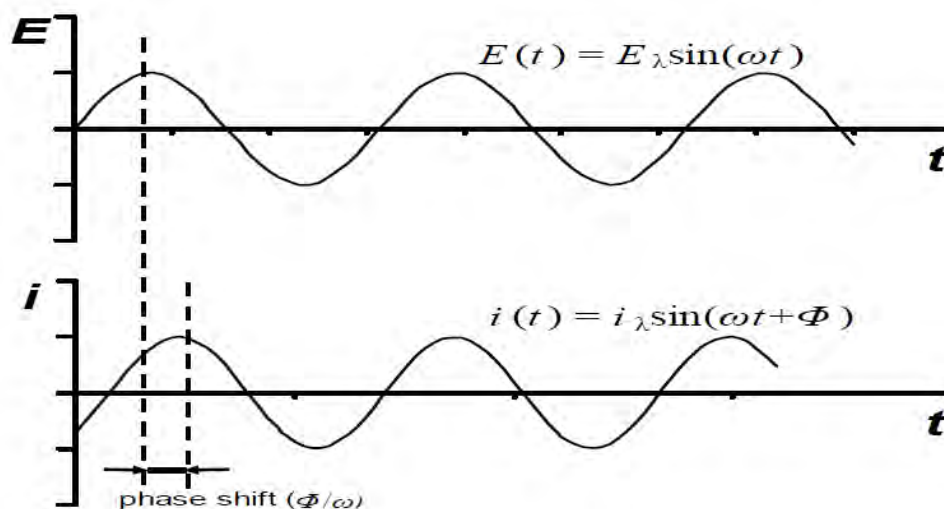
Η θεμελιώδης προσέγγιση της μεθόδου, που βασίζεται στο φαινόμενο της εμπέδησης, είναι η εφαρμογή σήματος ημιτονοειδούς διέγερσης (τάσης ή ρεύματος)

μικρού πλάτους στο υπό έρευνα σύστημα, και μετράται η απόκριση του συστήματος (ρεύμα ή τάση). Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS) περιλαμβάνει γενικά την εφαρμογή ενός ημιτονοειδούς δυναμικού σήματος μεταβλητών συχνοτήτων σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, και μετρήσεις του προκύπτοντος σήματος εναλλασσόμενου ρεύματος (ac) μέσω του κελιού. Η ανάλυση της απόκρισης του συστήματος μπορεί να περιέχει πληροφορίες σχετικά με τη διεπιφάνεια, τη δομή και τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα¹⁰⁶.

Δεδομένου ότι η πόλωση των ηλεκτροχημικών συστημάτων μπορεί να παρουσιάσει εξαιρετικά μη γραμμική συμπεριφορά, οι μετρήσεις της αντίστασης πραγματοποιούνται κανονικά χρησιμοποιώντας σήματα διαταραχής μικρού πλάτους. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει τον περιορισμό σε ένα περίπου γραμμικό τμήμα της καμπύλης πόλωσης i - E . Σε αυτό το ψευδο-γραμμικό σύστημα, η απόκριση ρεύματος θα ταλαντεύεται στην ίδια συχνότητα με το δυναμικό εισόδου, αλλά θα παρουσιάζει μετατόπιση φάσης (**Εικόνα 4.6**). Η ανάλυση των σημάτων εισόδου και εξόδου οδηγεί στον προσδιορισμό της συνολικής εμπέδησης του κελιού, Z_T , σε οποιαδήποτε δεδομένη συχνότητα. Η συνολική εμπέδηση αποτελεί μια μιγαδική, διανυσματική ποσότητα, και μαθηματικά δίνεται από τον τύπο (εξίσωση 4.11):

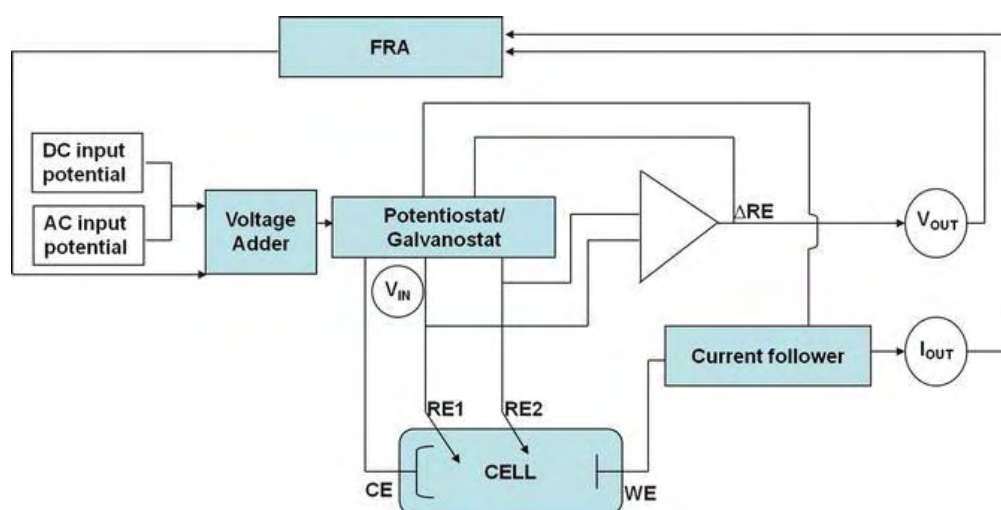
$$Z_T = Z_0(\cos\varphi + i\sin\varphi) = Z' + iZ'' \quad (4.11)$$

όπου $i = \sqrt{-1}$ και Z' είναι το πραγματικό και Z'' το φανταστικό μέρος της εμπέδησης.



Εικόνα 4.6 Ημιτονοειδές σήμα δυναμικού, πλάτους E_λ , και το αντίστοιχο σήμα απόκρισης ρεύματος με πλάτος i_λ , κυκλική συχνότητα ω (ακτίνια/δευτερόλεπτο) και γωνία φάσης, φ (Η σχέση μεταξύ της κυκλικής συχνότητας και της συχνότητας ν (σε Hz) είναι $\omega = 2\pi\nu$)¹⁰⁷.

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων με την τεχνική EIS, συνήθως ένας ποτενσιοστάτης κατάλληλου εύρους ζώνης ενσωματώνεται στη διάταξη μέτρησης της εμπέδησης (Εικόνα 4.7). Ο ποτενσιοστάτης δεν είναι μόνο υπεύθυνος για τη διατήρηση ενός σταθερού συνεχούς ρεύματος (dc), αλλά και για τη διατήρηση μιας σωστής τάσης ac στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ηλεκτρονικό κύκλωμα αυτό ονομάζεται Αναλυτής Απόκρισης Συχνότητας (FRA), και αποτελεί την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική μέτρησης στα σύγχρονα όργανα EIS.



Εικόνα 4.7 Διάταξη μέτρησης ηλεκτροχημικής εμπέδησης με χρήση ποτενσιοστάτη συζευγμένου με αναλυτή απόκρισης συχνότητας¹⁰⁸.

Συνήθως, στις διατάξεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης το δυναμικό πόλωσης dc και η διαταραχή εισόδου ac , εφαρμόζονται ταυτόχρονα στο ηλεκτροχημικό κελί στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών δύο ηλεκτροδίων αναφοράς μετριέται και τροφοδοτείται πίσω στον βρόχο ελέγχου, ο οποίος διορθώνει την τάση, που εφαρμόζεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο, μέχρις ότου καθοριστεί η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού. Η διαφορά δυναμικού και το ρεύμα που μετριέται στο WE ενισχύονται από τον ποτενσιοστάτη, και τροφοδοτούνται στο σήμα FRA ως σήματα τάσης, ψηφιοποιούνται και ενσωματώνονται για να απορρίπτουν τον θόρυβο, παρέχουν απόρριψη σήματος dc και αρμονικών, καθώς και αντιστάθμιση για την ανεπιθύμητη αντίσταση διαλύματος (αντιστάθμιση iR)^{67,68}.

4.2 Τεχνικές Φυσικοχημικού Χαρακτηρισμού

Ο κύριος χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι, βέβαια, η ηλεκτροχημική αξιολόγηση από τις διάφορες τεχνικές, όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω. Ωστόσο, είναι επίσης σημαντικό να χαρακτηριστεί η δομή και η σύνθεση του ηλεκτροδίου και οι συνολικές ιδιότητες του όγκου του διαλύματος, όπως αυτές επιδεικνύουν συμπληρωματική κατανόηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς. Ένας μεγάλος αριθμός εργαλείων και τεχνικών επιφανειακής επιστήμης είναι διαθέσιμοι και συνεχίζουν να διερευνώνται για την ανίχνευση των νανοϋλικών, και, ειδικότερα, των νανοδομημένων ηλεκτροδίων. Σχεδόν όλες οι φυσικοχημικές τεχνικές που είναι γνωστές στους Επιστήμονες των Υλικών μπορούν να υιοθετηθούν για μελέτες ηλεκτροδίων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται γενικά για τον χαρακτηρισμό δομών, επιφανειών και bulkδομών χρησιμοποιούν ακτίνες X, υπεριώδη ακτινοβολία, δέσμες ιόντων ή ηλεκτρονίων ως πρωτεύοντες ανιχνευτές^{107,108}.

4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transition Electron Microscopy, TEM) χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του μεγέθους, της κατανομής και του σχήματος της επιφάνειας των νανοϋλικών. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία συνήθως εκτελείται σε θάλαμο υψηλού κενού, για να εξασφαλιστεί επαρκώς μεγάλη διαδρομή ελεύθερων ηλεκτρονίων. Μια πρωτογενής δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται συνήθως μέσω λαμπτήρων καθόδου. Παρόμοια με τους οπτικούς φακούς σε ένα οπτικό μικροσκόπιο, εφαρμόζονται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για τη δημιουργία μίας παράλληλης δέσμης ηλεκτρονίων¹⁰⁹.

Στην μικροσκοπία TEM μια δέσμη ηλεκτρονίων 100-400 kV διέρχεται από το αντικείμενο (δείγμα). Τα μεταδιδόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν μια δισδιάστατη προβολή του δείγματος η οποία μεγεθύνεται περαιτέρω, από ένα σύστημα ηλεκτρομαγνητικού φακού. Η προκύπτουσα εικόνα είναι μια λεγόμενη εικόνα φωτεινού πεδίου. Επιπλέον, παρατηρείται περίθλαση της δέσμης ηλεκτρονίων κατά τη διέλευση του δείγματος. Με την ανάλυση αυτών των ηλεκτρονίων λαμβάνεται μια εικόνα περίθλασης, μια αποκαλούμενη εικόνα σκοτεινού πεδίου, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή κρυσταλλογραφικών πληροφοριών. Η μετάδοση ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πυκνότητα και το πάχος του υλικού. Καθώς το βάθος

διείσδυσης των ηλεκτρονίων είναι συνήθως χαμηλό, τα υπό εξέταση δείγματα πρέπει να είναι στην μορφή λεπτών υμενίων-στρωμάτων¹¹⁰.

Στη λειτουργία σάρωσης, η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται σε ένα μικρό σημείο του δείγματος (περίπου 10 nm). Ανιχνεύονται είτε τα ηλεκτρόνια, είτε οι ακτίνες X, είτε οι ακτίνες Γ, που διαφεύγουν από το δείγμα (εμπρόσθια εκπομπή, ή προς τα πίσω). Η απεικόνιση επιτυγχάνεται με σάρωση της δέσμης ηλεκτρονίων κατά γραμμή προς γραμμή πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, και ανίχνευση του αριθμού των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων ή της έντασης της δέσμης. Καθώς η πιθανότητα ανίχνευσης δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι υψηλή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ασθενής πρωτεύουσα δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία αποτρέπει την καταστροφή του δείγματος. Καθώς η απόδοση δευτερογενούς ηλεκτρονίου εξαρτάται από το υλικό του δείγματος, διακρίνονται διαφορετικές φάσεις (π.χ. κράματα) ή κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί. Επίσης, η πιθανότητα εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων στις άκρες είναι υψηλότερη από την εκπομπή από τα επίπεδα. Τα δείγματα διεξαγωγής δεν χρειάζονται προετοιμασία, ενώ τα μη αγωγικά δείγματα πρέπει να καλυφθούν με αγωγικό φιλμ, π.χ. μια μεμβράνη άνθρακα ή μια μεταλλική μεμβράνη⁷¹.

Συχνά προσφέρονται επιπρόσθετα αναλυτικά εργαλεία μαζί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπως οπισθοσκέδαση (backscattering) της πρωτεύουσας δέσμης, επαγόμενη εκπομπή φωτοηλεκτρονίων, ηλεκτρονίων Auger ή φθορισμού ακτίνων X. Οι επαγόμενες ακτίνες X αναλύονται συχνά για να προσδιοριστεί η σύνθεση ενός τμήματος της επιφάνειας, η λεγόμενη φασματοσκοπία ακτίνων X με διασπορά ενέργειας, EDX¹¹¹. Όταν τα άτομα σε ένα υλικό ιονίζονται με ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες X. Σε ένα τυπικό σύστημα EDS υπάρχει πηγή ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, συνήθως δέσμης ηλεκτρονίων, ανιχνευτής στερεάς κατάστασης και ηλεκτρονικά επεξεργασίας σήματος, καθώς και το δείγμα. Οι ακτίνες X, που εισέρχονται στον ανιχνευτή, μετατρέπονται σε σήματα, που μπορούν να επεξεργαστούν από τα ηλεκτρονικά, μέσα σε ένα φάσμα ενεργείας ακτίνων X. Το φάσμα αυτό αποτελείται από μια σειρά κορυφών αντιπροσωπευτικών του τύπου και της σχετικής ποσότητας κάθε στοιχείου του δείγματος. Ο αριθμός των μετρήσεων σε κάθε κορυφή μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε στοιχειακή συγκέντρωση βάρους, είτε με σύγκριση με τα πρότυπα, είτε με τυποποιημένους υπολογισμούς. Η ακρίβεια είναι ονομαστικά στην περιοχή 4-5% , και τα όρια ανίχνευσης είναι 100-200 ppm για

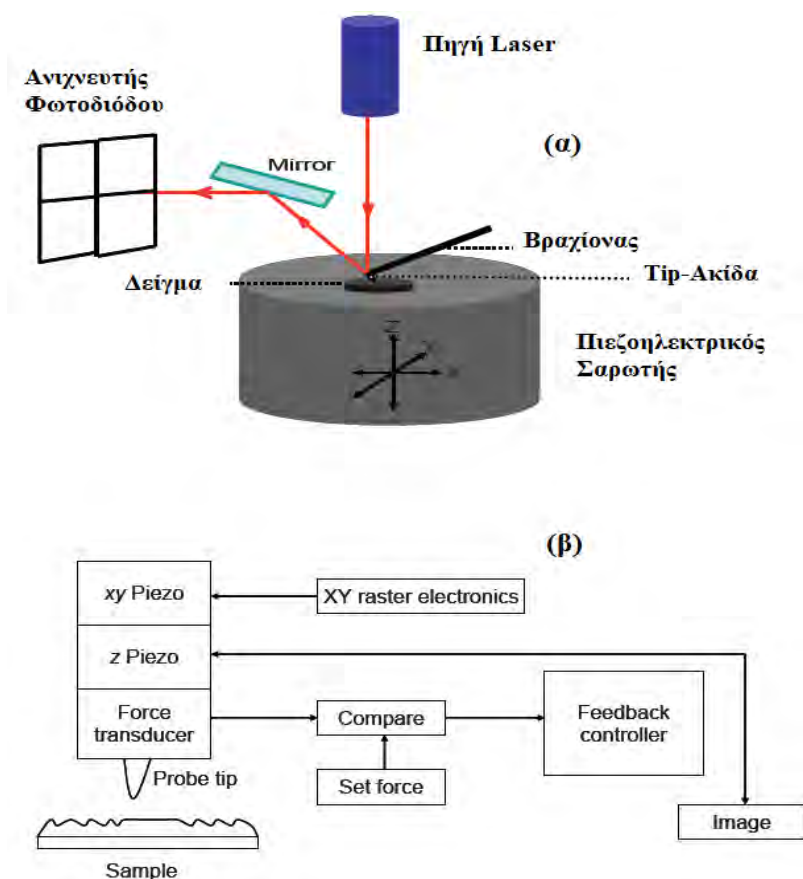
απομονωμένα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 11, και γύρω στο 1-2% wt για στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού και επικαλυπτόμενες κορυφές.

4.2.2 Μικροσκοπία Σάρωσης με Ακίδα (SPM)

Στην μικροσκοπία σάρωσης με ακίδα το στερεό δείγμα τοποθετείται υπό αέρα, υγρό, ή, συνήθως, κενό και σαρώνεται από ένα αιχμηρό άκρο ανιχνευτή, τοποθετημένο μέσα σε λίγες δεκάδες nm της επιφάνειας. Οι κύριες υποκατηγορίες της παρούσας μικροσκοπίας είναι η **μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (STM)** όπου ένα κβαντομηχανικό ρεύμα σήραγγας ρέει μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος, και εκείνων στην άκρη της ακίδας σάρωσης, και η **μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)**, όπου η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει ο βραχίονας του μικροσκοπίου. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη laser, η οποία ανακλάται υπό γωνία από το άκρο του βραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες, δηλαδή τη μορφολογία της επιφάνειας. Το μέγεθος του ρεύματος σήραγγας ή της εκτροπής του βραχίονα εξαρτάται έντονα από το διαχωρισμό των ατόμων της επιφάνειας και της ακίδας. Το STM είναι αυστηρά εφαρμόσιμο για αγωγιμα δείγματα, ενώ το AFM εφαρμόζεται τόσο για αγωγιμα όσο και για μονωτικά δείγματα^{112,113}.

Πιο συγκεκριμένα, στο AFM οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας και της κορυφής του tip μπορεί να είναι τύπου van der Waals, χημικής, μαγνητικής ή ηλεκτροστατικής φύσης. Η **Εικόνα 4.8.α** δείχνει την τυπική διάταξη και λειτουργία ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης. Η άκρη του tip είναι προσαρτημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα, και η δύναμη, που βιώνει το άκρο, προκαλεί την εκτροπή του βραχίονα. Το δείγμα τοποθετείται σε έναν πιεζοηλεκτρικό υποδοχέα, ο οποίος το μετακινεί κατακόρυφα (στην κατεύθυνση z προς και από την άκρη του καθετήρα) καθώς και πλευρικά (στις κατευθύνσεις x και y) (**Εικόνα 4.8.β**). Η δέσμη laser τυπικά ανακλάται σε ανιχνευτές φωτοδιόδων, με ειδική μεταλλική επικάλυψη στην άνω επιφάνεια του βραχίονα. Οι κινήσεις της ακίδας, καθώς αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του δείγματος, προκαλούν αλλαγές στην ποσότητα φωτός σε κάθε ανιχνευτή, δημιουργώντας ένα ξεχωριστό ηλεκτρικό σήμα, το οποίο συλλαμβάνεται από

ηλεκτρονικά τύπου ράστερ και επεξεργάζεται περαιτέρω από τον υπολογιστή ελέγχου⁷⁴.



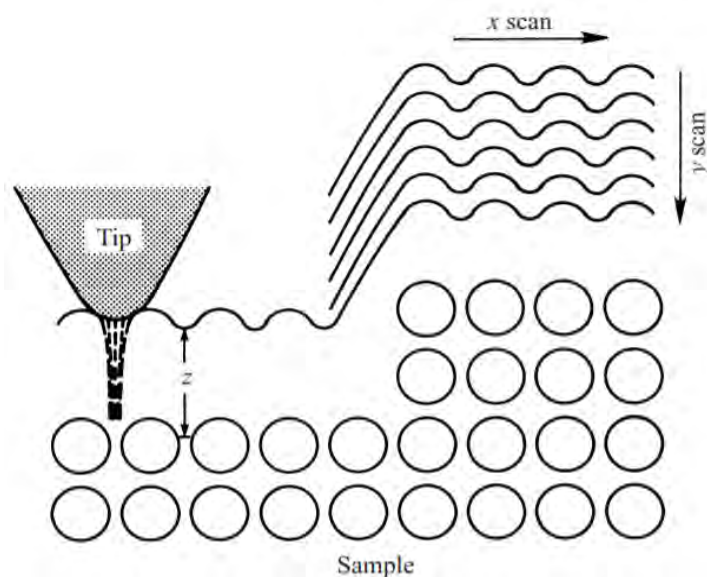
Εικόνα 4.8 (α) Σχηματική αναπαράσταση βασικών συνιστωσών ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης και (β) της αντίστοιχης οργανολογίας που χρησιμοποιείται⁷⁴.

Οι βραχίονες του AFM είναι πολύ μικροί, μήκους μεταξύ 50 και 300 μm , πλάτους 20- 60 μm και πάχους 1 μm . Καθώς ο βραχίονας του AFM κινείται με τη δράση της πιεζοηλεκτρικής κίνησης, η κίνηση του tip που είναι προσαρτημένο στο βραχίονα αναπαράγει ακριβώς την κίνηση του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου, που συνδέεται με αυτό. Γενικά, καθώς η άκρη του AFM προσεγγίζει μια επιφάνεια, έρχεται σε επαφή με μία από τις δυνάμεις. Η δράση της δύναμης στο άκρο, οδηγεί σε μετατόπιση του άκρου του βραχίονα, προστιθέμενης της πιεζοηλεκτρικής κίνησης, Δz . Εάν η σταθερά δύναμης, k_N είναι γνωστή, τότε η μετατόπιση μπορεί να μεταφραστεί σε μια δύναμη σύμφωνα με την εξίσωση $F_N = k_N \Delta z$.

Το *STM* από την άλλη, χρησιμοποιεί ένα άκρο, που τελειώνει σε ένα μόνο άτομο και η τάση περνάει μέσα από το tip και το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούν το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας, με κατεύθυνση από την κορυφή της ακίδας

προς το δείγμα και αντίστροφα. Το ρεύμα που προκύπτει, εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του άκρου του καθετήρα και της επιφάνειας του δείγματος. Η άκρη συνδέεται με έναν πιεζοηλεκτρικό σωλήνα, και η τάση που εφαρμόζεται στην πιεζοηλεκτρική ράβδο τροποποιείται, για να διατηρεί μια σταθερή απόσταση του άκρου από την επιφάνεια.

Για την παραγωγή εικόνων, το STM μπορεί να λειτουργήσει σε δύο λειτουργίες. Στην απεικόνιση "σταθερού ρεύματος" ενεργοποιείται ένας μηχανισμός ανάδρασης, ο οποίος διατηρεί ένα σταθερό ρεύμα, ενώ εφαρμόζεται σταθερή τάση μεταξύ του δείγματος και του άκρου. Καθώς το άκρο σαρώνεται πάνω από το δείγμα, η κατακόρυφη θέση του άκρου μεταβάλλεται, για να διατηρηθεί αυτός ο σταθερός διαχωρισμός. Το σήμα που απαιτείται για να αλλάξει την κατακόρυφη θέση άκρου κατασκευάζει την εικόνα, η οποία αντιπροσωπεύει ένα σταθερό περίγραμμα πυκνότητας φορτίου. Η μεταβολή του επιπέδου της τρέχουσας ή της εφαρμοζόμενης απόκλισης παράγει περιγράμματα διαφορετικής πυκνότητας φορτίου. Μια εναλλακτική λειτουργία απεικόνισης είναι η λειτουργία "σταθερού ύψους", στην οποία διατηρείται ταυτόχρονα το σταθερό ύψος και η σταθερή εφαρμοζόμενη διαδοχή λήψεων.



Εικόνα 4.9 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου σήραγγας μεταξύ του άκρου και του δείγματος στη διαμόρφωση STM. Στην απεικόνιση σταθερού ρεύματος, ο διαχωρισμός άκρου δείγματος z διατηρείται σταθερός, καθώς το άκρο σαρώνεται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Μια σειρά από σαρώσεις παράγει μια εικόνα πραγματικού διαστήματος με σταθερή πυκνότητα φορτίου⁷⁶.

Η μεταβολή του ρεύματος παρακολουθείται στη συνέχεια, για να παράγει την εικόνα, καθώς το άκρο σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος (**Εικόνα 4.9**). Υπάρχουν πλεονεκτήματα, που συνυπάρχουν και στους δύο τρόπους λειτουργίας. Ο πρώτος παράγει αντίθεση, που σχετίζεται άμεσα με τα προφίλ πυκνότητας φόρτισης ηλεκτρονίων, ενώ ο τελευταίος προβλέπει, ότι οι ταχύτεροι ρυθμοί σάρωσης δεν περιορίζονται από τον χρόνο απόκρισης του κατακόρυφου οδηγού. Τα δεδομένα εικόνας θα εμφανίζονται διαφορετικά, ανάλογα με τις απαιτούμενες πληροφορίες .

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

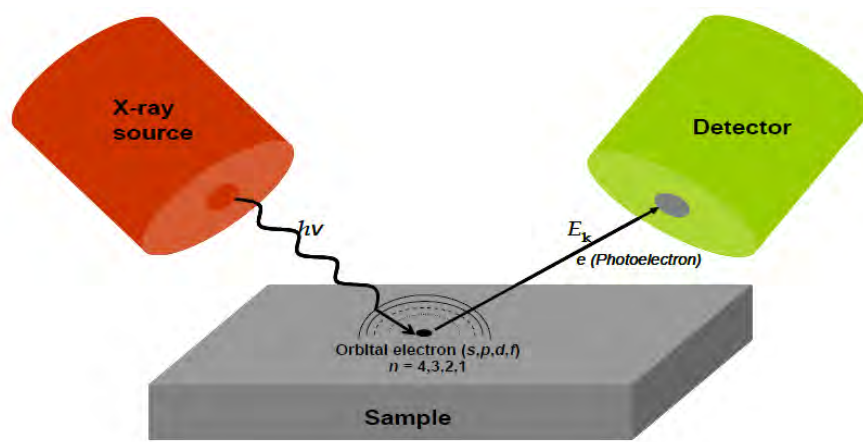
Το μήκος κύματος των ακτίνων X (με τυπική ενέργεια στην περιοχή 12 - 15 keV) είναι μεταξύ 10nm έως 10 pm, μια τιμή συγκρίσιμη με τις ατομικές αποστάσεις των χημικών ουσιών. Επομένως, η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας ακτίνων X με την ύλη μπορεί να παρέχει πληροφορίες δομής και σύνθεσης υψηλής ανάλυσης στην ατομική κλίμακα. Στην **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)**, η επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολείται υπό κενό με μαλακή μονοχρωματική ακτίνα, συνήθως Al (K_{α}) στα 1486.6 eV ή Mg (K_{α}) στα 1253.6 eV, όπου ηλεκτρόνια σθένους (τροχιακά e^{-}) εκτοξεύονται από τα άτομα του δείγματος στο περιβάλλον κενό (**Εικόνα 3.10α**). Μια ακτίνα X, ενέργειας $h\nu$, που προσπίπτει στην επιφάνεια στερεού (h είναι η σταθερά του Planck και ν είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας) σχετίζεται με την δεσμική ενέργεια των e^{-} (E_b) του ατομικού τροχιακού, από το οποίο ξεκινάει το ηλεκτρόνιο, και με την κινητική ενέργεια (E_k) των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων) μέσω της εξίσωσης Einstein (εξίσωση 4.12):

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi_S \quad (4.12)$$

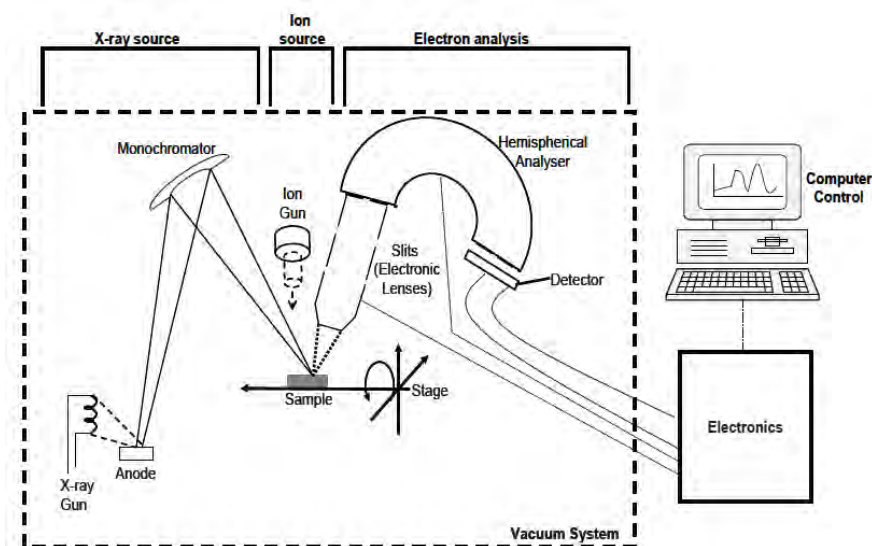
όπου Φ_S είναι το έργο λειτουργίας του φασματόμετρου¹¹⁴.

Το XPS χρησιμοποιεί το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου το φάσμα του εκτοξευόμενου φωτοηλεκτρονίου εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στις αντίστοιχες κινητικές ενέργειες, από τις οποίες μπορούν να συναχθούν οι αντίστοιχες δεσμικές ενέργειες μέσω της παραπάνω εξίσωσης (**Εικόνα 4.10.α**). Δεδομένου, ότι οι δεσμικές ενέργειες του πυρήνα είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα, τα φάσματα φωτοηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την στοιχειακή ανάλυση των στερεών ηλεκτροδίων. Το XPS μπορεί να χρησιμοποιηθεί, τόσο για την στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος, όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύνθεσης του δείγματος.

Μια τυπικά διάταξη XPS παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.10.β**. Σε γενικές γραμμές, το XPS μπορεί να ανιχνεύσει στοιχεία με ατομικούς αριθμούς μεγαλύτερους από 3 με ευαισθησία περίπου 1% μονοστοιβάδας. Οι μονοχρωματικές ακτίνες X έχουν περιορισμένη ισχύ διείσδυσης σε ένα στερεό (της τάξεως των 1-10 μm), με συνέπειες στη μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των εκτοξευόμενων ηλεκτρονίων και στον όγκο ανίχνευσης. Επομένως, το XPS ανιχνεύει μόνο τα πρώτα στρώματα μιας επιφάνειας (περίπου 0.3 - 2nm), λόγω του περιορισμένου βάθους διαφυγής των φωτοηλεκτρονίων⁷⁵.



(α)



(β)

Εικόνα 4.10 Σχηματική αναπαράσταση (α) της διαδικασίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από ένα φυτόνιο ακτίνων X προσπίπτοντος σε μία στερεή επιφάνεια υπό κενό. (β) Βασικά συστατικά ενός οργάνου φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X⁷⁵.

Επιπλέον, η πραγματική τιμή της ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων του πυρήνα επηρεάζεται από την πυκνότητα ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους (το φαινόμενο της χημικής μετατόπισης). Για παράδειγμα, η χημική μετατόπιση εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου. Γενικά, καθώς αυξάνει η κατάσταση οξείδωσης, αυξάνουν οι ενέργειες δέσμευσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς απομάκρυνσης ηλεκτρονίων των υποκαταστατών, που συνδέονται με ένα άτομο, τόσο υψηλότερη είναι η ενέργεια δέσμευσης. Συνεπώς, μικρές μετατοπίσεις στην παρατηρούμενη EB των ηλεκτρονίων πυρήνα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση του ίδιου στοιχείου σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα.

4.2.3 Περίθλαση ακτίνων- X (XRD)

Οι πηγές ακτίνων X, που χρησιμοποιούνται συνήθως σε πειράματα εργαστηριακής περίθλασης, που κυμαίνονται από 50 έως 250pm, έχουν την ίδια τάξη μεγέθους με τις μικρότερες ατομικές αποστάσεις. Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD) περιλαμβάνουν τη μέτρηση της ανακλαστικότητας, ή του προτύπου περίθλασης ενός δείγματος, που προκύπτει από τη διασπορά μίας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X, που κατευθύνεται στο δείγμα. Εάν το υλικό είναι κρυσταλλικό, η δέσμη διαθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις στο δείγμα σύμφωνα με τον νόμο του Bragg¹¹⁵: (εξίσωση 4.13)

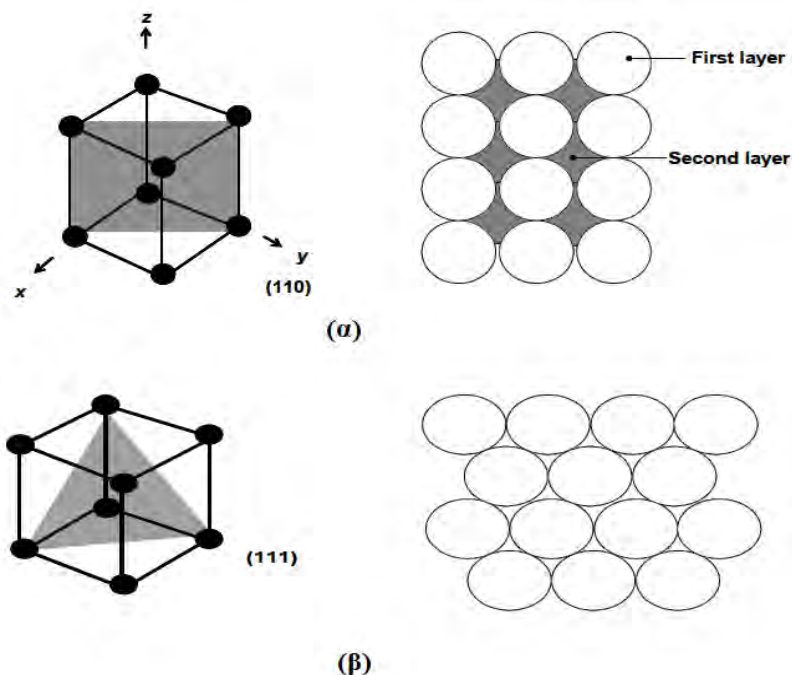
$$\gamma = 2d\sin\theta_{diff} \quad (4.13)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων στην κρυσταλλική φάση, γ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, και θ_{diff} είναι η γωνία περίθλασης της δέσμης από το δείγμα⁵⁷.

Η XRD είναι μια χρήσιμη μέθοδος για τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφικής δομής των υλικών. Χρησιμοποιείται επίσης ευρέως για τον χαρακτηρισμό μεταλλικών υλικών και κραμάτων, και είναι κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό στερεών ηλεκτροδίων.

Τυπικά, η ένταση των διαθλασμένων ακτίνων X μετράται ως συνάρτηση της γωνίας περίθλασης (τυπικά ως $2\theta_{diff}$) και του προσανατολισμού του δείγματος. Το πρότυπο περίθλασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναγνωρίσει τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος, και να μετρήσει τις δομικές του ιδιότητες, όπως το μέσο μέγεθος

των κρυστάλλων. Οι θέσεις (γωνίες) και οι εντάσεις των ανακλάσεων στα πρότυπα περίθλασης είναι χαρακτηριστικές για κάθε ένωση ή μεταλλική ουσία, και μπορούν να μετασχηματιστούν στην υποκείμενη ατομική διάταξη, και τον συνολικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων στο υλικό που μας ενδιαφέρει.



Εικόνα 4.11 Οι ατομικές απεικονίσεις τυπικών επιπέδων με μικρούς δείκτες Muller μιας εδροκεντρωμένης επιφάνειας (fcc) κρυσταλλικής δομής **(α)** (110) και **(β)** (111), που επιτυγχάνεται με κοπή μέσω των γκρίζων επιπέδων, όπως αντίστοιχες ατομικές μονάδες. Πολλά ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, όπως τα Pt και Au, σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές fcc⁵⁷.

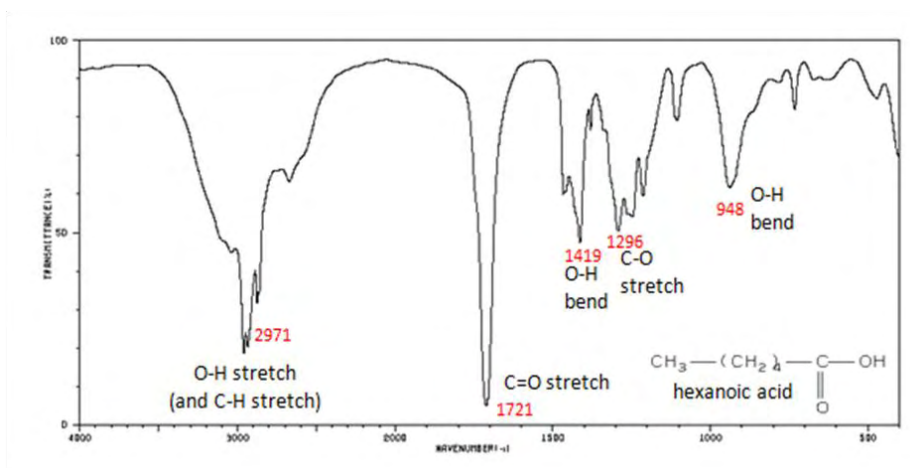
* Δείκτες Muller: Οι δείκτες Miller (hkl) σχετίζονται με τις θέσεις των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, και είναι οι μικρότεροι δυνατοί ακέραιοι αριθμοί h, k, l , έτσι, ώστε να ισχύει $h:k:l = (1/p) : (1/q) : (1/r)$, όπου p, q και r είναι οι συντεταγμένες των διασταυρώσεων με τους άξονες x, y και z με το επίπεδο στην μοναδιαία κυψελίδα της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής που μας ενδιαφέρει. Για παράδειγμα, αν ένα επίπεδο τέμνει τους άξονες της μοναδιαίας κυψελίδας στο $x=2, y=2, z=2$, τότε $h:k:l = (1/2):(1/2):(1/2)$. Επομένως, το επίπεδο προσδιορίζεται ως επίπεδο (111).

Τα πρότυπα περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό του τύπου του υλικού σε οποιοδήποτε μείγμα, συγκρίνοντάς τα με τα τυποποιημένα πρότυπα της βάσης Διεθνούς Αρχείου Περίθλασης Σκόνης (PDF). Η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα στερεά

ηλεκτρόδια, που αποτελούνται ευρέως από μικρές περιοχές με διαφορετικές πλευρές κρυστάλλων (**Εικόνα 4.11**), οι οποίες συμβατικά υποδεικνύονται από τους δείκτες Muller*.

4.2.4 Φασματοσκοπία IR

Τα φάσματα εκπομπής, ανάκλασης και απορρόφησης υπερύθρου των διάφορων ουσιών, ερμηνεύονται, θεωρώντας ότι οφείλονται σε πολλές ενεργειακές μεταβολές, οι οποίες είναι αποτέλεσμα των μεταπτώσεων των μορίων από μια περιστροφική ή δονητική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Στην **Εικόνα 4.12** φαίνεται το φάσμα υπερύθρου ενός οξέος, στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης κάθε ομάδας. Όπως συνηθίζεται, ο άξονας των τετμημένων είναι γραμμικός ως προς τους κυματαριθμούς, που εκφράζονται σε cm^{-1} ενώ ο άξονας των τεταγμένων ως προς τη διαπερατότητα.



Εικόνα 4.12 Φάσμα υπερύθρου του εξανικού οξέος, στο οποίο σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης, που αποδίδονται σε συγκεκριμένους δεσμούς¹¹⁶.

Στα περισσότερα σύγχρονα όργανα περιλαμβάνεται μικροϋπολογιστής, εφοδιασμένος με κατάλληλο λογισμικό, ο οποίος επεξεργάζεται το σήμα, και παρουσιάζει το φάσμα είτε στην μορφή απορρόφησης ως προς μήκος κύματος, είτε ως διαπερατότητα προς μήκος κύματος ή κυματαριθμούς. Προτιμώνται οι κυματαριθμοί λόγω της γραμμικής σχέσης της μονάδας αυτής, τόσο με την συχνότητα, όσο και με την ενέργεια. Η συχνότητα της απορροφημένης ακτινοβολίας, αποτελεί με τη σειρά

της, τη μοριακή συχνότητα δόνησης, στην οποία οφείλεται η απορρόφηση. Ωστόσο, συχνότητα σπάνια χρησιμοποιείται στον άξονα τετμημένων του γραφήματος, λόγω του δύσχρηστου μεγέθους της μονάδας. Στο εμπόριο διατίθενται τρία είδη οργάνων για μετρήσεις απορρόφησης υπερύθρου: α) όργανα με φραγή διασποράς (dispersive elements) της ακτινοβολίας (όργανα διασποράς), τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε ποιοτικές μετρήσεις, β) πολυμετρικά όργανα μετασχηματισμού Fourier, τα οποία είναι κατάλληλα τόσο για ποιοτικές όσο και για ποσοτικές μετρήσεις και γ) μη διασπείροντα φωτόμετρα, τα οποία έχουν αναπτυχθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα με φασματοσκοπία απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης¹¹⁶.

4.2.5 Ποροσιμετρία μέσω Προσρόφησης Αερίου

Η ποροσιμετρία αποτελεί τεχνική, που επιτρέπει τον υπολογισμό μεγεθών των πορωδών υλικών όπως ο προσδιορισμός της κατανομής του μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution), του όγκου πόρων (Pore Volume, V_p) και της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area) αυτών. Η μέτρηση επιτυγχάνεται με την προσρόφηση χημικά αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου στους 77 K στα κατάλληλα όργανα, που ονομάζονται ποροσίμετρα.

Με τον όρο προσρόφηση, χαρακτηρίζουμε το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα υγρού δεσμεύονται πάνω σε μια διεπιφάνεια που χωρίζει δύο φάσεις. Ανάλογα με το αν η δέσμευση οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις, κάνουμε λόγο για φυσική ή χημική προσρόφηση αντίστοιχα. Στη φυσική προσρόφηση οι δεσμοί, που δημιουργούνται μεταξύ του στερεού και των προσροφούμενων σωματιδίων, οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals και είναι μάλλον ασθενείς δεσμοί της τάξεως 20-50 kJ/mol.

Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση (ή χημειορρόφηση), οι δεσμοί, που δημιουργούνται μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας προσρόφησης είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί της τάξης των 200-400 kJ/mol. Αρχικό στάδιο στη διαδικασία χαρακτηρισμού μέσω προσρόφησης αζώτου είναι ο προσδιορισμός της ισόθερμης προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφηση αποτελεί την ποσοτική σύνδεση μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού υλικού. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (αέριας και

στερεάς), η ποσότητα του αερίου (n), που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού, εξαρτάται από την θερμοκρασία T , την πίεση του αερίου P , και τη φύση των μορίων αερίου και στερεού, που σχετίζονται με την ισχύ της αλληλεπίδρασης των μορίων μεταξύ των (εξίσωση 4.14):

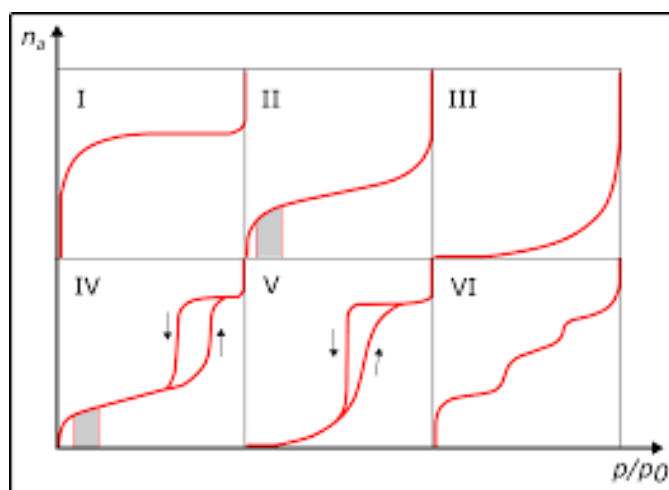
$$n = f(P, T, \text{αέριο}, \text{στερεό}) \quad (4.14)$$

Σε σταθερή θερμοκρασία και για συγκεκριμένο ζεύγος στερεού-αερίου η εξίσωση γίνεται (εξίσωση 4.15):

$$n = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.15)$$

όπου P_0 είναι η τάση ατμών του προσροφημένου ατόμου στην συγκεκριμένη T .

Σύμφωνα με την ταξινόμηση της IUPAC, οι ισόθερμες διαδικασίες προσρόφησης/εκρόφησης, μπορούν να ταξινομηθούν στα εξής 6 είδη, όπως φαίνονται στην παρακάτω **Εικόνα 4.13**.



Εικόνα 4.13 Τα είδη των ισόθερμων διαδικασιών προσρόφησης - εκρόφησης¹⁷.

Οι θεωρίες που περιγράφουν τις παραπάνω αναφερθέντες ισόθερμους είναι:

- Του Langmuir
- Του Freundlich
- Του Temkin
- Του Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Από τις παραπάνω, η θεωρία BET είναι η πιο επιτυχής, και εξηγεί ικανοποιητικά πολλά από τα πειραματικά αποτελέσματα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει, ότι δεν γίνεται συχνά χρήση των άλλων ισόθερμων, όταν δεν απαιτείται τόσο λεπτομερής προσέγγιση.

Η θεωρία BET η οποία αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller το 1938 αναγνωρίζει την ύπαρξη περισσοτέρων του ενός μονομοριακού στρώματος, και μπορεί να περιγράψει αρκετά ικανοποιητικά τις διάφορες μορφές ισόθερμων, που έχουν παρατηρηθεί. Μετά από πολύπλοκους υπολογισμούς και εφαρμόζοντας τρεις βασικές υποθέσεις, α) ότι τα μόρια του αερίου προσροφώνται φυσικά στην επιφάνεια του στερεού σε άπειρα στρώματα, β) δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων και γ) η θεωρία Lagmuir μπορεί να εφαρμοστεί για κάθε μονομοριακό στρώμα, αποδεικνύεται ότι ισχύει η εξίσωση (4.16)

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (4.16)$$

όπου V =όγκος του προσροφούμενου αερίου σε πίεση P , V_m =ο όγκος του αερίου, που απαιτείται για το σχηματισμό μονομοριακού στρώματος, P_0 = τάση ατμών στη θερμοκρασία πειράματος και C = σταθερά που προσδιορίζεται από τις παραμέτρους του πειράματος. Η εξίσωση BET χρησιμεύει για την εύρεση της ειδικής (ανά μονάδα βάρους) επιφάνειας του προσροφητικού υλικού¹¹⁷.

Συνοπτικά, οι ιδιότητες των ηλεκτροδίων και των ηλεκτροχημικά συνθεσιμένων επιφανειών και bulk υλικών, καθώς και οι σχετικές μηχανιστικές απόψεις, μπορούν να γίνουν καλύτερα κατανοητές, εάν τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονται επί τόπου ή εντός εύλογου χρόνου μετά την ολοκλήρωση των συνθετικών διεργασιών. Σε αυτή την εργασία έχουμε επανεξετάσει τις σχετικές τεχνικές ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού, που παρακολουθούν τις διαδικασίες οξειδοαναγωγής εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας και τις επιφανειακές ιδιότητες των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές που εξετάστηκαν, περιλαμβάνουν την αμπερομετρία, την χρονοκολομετρία, την βολταμετρία καθώς και την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Επιπλέον, εξετάστηκαν μη ηλεκτροχημικές τεχνικές, που χρησιμοποιούνται για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό επιφανειών και bulkυλικού, συνθετικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων (πριν και μετά την ηλεκτροχημική τροποποίηση), όπως SEM και AFM, SPM, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων

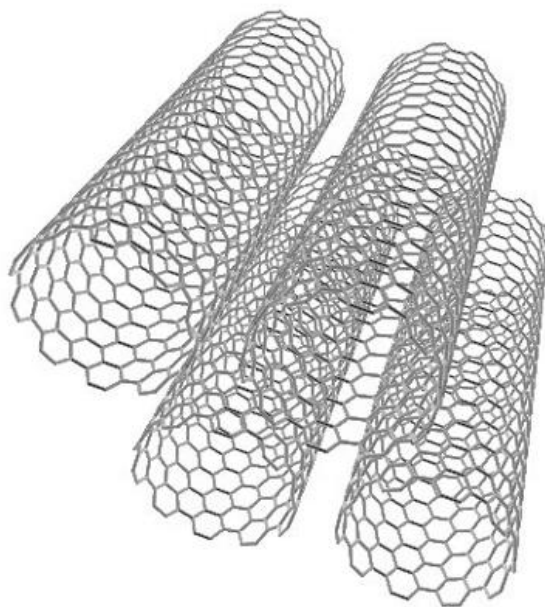
ακτίνων X (XPS), περίθλαση ακτίνων- X, φασματοσκοπία IR και ποροσιμετρία μέσω προσρόφησης αερίου.

5 Έφαρμογές Νανοδομημένων Υλικών σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα

5.1 Νανοδομημένα υλικά σε κυψέλες καυσίμου

Η νανοτεχνολογία μπορεί να είναι σε θέση να δώσει λύση σε πολλά από τα προβλήματα που προκύπτουν στην ευρεία χρήση των κυψέλων καυσίμων. Η πρόσφατη έρευνα νανοτεχνολογίας έχει παράγει πολλά υποσχόμενα νανοϋλικά που θα μπορούσαν να κάνουν τα κύτταρα καυσίμου φθηνότερα, ελαφρύτερα και πιο αποτελεσματικά¹³⁵.

Τα καταλυτικά ηλεκτρόδια στις κυψέλες καυσίμου παράγονται συνήθως από πλατίνα. Είναι γνωστό εδώ και αρκετό καιρό ότι η χρήση νανοσωματιδίων πλατίνας αντί για μια στερεή επιφάνεια πλατίνας αυξάνει την απόδοση και επιτρέπει πολύ λιγότερο μέταλλο για χρήση.



Εικόνα 5.1 Τα καταλυτικά ηλεκτρόδια που βασίζονται σε τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να κάνουν τα κύτταρα καυσίμου σημαντικά φθηνότερα και ικανά να αντιμετωπίσουν πιο διαφορετικά καύσιμα¹³⁶.

Μία πιθανή βελτίωση της τρέχουσας τεχνολογίας είναι η υποστήριξη των νανοσωματιδίων πλατίνας σε ένα πορώδες περίβλημα, όπως ένας ενεργοποιημένος άνθρακας, ή νανοδομές όπως νανοσωλήνες άνθρακα ή νανοσωλήνες. Αυτό αυξάνει

περαιτέρω την προσβασιμότητα των επιφανειών λευκοχρύσου, μειώνοντας την ποσότητα του ακριβού μετάλλου που απαιτείται για την κατασκευή ενός αποτελεσματικού καταλυτικού ηλεκτροδίου.

Οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (**Εικόνα 5.1**) μπορεί επίσης να αντικαταστήσουν την πλατίνα στα στοιχεία καυσίμου συνολικά. Η τεχνολογία κατασκευής για νανοσωλήνες άνθρακα προχωρά γρήγορα και η φθηνή και άφθονη πρώτη ύλη σημαίνει ότι οι καταλύτες με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με πολύ μικρότερο κόστος σε σχέση με το κόστος των καταλυτών πλατίνας. Καθώς η πλατίνα αντιπροσωπεύει επί του παρόντος τουλάχιστον το 25% του κόστους των εμπορικών κυψελών καυσίμου, η υιοθέτηση αυτών των καταλυτών θα εξαλείψει ένα σημαντικό εμπόδιο σε πολλές εφαρμογές κυψελών καυσίμου.¹³⁸

Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των τροποποιημένων νανοσωλήνων μπορεί στην πραγματικότητα να είναι ανώτερη από εκείνη της πλατίνας - η ισχύς μιας κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί ηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ισοδύναμη ισχύ της πλατίνας.

Τα ηλεκτρόδια νανοσωλήνων είναι επίσης πιο ανθεκτικά. Η καταλυτική τους δράση δεν καταστρέφεται από το μονοξειδίο του άνθρακα ή το φαινόμενο crossover όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο μεθανόλη, σε αντίθεση με την πλατίνα, η οποία βελτιώνει τη διάρκεια ζωής του κυττάρου.

5.2 Νανοδομημένα υλικά σε μπαταρίες ιόντων λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB) είναι οι πλέον χρησιμοποιούμενες από τις υπερσύγχρονες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (**Εικόνα 5.2.α**). Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό ανόδου είναι ο γραφίτης, ενώ η κάθοδος αποτελείται από υλικά όπως LiCoO_2 , LiMn_2O_4 και LiFePO_4 . Ωστόσο, οι LIB τελευταίας τεχνολογίας δεν μπορούν να ικανοποιήσουν τη ζήτηση υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας, που περιορίζεται από την περιορισμένη ειδική χωρητικότητα της ανόδου από γραφίτη (372 mAh/g) και της καθόδου οξειδίων (100-400 mAh/g)¹¹⁸. Επιπλέον, η πυκνότητα ισχύος των LIB πρέπει να ενισχυθεί, για να συμβαδίσει με την απαίτηση των σύγχρονων ηλεκτρικών οχημάτων. Ως εκ τούτου, προέκυψε μεγάλη πρόκληση, και οι επιστήμονες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη ηλεκτροδίων από νανοδομημένα υλικά.

Μέχρι στιγμής, έχουν αναφερθεί τρεις τύποι μηχανισμών αντίδρασης για υλικά ανόδου¹¹⁹. Ειδικότερα, ο μηχανισμός για εμπορικές ανόδους βασίζεται στην

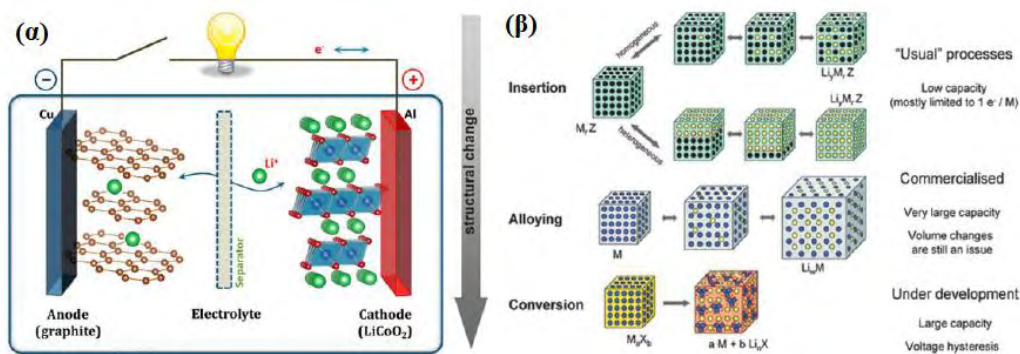
αναστρέψιμη παρεμβολή και εκχύλιση ιόντων Li^+ στο πλέγμα ενός υλικού ανόδου με στρωματοποιημένες δομές, γνωστός ως μηχανισμός παρεμβολής (intercalation). Ο γραφίτης είναι το υλικό τύπου παρεμβολής με τα περισσότερα πλεονεκτήματα, ως τρέχουσα άνοδος στα εμπορικά LIBs.

Τα μη γραφιτικοποιημένα υλικά από σκληρό άνθρακα διαθέτουν υψηλή χωρητικότητα ($200\text{-}600 \text{ mAhg}^{-1}$) και καλή χωρητικότητα ισχύος, αλλά έχουν μειονέκτημα την κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επιπρόσθετα, οξειδία με βάση το Ti, όπως $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ¹²⁰, TiO_2 ¹²¹, θεωρούνται ως μια άλλη σημαντική κατηγορία υλικών ανόδου με βάση τον μηχανισμό παρεμβολής (intercalation). Λόγω του περιορισμένου αριθμού παρεμβαλλόμενων ιόντων Li^+ στην κρυσταλλική δομή, οι άνοδοι σε ηλεκτρολύσεις τύπου παρεμβολής, υφίστανται μικρή αλλαγή όγκου κατά τη διάρκεια του κύκλου, με χαμηλές θεωρητικές χωρητικότητες.

Ο δεύτερος μηχανισμός για υλικά ανόδου βασίζεται σε αντιδράσεις κραματοποίησης μεταξύ λιθίου και ανόδου (όπως Si, Sb, Sn, Zn, In, Bi και Cd). Εν τούτοις, η πρακτική χρήση αυτών των ανόδων κραματοποίησης έχει παρεμποδιστεί σοβαρά από την εκτεταμένη μεταβολή όγκου (έως περίπου 300%), που σχετίζεται με τη διαδικασία «αποκραματοποίησης»¹²². Οι προκύπτουσες μεγάλες παραμορφώσεις στο ενεργό υλικό κατά τους κύκλους φόρτισης, μπορεί να οδηγήσουν σε απώλεια χωρητικότητας και το κόστος παραγωγής για αυτές τις καθαρές στοιχειακές ουσίες μπορεί να είναι αρκετά υψηλό, επειδή πολλά υλικά τύπου κράματος (π.χ. Si) δεν είναι στις φυσικές τους μορφές (π.χ. SiO_2).

Επιπλέον, αυτά τα υλικά, εκτός από σημαντική αλλαγή όγκου κατά τη λειτουργία, γεγονός που περιορίζει τη σταθερότητα και την δραστηριότητα, παρουσιάζουν επίσης υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και χαμηλή διάχυση Li. Σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν κάπως αυτοί οι περιορισμοί πρόσφατα οι Bensalahetal¹²³ κατασκεύασαν ανόδους με εναπόθεση λεπτών υμενίων Si σε MWCNT νανοσωλήνες άνθρακα. Τα παρασκευαζόμενα νανοςύνθετα MWCNT-Si δοκιμάστηκαν ως υλικό ανόδου χρησιμοποιώντας LiFePO_4 ως κάθοδο.

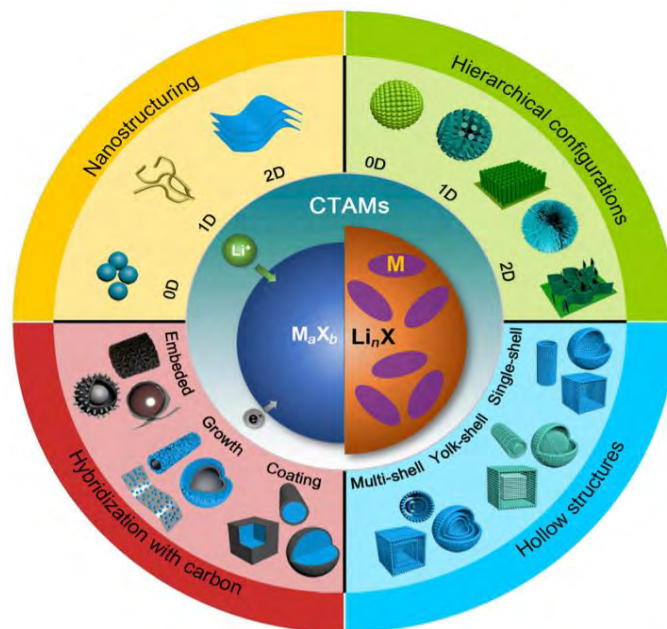
Τα σύνθετα MWCNT-Si παρουσίασαν σταθερή ηλεκτροχημική απόδοση κατά τη διάρκεια 50 κύκλων, με ειδική αναστρέψιμη χωρητικότητα μεγαλύτερη από 2000 mAh/g για φιλμ Si 130 nm. Το πλήρες σύνθετο υλικό MWCNT-Si // LiFePO_4 έδωσε τάση 2.9V, και εμφάνισε ικανοποιητική απόδοση κατά τη διάρκεια 50 κύκλων (Εικόνα 5.2.β).



Εικόνα 5.2 (α) Σχηματική απεικόνιση των μπαταριών ιόντων λιθίου¹²⁴, (β) σχηματική αναπαράσταση διαφόρων τύπων υλικών ανόδου για μπαταρίες λιθίου¹²⁵.

Ο τρίτος μηχανισμός αντίδρασης των υλικών ανόδου που ονομάζεται «αντίδραση μετατροπής», θεωρητικά αποθηκεύει λίθιο με υψηλές ειδικές χωρητικότητες μέσω αναστρέψιμων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής μεταξύ κατιόντων Li⁺ και μεταβατικών μετάλλων¹²⁴. Επιπλέον έχει διερευνηθεί, ένα ευρύ φάσμα οξειδίων μετάλλων μετάβασης όπως σουλφιδίων, σεληνιδίων, φθοριδίων, νιτριδίων και φωσφιδίων ως υλικά ανόδου τύπου μετατροπής (CTAM), τα οποία διευρύνουν σημαντικά την επιλογή υλικών για LIBs υψηλής απόδοσης^{125,126}.

Λαμβάνοντας υπόψη, ότι πολλές CTAMs (π.χ. Fe₃O₄, FeS₂ και MnO₂) είναι στις φυσικές τους μορφές (μαγνητίτης, πυρίτης και πυρολουσίτης), το κόστος παραγωγής μπορεί να είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με το κόστος των υλικών ανόδου του κράματος. Επιπροσθέτως, οι CTAMs παρουσιάζουν δυνατότητα συντονισμού ιδιοτήτων και συνθηκών αντίδρασης, ανάλογα με την αντοχή του ιοντικού δεσμού μεταξύ των κατιόντων μετάλλου μετάπτωσης (M) και των υλικών, που αποτελείται η άνοδος (**Εικόνα 5.3**) .



Εικόνα 5.3 Σχηματική απεικόνιση των διάφορων στρατηγικών κατασκευής νανοδομών CTAMs για αύξηση της αποτελεσματικότητας της ανόδου σε μπαταρίες LIB¹³⁸.

5.3 Νανοδομημένα υλικά για υπερπυκνωτές

Ο υπερπυκνωτής, δηλαδή ο ηλεκτροχημικός πυκνωτής, είναι ένα άλλο είδος συσκευής αποθήκευσης ενέργειας με υψηλή πυκνότητα ισχύος, εξαιρετική διάρκεια ζωής κύκλων φόρτισης και υψηλές αποδόσεις ρυθμού. Οι σημερινοί υπερπυκνωτές χωρίζονται κυρίως σε 2 κατηγορίες, τους πυκνωτές ηλεκτρικής διπλής-στοιβάδας (EDLCs) και στους πυκνωτές ψευδοχωρητικότητας. Η χωρητικότητα προέρχεται από προσρόφηση επιφανειακών ιόντων, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής επιφανείας ή από ταχεία παρεμβολή ιόντων χωρίς αλλαγή φάσης. Υπό αυτή την έννοια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η ειδική επιφάνεια και η εσωτερική κρυσταλλική δομή είναι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την τελική απόδοση των υλικών των ηλεκτροδίων στους υπερπυκνωτές.

Οι πυκνωτές ηλεκτρικής διπλής-στοιβάδας αποθηκεύουν το ηλεκτροστατικό φορτίο χρησιμοποιώντας αναστρέψιμη προσρόφηση ιόντων του ηλεκτρολύτη σε ενεργά υλικά, που είναι ηλεκτροχημικά σταθερά, και έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια, μεγάλο πορώδες και υψηλή αγωγιμότητα, όπως ενεργά υλικά με βάση τον άνθρακα¹²⁷. Οι ψευδο-χωρητικοί πυκνωτές χρησιμοποιούν αναστρέψιμες, ταχείες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που εμφανίζονται στην επιφάνεια των ενεργών υλικών

για την αποθήκευση του φορτίου. Οξειδία μετάλλων όπως MnO_2 ¹²⁸, RuO_2 ¹²⁹, LiCoO_2 ¹³⁰, καθώς και ηλεκτρονικά αγωγιμα πολυμερή και τροποποιημένα νανοϋλικά άνθρακα, όπως τροποποιημένο γραφένιο¹³¹ και πορώδης άνθρακας¹³², είναι κάποια από τα ενεργά υλικά, που χρησιμοποιούνται στους παραπάνω υπερπυκνωτές.

Τα μεταλλικά χαλκογονίδια (MC) (S, Se και Te) έχουν τύχει μεγάλης προσοχής τις τελευταίες δύο δεκαετίες, λόγω των ανισότροπων ιδιοτήτων τους. Γενικά, τα στοιχεία μετάβασης των ομάδων IV έως VII B συνδυάζονται με στοιχεία ομάδας VI A, όπως S, Se και Te για σχηματισμό δυαδικών σταθερών στρωματοποιημένων κρυσταλλικών δομών.

Αυτά τα χαλκογονίδια σε μορφή στρώματος κατέχουν τον γενικό τύπο του MX_2 , όπου το M είναι ένα στοιχείο μετάβασης στις ομάδες IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta), VIB (Mo, W) Tc, Re), και το X είναι άτομο στην ομάδα VI A (S, Se, Te). Η δομή και οι ιδιότητες των περισσότερων MC μεταπτώσεως μοιάζουν σχεδόν με το ημιμεταλλικό καθαρό γραφένιο, εκτός από το ενεργειακό χάσμα της ζώνης, το οποίο είναι σχεδόν μηδενικό στο γραφένιο, ενώ στα χαλκογονίδια εξαρτάται από τον στοιχειώδη συνδυασμό, τον αριθμό των στρωμάτων και την παρουσία ή έλλειψη ατόμων.

Ως εκ τούτου, οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων μεταξύ τους κυμαίνονται μεταξύ 0 και 2 eV. Έχουν εφαρμοστεί στους τομείς των κυψελών καυσίμου, των ηλιακών κυψελών, των διόδων εκπομπής φωτός, των αισθητήρων, των μπαταριών ιόντων λιθίου και των ηλεκτροκαταλυτών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, δηλαδή μεταξύ άλλων, βελτιωμένο κύκλο ζωής, ευελιξία, παροχή πρόσθετων θέσεων αντίδρασης και καταλυτικής δραστηριότητας, βελτίωση της αγωγιμότητας καθώς και μείωση της εσωτερικής αντίστασης και της ωμικής απώλειας, μικρά μήκη διαδρομής για τη μεταφορά ηλεκτρονίων κλπ.

Για παράδειγμα, τα σουλφίδια μετάλλων στην νανομετρική κλίμακα έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον τομέα των ηλεκτρονικών και συγκεκριμένα το σουλφίδιο του Νικελίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των διαφορετικών φάσεων, όπως NiS , Ni_3S_2 , NiS_2 , Ni_3S_4 , Ni_7S_{10} και Ni_9S_8 και των διαφορετικών μορφολογιών. Πρόσφατα, μια σειρά από νανοσύρματα Ni_3S_2 -Ni, Ni_3S_2 -NiS και Ni_3S_2 -Ni-NiS, έχουν αναπτυχθεί σε πρότυπα νανοσυρμάτων νικελίου, και πραγματοποιήθηκε σύγκριση στην χωρητικότητα τους¹³³.

Μεταξύ αυτών, τα νανοσύρματα από Ni_3S_2 -NiS παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, με υψηλή ειδική χωρητικότητα 1077.3 Fg^{-1}

στα 5 Ag^{-1} , λόγω της εξαιρετικής αναλογίας διαστάσεων και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αντίθετα, τα άλλα δύο ηλεκτρόδια νανοσυρμάτων, είχαν 100% συγκράτηση χωρητικότητας σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NiS}$ (76.3%). Μια ορθολογικά σχεδιασμένη μέθοδος δύο σταδίων για την κατασκευή αυτο-υποστηριζόμενων συστοιχιών νανοπλεγμάτων Ni_3S_2 πάνω σε μέταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) μελετήθηκε από τους Chenetal¹³⁴, οι οποίοι πέτυχαν μέγιστη ειδική χωρητικότητα 200 Fg^{-1} με πυκνότητα ρεύματος 10 Ag^{-1} .

6 Συμπεράσματα

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, εξαιτίας της μεγάλης βιομηχανικής ανάπτυξης και γενικότερα εξαιτίας των διαρκών τεχνολογικών αλλαγών, η ζήτηση για ενέργεια έχει αυξηθεί σημαντικά, ενώ παράλληλα, οι ρύποι που προκαλούνται από την διαδικασία παραγωγής ενέργειας αυξάνονται διαρκώς, με αποτέλεσμα να εντείνονται οι περιβαλλοντικές πιέσεις.

Μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας, σε συνεργασία με διάφορες επιχειρήσεις και άλλους φορείς, προσπαθεί να προωθήσει υλικά και πρακτικές, που είναι φιλικά προς το περιβάλλον για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας.

Στα πλαίσια αυτά, διάφορα νανοδομημένα υλικά έχουν προταθεί για ενσωμάτωση στα ηλεκτροχημικά συστήματα, έτσι ώστε να γίνει μετάβαση σε μια περισσότερη βιώσιμη κοινωνία. Η εμφάνιση νανοδομημένων υλικών έχει οδηγήσει σε εξαιρετική απόδοση των συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας κατά την τελευταία δεκαετία. Η προέλευση των υψηλών επιδόσεων των νανοδομημένων υλικών προέρχεται κυρίως από τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους, όπως η μεγάλη ηλεκτρονική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα bulk υλικά, το μεγάλο πορώδες και η υψηλή ειδική επιφάνεια που διαθέτουν.

Αρκετά είναι τα παραδείγματα νανοδομημένων υλικών, που έχουν ήδη βρει εφαρμογή στην βιομηχανία. Για παράδειγμα, νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικό καθόδου σε μπαταρίες ιόντων Li, υπό την μορφή 3D διασυνδεδεμένου αγωγικού δικτύου, το οποίο ενισχύει την απόδοση σε κύκλους φόρτισης. Το γραφένιο επίσης έχει αξιολογηθεί σε πολλές μπαταρίες ιόντων Li και υπερπυκνωτές, ενώ οι έρευνες προς την περαιτέρω ανάπτυξη των υλικών αυτών και η αναζήτηση νέων εφαρμογών αυξάνονται διαρκώς.

Ωστόσο, η θεμελιώδης κατανόηση της χημείας της ενεργειακής μετατροπής και αποθήκευσης στα νανοδομημένα ενεργειακά υλικά δεν έχει ακόμη ωριμάσει. Από την άνθηση των νανοϋλικών και των υβριδίων τους, οι απόψεις σχετικά με τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό και το φαινόμενο μεταφοράς στο ενδιάμεσο στρώμα δίστανται μεταξύ των επιστημόνων, ή δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς. Η ασαφής κατανόηση μεταξύ δομής και απόδοσης περιορίζει τον περαιτέρω ορθολογικό σχεδιασμό λειτουργικών νανοδομημένων υλικών. Εάν η κατανόηση της

συγκεκριμένης διεργασίας γίνει σαφής, τότε η βελτίωση της απόδοσης μπορεί να βασιστεί περισσότερο στο σχεδιασμό στοχευμένων λειτουργικών υλικών, παρά στις τυχαίες δοκιμές.

Αν και τα νανοδομημένα υλικά παρουσιάζουν υψηλές επιδόσεις στην ηλεκτροχημική διεργασία, αυτά τα μοναδικά υλικά δεν είναι πάντοτε επιθυμητά. Για παράδειγμα, η χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα των νανοδομημένων υλικών οδηγεί σε χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας, που δεν είναι επιθυμητή στις προηγμένες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Τα προαναφερθέντα σημεία, αποτελούν μεγάλες προκλήσεις για τα νανοϋλικά και πρέπει να διερευνηθούν τόσο από την ακαδημαϊκή όσο και από τη βιομηχανική κοινότητα. Αναμένουμε σημαντική πρόοδο στον τομέα της μετατροπής και αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας. Αυτή η πρόοδος θα είναι αποτέλεσμα της ολοκληρωμένης βελτίωσης των νανοδομημένων ενεργειακών υλικών στις συσκευές μέσα στα επόμενα χρόνια.

Βιβλιογραφία

1. E. Santos, W.Schmickler, Recent Advances in Theoretical Aspects of Electrocatalysis, Theory and Experiment in Electrocatalysis Modern Aspects of Electro-chemistry, 50, 25-88, 2010.
2. Jordanov S.H.,P. Paunović, O. Popovski,A. Dimitrov,D.Slavkov, Electrocatalysts in the Last 30 Years – From Precious Metals to Cheaper but Sophisticated Complex Systems, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, 23, 2, 101-112, 2004.
3. A.S.Bandarenka, M.T.M.Koper, Structural and electronic effects in heterogeneous electrocatalysis: Toward a rational design of electrocatalysts, Journal of Catalysis, 308, 11-24. 2013.
4. A.Wieckowski, M. Neurock, Contrast and Synergy between Electrocatalysis and Heterogeneous Catalysis, Advances in Physical Chemistry, 2011.
5. B.C.Steele, A.Heinzel, Materials for fuel-cell technologies.Nature 414, 345–352, 2001.
6. C. Wang, M. Chi,D. Li,D.Strmcnik,D. van der Vliet,G. Wang, Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces. J Am Chem Soc133, 14396–403, 2011.
7. S. Wang, G. Yang, S. Yang,Pt-frame@Ni quasi core–shell concave octahedral PtNi₃ bimetallic nanocrystals for electrocatalytic methanol oxidation and hydrogen evolution. J Phys Chem C 119, 27938–45, 2015.
8. S. Deka,K.Miszta,D.Dorfs,A. Genovese,G.Bertoni,L. Manna,Octapod-shaped colloidal nanocrystals of cadmium chalcogenides via “one-pot” cation exchange and seeded growth. Nano Lett 10, 3770–6, 2010.
9. B.Y.Xia,H.B. Wu,Y. Yan,X.W. Lou,X. Wang, Ultrathin and ultralong single-crystal platinum nanowire assemblies with highly stable electrocatalytic activity. J Am Chem Soc 135, 9480–5, 2013.
10. C.Tan,X. Cao,X.J. Wu,Q. He,J. Yang,X. Zhang,Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. Chem Rev 117, 6225–331, 2017.
11. A. F.Ghoniem, Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies, Prog. Energy Combust.Sci. 37, 15-51, 2011.
12. D.R.Feldman, W.D. Collins, P.J. Gero, M.S. Torn, E.J. Mlawer, T.R. Shippert, Observational determination of surface radiative forcing by CO₂ from 2000 to 2010, Nature 519, 339-349, 2015.
13. REN21; Renewables 2016: Global Status Report; REN21 Secretariat: Paris, 2016.
14. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, in T.J. Kemp (ed.), Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood: Chichester, 229 – 250, 1985.

-
15. R. Masel, *Chemical Kinetics and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
 16. J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.
 17. J.A. Cusumano, Role of catalysis in achieving environmentally sustainable growth in the 21st century, *Applied Catalysis A: General*, 113, 181-192, 1994.
 18. G.A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, Wiley, New York, 1994.
 19. A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (ed.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, CRC Press: Boca Raton, 2003.
 20. N.R. Shiju, V.V. Gulians, Recent developments in catalysis using nanostructured materials, *Appl. Catal., A*, 356, 1-17, 2009.
 21. A. Katsaouni, S. Brosda, C.G. Vayenas, in A. Bard, M. Stratmann, D.D. Macdonald, P. Schmuki (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 23-86, 2007.
 22. J.O.M. Bockris, Z.S. Minevski, Electrocatalysis: Past, Present and Future, *Electrochim. Acta*, 39, 1471-1479, 1994.
 23. A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (ed.), *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
 24. I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
 25. L.L. Lee, *Molecular thermodynamics of electrolyte solutions*. World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
 26. L.L. Lee, *Molecular thermodynamics of electrolyte solutions*. World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
 27. H.J. Gores, J. Barthel, Nonaqueous electrolyte solutions: new materials for devices and processes based on recent applied research, *Pure Appl Chem* 67, 919-930, 1995.
 28. D.A. Andersson, S.I. Simak, N.V. Skorodumova, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *PNAS* 103, 3518-3521, 2006.
 29. P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, Characterization of pTMCnLiPF6 solid polymer electrolytes, *Solid State Ionics* 193, 39-42, 2011.
 30. S. Wang, R. Bianco, J.T. Hynes, Dissociation of nitric acid at an aqueous surface: large amplitude motions in the contact ion pair to solvent-separated ion pair conversion, *Phys Chem Chem Phys* 12, 8241-8249, 2010.
 31. U.P.M. Ashik, W.M.A.W. Daud, Stabilization of Ni, Fe, and Co nanoparticles through modified method to obtain excellent catalytic performance: preparation, characterization, and catalytic activity for methane decomposition, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61, 247-260, 2016.
 32. K. Philippot, P. Serp, Concepts in nanocatalysis, in: *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1-54, 2013.

-
33. J.A. Farmer, C.T. Campbell, Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding, *Science* 329, 933–936, 2010.
34. J. Xiao, Q. Kuang, S. Yang, F. Xiao, S. Wang, L. Guo, Surface structure dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ anchored on graphene sheets toward oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.* 3, 2013.
35. Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS Nano* 4, 1790–1798, 2010.
36. Επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στη λειτουργία και στην απόδοση κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, Μιχαλάκη Μαλαματή & Φυτιλή Μαρία-Ελένη, 2006
37. X. Xu, D. Zhou, X. Qin, K. Lin, F. Kang, B. Li, T. Rojo, M. Armand and G. Wang, A room-temperature sodium–sulfur battery with high capacity and stable cycling performance, *Nature Communications* 9, 3870, 2018.
38. Y. Ren, G. H. Chia, Z. Gao, Metal–organic frameworks in fuel cell technologies, *Nano Today* 8, 577–597, 2013.
39. M. Cassir, D. Jones, A. Ringuedé, V. Lair, Electrochemical devices for energy: fuel cells and electrolytic cells. *Handbook of Membrane Reactors*, 553–606, 2013.
40. K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104, 4535–4585, 2004.
41. C. Julien, A. Mauger, A. Vijn and K. Zaghib, *Lithium Batteries*, Springer, 1–27, 2016.
42. J. Liu, W.G. Zheng, Y. Zong, H. Zhang, Z. Liu, Electrochemical energy storage devices for wearable technology: a rationale for materials selection and cell design. *Chemical Society Reviews*, 47, 5919–5945, 2018.
43. Y. Fu, Q. Wei, G. Zhang, S. Sun, Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems, *Adv. Energy Mater.* 8, 1703058, 2018.
44. C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, Advanced materials for energy storage, *Adv. Mater.* 22, 28, 2010.
45. M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* 104, 10, 4245–4270, 2004.
46. P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7, 845–854, 2008.
47. A. Sumboja, C.Y. Foo, J. Yan, C. Yan, R.K. Gupta, P.S. Lee, Significant electrochemical stability of manganese dioxide/polyaniline coaxial nanowires by self-terminated double surfactant polymerization for pseudocapacitor electrode, *J. Mater. Chem.*, 22, 23921, 2012.
48. G. Xiong, C. Meng, R.G. Reifemberger, P.P. Irazoqui, T.S. Fisher, Graphitic Petal Electrodes for All-Solid-State Flexible Supercapacitors, *Adv. Energy Mater.* 4, 1300515, 2014.
49. I.M.G. Marx, A.C.A. Veloso, L.G. Dias, S. Casal, J.A. Perreira, A.M. Peres, Electrochemical Sensor-Based Devices for Assessing Bioactive Compounds in Olive Oils: A Brief Review, *Electronics* 7, 387, 2018.

-
50. M.S. Cosio, M. Scampicchio, S. Benedetti, *Electronic Noses and Tongues. Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, 219–247, 2012.
51. P.R. Unwin, in A. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 3-23, 2003.
52. Γεωργιάδη, Α. Α. Ηλεκτροχημική υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα σε κελλιά στερεών
53. A. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, John-Wiley & Sons, New York, 2001.
54. A. Katsaouni, S. Brosda, C.G. Vayenas, in A. Bard, M. Stratmann, D.D. Macdonald, P. Schmuki (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 23-86, 2007.
55. Χρήση Βιοαιθανόλης για Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας σε Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου, Τζωρτζακάκης Νικόλαος, 2000
- 56
. W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier BV, Amsterdam, 2008.
57. A. Bard, Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 7559-7567, 2010.
58. S. Chaturvedi, P.N. Dave, N.K. Shah, Applications of nano-catalyst in new era, *J. Saudi Chem. Soc.* 16, 307–325, 2012.
59. N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D.P. Pathak, R.K. Sharma, Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review, *RSC Adv.* 5, 53381–53403, 2015.
60. F. Tao, L. Nguyen, S. Zhang, Introduction: synthesis and catalysis on metal nanoparticles, in: *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chapter 1, 1–5, 2014.
61. S.B. Singh, P.K. Tandon, Catalysis: a brief review on nano-catalyst, *J. Energy Chem. Eng.* 2, 106–115, 2014.
62. U.P.M. Ashik, W.M.A.W. Daud, Stabilization of Ni, Fe, and Co nanoparticles through modified Stober method to obtain excellent catalytic performance: preparation, characterization, and catalytic activity for methane decomposition, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61, 247–260, 2016.
63. K. Philippot, P. Serp, Concepts in nanocatalysis, in: *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–54, 2013.
64. A.R. Tao, S. Habas, P. Yang, Shape control of colloidal metal nanocrystals, *Small* 4, 310–325, 2008.
65. U.P.M. Ashik, W.M.A. Wan Daud, J.-I. Hayashi, A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 76, 743–767, 2017.

-
66. U.P.M. Ashik, W.M.A. Wan Daud, J.-I. Hayashi, Governance of the porosity and of the methane decomposition activity sustainability of NiO/SiO₂ nanocatalysts by changing the synthesis parameters in the modified Stober method, *C. R. Chim.* 20, 896–909, 2017.
67. Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Graphene oxide as a surfactant and support for in-situ synthesis of Au–Pd nanoalloys with improved visible light photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C* 118, 5299–5308, 2014.
68. A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Methane decomposition on Ni–Cu alloyed Raney-type catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 4763–4772, 2009.
69. A.C. Lua, H.Y. Wang, Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133, 469–478, 2013.
70. N. Shah, D. Panjala, G.P. Huffman, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane, *Energy Fuel* 15, 1528–1534, 2001.
71. R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chem. Rev.* 112, 2373–2433, 2014.
72. Καταλυτική καύση του ελαφρών υδρογονανθράκων σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης, Ντουρλιας Ευάγγελος, 1998
73. G. Huizhang, C. Yuanzhi, C. Xiaozhen, W. Ruitao, Y. Guang-Hui, P. Dong-Liang, Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core–shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen, *Nanotechnology* 22, 195604, 2011.
74. R. Prasannachandran, T.V. Vineesh, A. Anil, B.M. Krishna, M.M. Shaijumon, Functionalized Phosphorene Quantum Dots as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Nano* 12, 11, 11511–11519, 2018.
75. Y. Zhong, B. Chang, Y. Shao, Y. Wu, X. Hao, A photo-responsive electrocatalyst: CdSe quantum dot sensitized WS₂ nanosheets for hydrogen evolution in neutral solution, *New J. Chem.* 42, 18021–18027, 2018.
76. S. Anantharaj, M.O. Valappil, K. Karthick, V.K. Pillai, S. Alwarappan, S. Kundu, Electrochemically chopped WS₂ quantum dots as an efficient and stable electrocatalyst for water reduction, *Catal. Sci. Technol.*, 9, 223, 2019.
77. Z. Jian, P. Liu, F. Li, P. He, X. Guo, M. Chen, Core-shell-structured CNT@RuO₂ composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable Li–O₂ batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53, 442–446, 2014.
78. S. Iqbal, S. Ahmad, Recent development in hybrid conducting polymers: synthesis, applications and future prospects, *J. Ind. Eng. Chem.* 60, 53–84, 2018.
79. A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S.V. Mentus, B. Johansson, N.V. Skorodumova, Functionalized graphene for sodium battery applications: the DFT insights, *Electrochim. Acta.* 250, 185–195, 2017.
80. X. Xie, K. Kretschmer, J. Zhang, B. Sun, D. Su, G. Wang, Sn@CNT nanopillars grown perpendicularly on carbon paper: a novel free-standing anode for sodium ion batteries, *Nano Energy* 13, 208–217, 2015.

-
81. M. Hong, Y. Su, C. Zhou, L. Yao, J. Hu, Z. Yang, et al., Scalable synthesis of cFe₂O₃/CNT composite as high-performance anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 770 116–124, 2019.
82. T. Gu, B. Wei, High-performance all-solid-state asymmetric stretchable supercapacitors based on wrinkled MnO₂/CNT and Fe₂O₃/CNT macrofilms, *J. Mater. Chem. A* 4, 12289–12295, 2016.
83. J. Yu, W. Lu, S. Pei, K. Gong, L. Wang, L. Meng, et al., Omnidirectionally stretchable high-performance supercapacitor based on isotropic buckled carbon nanotube films, *ACS Nano*. 10, 5204–5211, 2016.
84. J. Yan, M.J. Uddin, T.J. Dickens, O.I. Okoli, Carbon nanotubes (CNTs) enrich the solar cells, *Sol. Energy* 96, 239–252, 2013.
85. H. Wang, L.F. Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, D. Hailiang, Mn₃O₄-Graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 13, 13978–13980, 2010.
86. R. Liu, J. Chen, Z. Li, Q. Ding, X. An, Y. Pan, Z. Zheng, M. Yang, D. Fu, Preparation of LiFePO₄/C Cathode Materials via a Green Synthesis Route for Lithium-Ion Battery Applications, *Materials* 11, 2251, 3-13, 2018.
87. S.Y. Zuo, Z.G. Wu, S. K. Li, D. Yan, Y.H. Liu, F.Y. Wang, High rate performance SnO₂ based three-dimensional graphene composite electrode for lithium-ion battery applications, *RSC Adv.* 7, 18054–18059, 2017.
88. S. Casaluci, M. Gemmi, V. Pellegrini, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, Graphene- based large area dye-sensitized solar cell modules, *Nanoscale* 8, 5368–5378, 2016.
89. X. Cui, J. Xiao, Y. Wu, P. Du, R. Si, H. Yang, A graphene composite material with single cobalt active sites: a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 55, 6708–6712, 2016.
90. C.P. Lee, K.Y. Lai, C.A. Lin, C.T. Li, K.C. Ho, C.I. Wu, A paper-based electrode using a graphene dot/PEDOT:PSS composite for flexible solar cells, *Nano Energy* 36, 260–267, 2017.
91. F. Barzegar, A. Bello, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, X. Xia, Asymmetric supercapacitor based on activated expanded graphite and pinecone tree activated carbon with excellent stability, *Appl. Energy* 207, 417–426, 2017.
92. J.S. Lee, W. Kim, J. Jang, A. Manthiram, Sulfur-embedded activated multichannel carbon nanofiber composites for long-life, high-rate lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.* 7, 2017.
93. R. Zhang, F. Mizuno, C. Ling, Fullerenes: non-transition metal clusters as rechargeable magnesium battery cathodes, *Chem. Commun.* 51, 1108–1111, 2015.
94. S.H. Noh, C. Kwon, J. Hwang, T. Ohsaka, B.J. Kim, T.Y. Kim, et al., Self-assembled nitrogen-doped fullerenes and their catalysis for fuel cell and rechargeable metal-air battery applications, *Nanoscale* 9, 7373–7379, 2017. 97
95. J. Friedl, M.A. Lebedeva, K. Porfyrakis, U. Stimming, T.W. Chamberlain, All fullerene-based cells for nonaqueous redox flow batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 401–405, 2018.

-
96. G. Wang, J. Peng, L. Zhang, J. Zhang, B. Dai, M. Zhu, et al., Two-dimensional SnS₂@PANI nanoplates with high capacity and excellent stability for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 3, 3659–3666, 2015.
97. N. Parveen, M.O. Ansari, T.H. Han, M.H. Cho, Simple and rapid synthesis of ternary polyaniline/titanium oxide/graphene by simultaneous TiO₂ generation and aniline oxidation as hybrid materials for supercapacitor applications, *J. Solid State Electrochem.* 21, 57–68, 2017.
98. Q. Wang, J. Yan, Z. Fan, T. Wei, M. Zhang, X. Jing, Mesoporous polyaniline film on ultra-thin graphene sheets for high performance supercapacitors, *J. Power Sources* 247, 197–203, 2014.
99. H. Fan, N. Zhao, H. Wang, J. Xu, F. Pan, 3D conductive network-based freestanding PANI-RGO-MWNTs hybrid film for high-performance flexible supercapacitor, *J. Mater. Chem. A.* 2, 12340–12347, 2014.
100. Q. Lu, J. Liu, X. Wang, B. Lu, M. Chen, M. Liu, Construction and characterizations of hollow carbon microsphere@polypyrrole composite for the high performance supercapacitor, *J. Energy Storage* 18, 62–71, 2018.
101. H.H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, EPFL Press, Lausanne, 2004.
102. Μ. Προδρομίδης, Κατασκευή ενός νέου ανάλυτου έγχυσης σε ροή (fia) και χρήση αμπερομετρικών βιοαισθητήρων: μελέτη και νέες εφαρμογές ενζυμικών αντιδράσεων (Doctoral dissertation, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Χημείας. Τομέας Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας). 1997
103. Παρασκευή και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των οξειδίων του δημητριακού βαρίου για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων θερμοκρασιακών λειτουργίας, Φυτιλή Μαρία- Ελένη, 2008
104. P.A. Christensen and, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Chapman & Hall, London, 1994.
105. R.G. Compton, P.R. Unwin, Channel and Tubular Electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 205, 1-20, 1986.
106. A. Lasia, in B. E. Conway, J. Bockris, R.E. White (ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum: New York, 143-248, 1999.
107. W.A. Goddard III, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, G.J. Iafrate (ed.), *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*, CRC Press: Boca Raton, 2003.
108. A. Chen, P. Holt-Hindle, Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 110, 3767-3804, 2010.
109. R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, AEM*, Springer Science+Business Media, New York, 2005.
110. T. Osaka, H. Iida, S. Tominaka, T. Hachisu, *New Trends in Nanoparticles: Syntheses and Their Applications to Fuel Cells, Health Care, and Magnetic Storage*, *Israel Journal of Chemistry*, 48, 333-347, 2008.

-
111. A. Chen, P. Holt-Hindle, Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 110,3767-3804, 2010.
112. P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, New York,2010.
113. K.W. Kolasinski, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, JohnWiley & Sons, Chichester, 2008.
114. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben (ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, 1995.
115. V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalaj, Fundamentals of Powder Diffraction and StructuralCharacterization of Materials, Springer, New York, 2003.
116. Skoog D.; Holler F.J. Nieman T.A. Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκης, Πέμπτη έκδοση, 2005
117. J.B Condon, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, Elsevier, Amsterdam, 2006.
118. N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today* 18, 252-264, 2015.
119. N.Mahmood,T.Y. Tang, Y.L Hou, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: progress, challenge and perspective, *Adv. Energy Mater.*6, 1600374, 2016.
120. A. Vijayakumar, R. Rajagopalan, A.S. Sushamakumariamamma, J. Joseph, A.Ajay, S.V. Nair, M.S.D. Krishna, A. Balakrishnan, *J. Energy Chem.* 24, 337-345, 2015.
121. B.Y.Guan,L. Yu, J. Li, X.W. Lou, A universal cooperative assembly-directed method for coating of mesoporous TiO₂ nanoshells with enhanced lithium storage properties,*Sci. Adv.* 2, 1501554, 2016.
122. D.Bresser, S.Passerini, B.Scrosati, Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes,*Energy Environ. Sci.* 9, 3348–3367,2016.
123. N.Bensalah, F.Z. Kamand, M.Zaghrou, H.D. Dawoud, T.Al Tahtamouni, Silicon nanofilms as anode materials for flexible lithium ion batteries,*Thin Solid Films*, 690,137516,2019.
124. Y. Lu, L. Yu, X.W. Lou, Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 4(5), 972–996,2018.
125. K.Rui, Z.Y. Wen, Y. Lu, J. Jin,Shen,One-step solvothermal synthesis of nanostructured manganese fluoride as an anode for rechargeable lithium-ion batteries and insights into the conversion mechanism. *Adv. Energy Mater.*5, 1401716, 2015.
126. D.Y.Park, Y.K. Sun,S.T. Myung, Carbothermal synthesis of molybdenum(IV) oxide as a high rate anode for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* 280, 1–4, 2015.
127. R. Wang, X. Ren*, Z. Yan, and W. E. I. Sha, L. J. Jiang, and G. C. Shan*, 2019. Graphene based functional devices: A short review, *Front. Phys.* 14(1):13603.
128. F. Ran, Y.L. Yang, L. Zhao, X.Q. Niu, D.J. Zhang, L.B. Kong, Y.C. Luo, L. Kang, Preparation of nano-PANI@MnO₂ by surface initiated polymerization method using as a

-
- nano-tubular electrode material: The amount effect of aniline on the microstructure and electrochemical performance, *J. Energy Chem.* 24, 388-393, 2015.
129. C. Zhang, D. Tang, X. Hu, X. Liu, T. Zhang, H. Zhou, RuO₂-coated vertical graphene hybrid electrodes for high-performance solid-state supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 2, 8-13, 2016.
130. Y.N. Xu, L.Z. Ding, T.S. Zhong, X. Han, L.F. Jiao, H.T. Yuan, Y.J. Wang, Novel application of LiCoO₂ as a high-performance candidate material for supercapacitor, *J. Energy Chem.* 24, 193-198, 2015.
131. Q. Wang, J. Yan, Z. Dong, L. Qu, Z. Fan, Densely stacked bubble-pillared graphene blocks for high volumetric performance supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 1, 42-50, 2015.
132. X. Zhou, H. Li, J. Yang, Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes, *J. Energy Chem.* 25, 35-40, 2016.
133. X. Zang, Z. Dai, J. Yang, Y. Zhang, W. Huang, X. Dong, Template-assisted synthesis of nickel sulfide nanowires: Tuning the compositions for supercapacitors with improved electrochemical stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 24645–24651, 2016.
134. J.S. Chen, C. Guan, Y. Gui, D.J. Blackwood, Rational design of self-supported Ni₃S₂ nanosheets array for advanced asymmetric supercapacitor with a superior energy density. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 496–504, 2016.