



**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**  
**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΗΣ**  
**ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**  
**«ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟ-ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ»**

**ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ**  
**ΚΑΛΟΥΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΟΝΟΜΑ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ**  
**ΚΟΝΣΟΛΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2024**

# Περιεχόμενα

Περίληψη .....	4
Abstract .....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	6
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ΚΑΙ ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	10
1.1 Βασικές αρχές της ηλεκτρολυτικής διάσπασης.....	11
1.1.1 Θερμοδυναμικές παράμετροι ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού. ....	12
1.2 Περιγραφή της τεχνολογίας της ηλεκτρολυτικής διάσπασης.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΚΛΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (HER) .....	16
2.1 Μηχανισμός αντίδρασης HER.....	17
2.2 Διάγραμμα Ηφαιστείου .....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ HER. ....	18
3.1 Υπερδυναμικό.....	19
3.2 Κλίση Tafel.....	20
3.3 Φασματοσκοπία ηλεκτρικής εμπίδησης (EIS).....	22
3.4 Σταθερότητα Καταλύτη .....	22
3.5 Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα .....	23
3.6 Ρυθμός Αναστροφής (TOF).....	23
3.7 Ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA) .....	23
3.8 Ενέργεια δεσμού υδρογόνου (HBE).....	24
3.9 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) για την αντίδραση HER.....	25
3.9.1 Τυπικός υπολογισμός της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας. ....	25
3.9.2 Θεωρία d-Band.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	26
4.1 Καταλύτες με βάση το Λευκόχρυσο (Pt) .....	27
4.2 Καταλύτες με βάση το Παλλάδιο (Pd) .....	31
4.3 Καταλύτες με βάση το Ρόδιο (Rh) .....	33
4.4 Καταλύτες με βάση το Ιρίδιο (Ir) .....	35
4.5 Καταλύτες με βάση το Ρουθήνιο (Ru).....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΗ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ .....	41

5.1 Καταλύτες με βάση το Σίδηρο (Fe) .....	42
5.1.1 Καταλύτες υδροξειδίων/οξυυδροξειδίων/LDHs/Οξειδίων με βάση το Σίδηρο .....	42
5.1.2 Καταλύτες φωσφορικών/φωσφιδίων με βάση το Σίδηρο .....	44
5.1.3 Καταλύτες σουλφιδίων/σεληνιδίων με βάση το Σίδηρο .....	45
5.1.4 Άλλοι καταλύτες με βάση το Σίδηρο .....	46
5.2 Καταλύτες με βάση το Νικέλιο (Ni).....	47
5.2.1 Καταλύτες οξειδίων/υδροξειδίων με βάση το Νικέλιο .....	48
5.2.2 Καταλύτες χαλκονιδίων με βάση το Νικέλιο .....	49
5.2.3 Καταλύτες φωσφιδίων με βάση το Νικέλιο .....	49
5.2.4 Καταλύτες νιτριδίων με βάση το Νικέλιο .....	50
5.3 Καταλύτες με βάση το Κοβάλτιο (Co) .....	51
5.3.1 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Κοβάλτιο .....	52
5.3.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Κοβάλτιο .....	52
5.3.3 Καταλύτες φωσφιδίων με βάση το Κοβάλτιο .....	53
5.3.4 Καταλύτες σεληνιδίων με βάση το Κοβάλτιο .....	54
5.4 Καταλύτες με βάση το Μολυβδαίνιο (Mo) .....	55
5.4.1 Καταλύτες κραμάτων με βάση το Μολυβδαίνιο .....	56
5.4.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Μολυβδαίνιο .....	56
5.4.3 Καταλύτες φωσφιδίων/φωσφορικών με βάση το Μολυβδαίνιο .....	57
5.4.4 Καταλύτες καρβιδίων με βάση το Μολυβδαίνιο .....	57
5.4.5 Καταλύτες βοριδίων με βάση το Μολυβδαίνιο.....	58
5.4.6 Καταλύτες νιτριδίων με βάση το Μολυβδαίνιο .....	58
5.4.7 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Μολυβδαίνιο .....	59
5.5 Καταλύτες με βάση το Μαγγάνιο (Mn).....	60
5.5.1 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Μαγγάνιο .....	61
5.5.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Μαγγάνιο.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ.....	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	66

## Περίληψη

Το υδρογόνο ως καύσιμο θεωρείται μια από τις καθαρότερες μορφές ανανεώσιμης ενέργειας και μια εναλλακτική λύση των ρυπογόνων ορυκτών καυσίμων για τον μελλοντικό ενεργειακό εφοδιασμό. Ωστόσο, η βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την μετάβαση αυτή. Η ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) σε κυψέλες ηλεκτρόλυσης αποτελεί το ζωτικό βήμα της διάσπασης του νερού για την παραγωγή  $H_2$  και έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες. Στην παρούσα εργασία αρχικά συνοψίζονται οι βασικές αρχές της ηλεκτρόλυσης του νερού και της αντίδρασης HER, καθώς και οι σύγχρονες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές μονάδες. Στη συνέχεια αναλύονται οι δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση ενός ηλεκτροκαταλύτη για την αντίδραση HER. Οι ηλεκτροκαταλύτες αποτελούν ίσως το σημαντικότερο κομμάτι για την ευρεία εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης του νερού και την παραγωγή υδρογόνου, για το λόγο αυτό γίνονται συνεχώς έρευνες αντίδρασης σκοπό την ανακάλυψη νέων υλικών, τα οποία είναι υψηλής απόδοσης και ταυτόχρονα χαμηλού κόστους. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο είναι αυτά που έχουν ως βάση τα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru). Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων αν και έχουν άριστες επιδόσεις, έχουν ως βασικό μειονέκτημα την σπανιότητα και το υψηλό κόστος. Στην εργασία αυτή αναφέρονται οι σύγχρονες τεχνολογίες που αναπτύσσονται με βάση αυτά τα μέταλλα, οι οποίες έχουν ως στόχο τη μείωση του κόστους και την υψηλή απόδοση. Εκτός των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα, μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει και τα υλικά που βασίζονται σε μη ευγενή μέταλλα. Μέταλλα όπως το Ni, Co, Mo, Fe και Mn έχουν αξιοσημείωτες επιδόσεις με κυριότερα πλεονεκτήματά τους την αφθονία και το χαμηλό τους κόστος. Στην εργασία περιγράφονται οι νέες τεχνολογίες αυτών των υλικών και οι επιδόσεις τους. Τέλος, παρουσιάζονται οι προοπτικές και οι προκλήσεις που θα πρέπει να ξεπεραστούν έτσι ώστε να γίνει βιώσιμη η παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

### Λέξεις Κλειδιά

Ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση έκλυσης υδρογόνου, κυψέλες ηλεκτρόλυσης, ηλεκτροκαταλύτες, ηλεκτρόλυση νερού, καταλύτες ευγενών μετάλλων, καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

## Abstract

Hydrogen as a fuel is considered to be as one of the cleanest forms of renewable energy and an alternative to polluting fossil fuels for future energy supply. However, a sustainable hydrogen generation is a prerequisite for this transition. The electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) in cells is the vital step of water electrolysis to produce  $H_2$  and has been the subject of extensive study in recent decades. In the present work, initially we summarize the basic principles of water electrolysis and HER, as well as the modern technologies used in industrial plants. Then, we mention the evaluation approaches of HER catalysts. Electrocatalysts are perhaps the most important part for the wide application of water electrolysis and hydrogen production. Research is constantly being done in order to discover new materials with high efficiency and low cost. Materials based on noble metals such as Pt, Pd, Ir, Rh, Ru are mainly used. Catalysts based on noble metals, although they have excellent performance, their main disadvantages are rarity and high cost. In this work we refer to modern technologies of electrocatalysts based on noble metals, which are targeting on lowering the cost and keeping the high performance at the same time. In addition to catalysts based on noble metals, materials

based on non-noble metals have also attracted great interest. Metals such as Ni, Co, Fe, Mo and Mn have remarkable performance, they are abundant and cheap. In this work we describe the new technologies of these materials and their performance over water electrolysis. Finally, the prospects and challenges that will have to be overcome in order to be the production of water sustainable, are featured.

### Keywords

Hydrogen evolution reaction (HER), electrocatalysts, water electrolysis, electrolytic cells, noble metal based catalysts, non-noble metal based catalysts

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 1.** Εναλλακτικοί δρόμοι παραγωγής υδρογόνου.

**Σχήμα 1.1.** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης νερού.

**Σχήμα 1.2.** Κελί ηλεκτρόλυσης νερού σε αλκαλικές συνθήκες.

**Σχήμα 1.3:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραγωγής υδρογόνου κατά την ηλεκτρόλυση σε πίεση 101,3 kPa.

**Σχήμα 1.4.** Σχέση μεταξύ πυκνότητας ρεύματος και δυναμικού στοιχείου για αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (30% wt KOH, 90 °C).

**Σχήμα 1.5.** Σχηματική παράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου νερού:

α) άνοδος, β) διάφραγμα, γ) κάθοδος, δ) έξοδος οξυγόνου, ε) ηλεκτρολυτικός κύκλος ανόδου, ζ) ανιόντα, η) κατιόντα θ) ηλεκτρολυτικός κύκλος καθόδου, ι) έξοδος υδρογόνου

**Σχήμα 1.6.** (a) Ηλεκτρολύτης τύπου PEM. (b) Κελιά PEM. (c) Στοιχεία κελιών: 1-Διπολική πλάκα, 2-Συλλέκτης Ρεύματος ανόδου, 3-MEA, 4-Συλλέκτης ρεύματος καθόδου

**Σχήμα 1.7.** Διάγραμμα ροής της διεργασίας ηλεκτρόλυσης για παραγωγή υδρογόνου.

**Σχήμα 2.1.** (A) Συσχέτιση μεταξύ της λογαριθμικής τιμής  $j_0$  και της ενέργειας  $\Delta G_{H_{ad}}$  σύμφωνα με το μοντέλο προσρόφησης Langmuir. (B) Συσχέτιση των τιμών  $j_0$  και  $\Delta G_{H_{ad}}$  για την αντίδραση HER στην επιφάνεια διάφορων μετάλλων, κραμάτων και μη μεταλλικών υλικών σε όξινο μέσο.

**Σχήμα 3.1** a) Σχηματική απεικόνιση του ρόλου του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. b) Χαρακτηρισμός της δραστηριότητας βάση της κλίσης Tafel, του υπερδυναμικού και πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής. c) Καμπύλες ρεύματος και δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο για τον χαρακτηρισμό της σταθερότητας. d) Απόδοση σύμφωνα με την Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα και το ρυθμό αναστροφής.

**Σχήμα 3.2** Καμπύλες πόλωσης της αντίδρασης HER για διάφορους καταλύτες στις οποίες φαίνεται η διόρθωση  $iR$  και το υπερδυναμικό ( $\eta$ ).

**Σχήμα 3.3.** Γραφικές παραστάσεις Tafel για διάφορους ηλεκτροκαταλύτες όπου φαίνονται οι κλίσεις Tafel και οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής.

**Σχήμα 3.4:** Η βέλτιστη ενέργεια σύνδεσης του υδρογόνου αντιστοιχεί στην κορυφή του ηφαιστειακής καμπύλης για θερμοουδέτερο δεσμό ( $\Delta G_H = 0 \text{ eV @ } \eta = 0 \text{ V.}$ ) Στο σχήμα φαίνεται επίσης η μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης από θερμοουδέτερη σε ασθενής, για το προσροφημένο υδρογόνο με την αύξηση του υπερδυναμικού ( $\Delta G_H > 0 \text{ eV @ } \eta = 0 \text{ V.}$ )

**Σχήμα 3.5:** (Α) Σχηματική απεικόνιση του επιπέδου ενέργειας υβριδισμού και επανευθυγράμμισης του σχηματισμού του χημικού δεσμού μεταξύ προσροφητικού άλατος και της μεταλλικής επιφάνειας του μετάλλου μετάπτωσης. (Β) Απεικόνιση ισορροπίας DOS για το μοριακό υδρογόνο, σημείο σέλας, προϊόν μετά της διάσπαση του δεσμού.

**Σχήμα 4.1:** Βασικές προκλήσεις των καταλυτών με βάση το Pt.

**Σχήμα 5.1:** Υδρόλυση του νερού από καταλύτες με βάση το Σίδηρο.

**Σχήμα 5.2:** Πλεονεκτήματα και ιδιότητες των καταλυτών με βάση το Νικέλιο κατά την υδρόλυση του νερού.

**Σχήμα 5.3:** Καταλύτες με βάση το Κοβάλτιο για τη συνολική διάσπαση του νερού.

**Σχήμα 5.4:** Σχηματική περιγραφή των υλικών με βάση το Mo.

**Σχήμα 6:** Αρχές σχεδιασμού των ηλεκτροκαταλυτών HER μέσω διεπιστημονικών προσεγγίσεων.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 1.** Ζήτηση υδρογόνου στις Η.Π.Α. εκτός από διυλιστήρια.

**Πίνακας 2.** Πρώτες ύλες για την παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου.

**Πίνακας 4.1:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον λευκόχρυσο για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 4.2:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον παλλάδιο για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 4.3:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Rh για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 4.4:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Ir για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 4.5:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Ru για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 5.1:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Fe για τη διάσπαση του νερού.

**Πίνακας 5.2:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Ni για τη παραγωγή υδρογόνου.

**Πίνακας 5.3:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Co για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου.

**Πίνακας 5.4:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Mo για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου.

**Πίνακας 5.5:** Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Mn για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου.

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ΚΑΙ ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

**ADT:** Accelerated Durability Test  
**C<sub>dl</sub>:** Double Layer Capacitance  
**CFM:** Carbon Nanofiber Mat  
**C<sub>sp</sub>:** Specific Capacitance  
**CV:** Cyclic Voltammetry  
**DFT:** Density Functional Theory  
**ECSA:** Electrochemically Active Surface Area  
**EDX:** Energy Dispersive X-Ray  
**EIS:** Electrochemical Impedance Spectroscopy  
**FESEM:** Field Emission Scanning Electron Microscopy  
**GDY:** Graphdiyne  
**HBE:** Hydrogen Bonding Energy  
**HCP:** Hexagonal Close-Packed  
**HDN:** Hydrodenitrogenation  
**HDO:** Hydrodeoxygenation  
**HDS:** Hydrodesulfurization  
**HER:** Hydrogen Evolution Reaction  
**LDH:** Layered Double Hydroxide  
**LSV:** Linear Sweep Voltametry  
**MA:** Melamine  
**MEA:** Membrane Electrode Assemblies  
**NHE:** Normal Hydrogen Electrode  
**NPs:** NanoParticles  
**NRs:** NanoRings  
**NS:** Nanosphere  
**OER:** Oxygen Evolution Reaction  
**ORR:** Oxygen Reduction Reaction  
**PBA:** Prussian Blue Analogous  
**PBS:** Phosphate Buffered Saline  
**PEM:** Proton Exchange Membrane  
**PGM:** Platinum Group Metals  
**POM:** Polyoxometalate  
**R<sub>ad</sub>:** Adsorption Resistance  
**R<sub>ct</sub>:** Charge Transfer Resistance  
**RDS:** Rate-Determining Step  
**RGO:** Reduced Graphene Oxide  
**SEM:** Scanning Electron Microscope  
**TEM:** Transmission Electron Microscopy  
**TMDC:** Transition Metal Dichalcogenide Monolayers  
**TMN:** Transition Metal Nitrides

**TMS:** Transition Metal Sulfides  
**TMO:** Molybdenum Based Oxide  
**TOF:** Turnover Frequency  
**UOR:** Electro-Oxidation Reaction  
**XXPS:** X-Ray Photoelectron Spectroscopy  
**ZPE:** Zero Point Energy

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τον προηγούμενο αιώνα η βιομηχανική επανάσταση είχε ως αποτέλεσμα την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη. Η ανάπτυξη αυτή συνδέθηκε άμεσα με την ενέργεια η οποία καλύφθηκε από τα ορυκτά καύσιμα. Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες όμως, είχαν ως συνέπεια την εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων με συνέπεια την επιταχυνόμενη μείωση των αποθεμάτων αλλά και την επίσης επιταχυνόμενη αλλοίωση των κλιματολογικών συνθηκών του πλανήτη λόγω των εκπεμπόμενων ατμοσφαιρικών ρύπων με κυριότερο το διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για τους λόγους αυτούς τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια για απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.<sup>[1] [2] [3]</sup>

Το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας ενδεχομένως να αποτελεί το καταλληλότερο μέσο για την επίτευξη των παραπάνω στόχων. Σήμερα αναπτύσσονται ραγδαία τεχνολογίες οι οποίες θα επιτρέψουν τη χρήση του υδρογόνου ως εναλλακτικό καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρισμού, θέρμανσης και κίνησης των οχημάτων. Το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο απλό και άφθονο πάνω στη Γη, συναντάται σε πολλές ενώσεις όπως το νερό, τους υδρογονάνθρακες καθώς και σε πολλές άλλες οργανικές ενώσεις. Για να αποκτηθεί στη μοριακή του μορφή και να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο θα πρέπει πρώτα να διασπαστεί από τις ενώσεις που το περιέχουν. Έτσι λοιπόν το καθαρό υδρογόνο δεν περιέχει άνθρακα και συνεπώς κατά την καύση του δεν παράγονται οξείδια του άνθρακα. Η καθαρή καύση του υδρογόνου είναι το στοιχείο που έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και έχει δημιουργήσει σημαντικές ελπίδες για την μείωση των εκπομπών των ρύπων του φαινομένου του θερμοκηπίου.<sup>[2]</sup>

Η χρήση του υδρογόνου σήμερα είναι κυρίως χημική και όχι ενεργειακή. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία της χημείας και πετροχημείας για την παραγωγή αμμωνίας (50%), σε διάφορες διεργασίες του διυλιστηρίου όπως υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπονιτροποίηση, τον κορεσμό ολεφινών, διολεφινών, κυκλοολεφινών και αρωματικών, ισομερισμό και διάσπαση (37%). Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεθανόλης (8%) ενώ ένα μικρό ποσοστό καταλαμβάνουν διεργασίες όπως η υδρογόνωση ελαίων και λιπών, η αναγωγή μεταλλευμάτων για την παραγωγή μετάλλων καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρονικών υλικών. (Πίνακας 1)<sup>[2]</sup>



Πίνακας 1. Ζήτηση υδρογόνου στις Η.Π.Α. εκτός από διυλιστήρια. <sup>[2]</sup>

Αγορά	1994 x 10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>	2000 x 10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>
Χημική Βιομηχανία	2,32	3,63
Ηλεκτρονική	0,25	0,43
Βιομηχανία τροφίμων	0,11	0,14
Κατεργασία μετάλλων	0,09	0,11
Άλλες αγορές	0,37	0,48
Σύνολο	3,14	4,79

Όσον αφορά τη χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας, το ενδιαφέρον της έρευνας έχει επικεντρωθεί στις κυψέλες καυσίμου (fuel cells) τόσο για σταθερές εφαρμογές όσο και για τις κινητές. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρισμό με ηλεκτροχημική σύζευξη υδρογόνου και οξυγόνου χωρίς την παραγωγή ατμοσφαιρικών ρύπων, ενώ μπορούν να αποδώσουν ηλεκτρική ισχύ μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών θερμικών μηχανών.

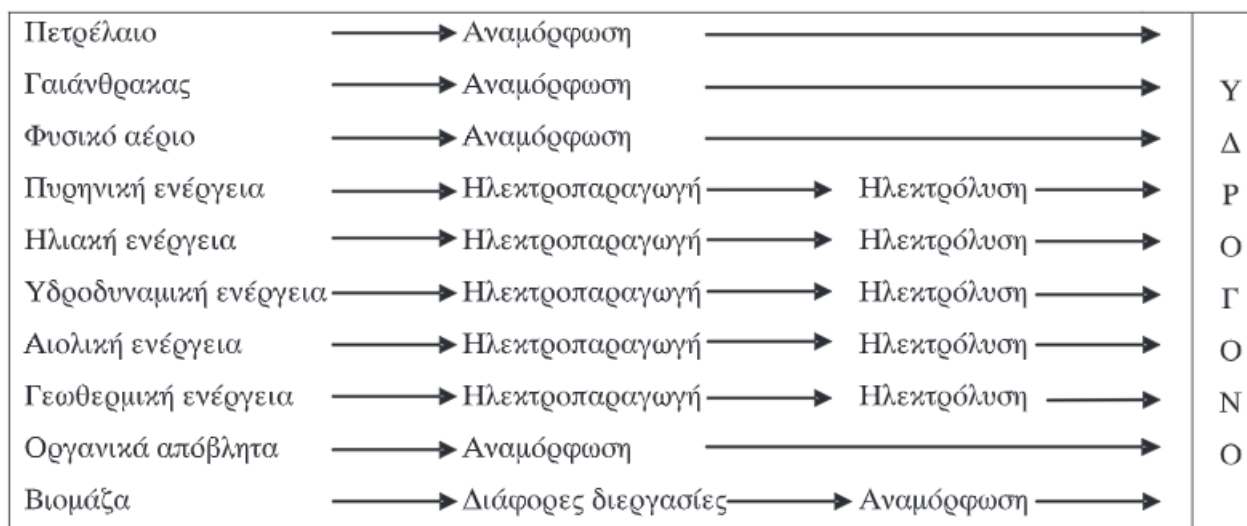
Αν και τα πλεονεκτήματα της χρήσης κυψελών καυσίμου είναι μεγάλα, προς το παρόν η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη. Αυτό οφείλεται στις προκλήσεις που παρουσιάζουν οι μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου καθώς αυτές απαιτούνται να είναι εύχρηστες, φθηνές και ασφαλείς. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή είναι μια διαδικασία αρκετά ακριβή καθώς για να ψυχθεί στους – 253 °C απαιτείται το 25-30% της ενέργειας του. Από την άλλη η αποθήκευσή του σε αέρια μορφή υπό πίεση έχει λιγότερο κόστος για αυτό και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται τεχνικές αποθήκευσης του υδρογόνου με τη μορφή υδριδίων όπως του μαγνησίου, νικελίου και κραμάτων αυτών, τα οποία όταν θερμανθούν απελευθερώνουν το υδρογόνο.

Σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής υδρογόνου προκύπτει από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, με το φυσικό αέριο να αποτελεί τη κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή του παγκοσμίως. Επίσης μπορεί να παραχθεί ως παραπροϊόν σε διάφορες διεργασίες διύλισης ή κατά την παραγωγή χημικών. (Πίνακας 2) <sup>[2]</sup>

Πίνακας 2. Πρώτες ύλες για την παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου <sup>[2]</sup>.

Πρώτη Ύλη	Παγκόσμια Παραγωγή (1998) (%)
Φυσικό Αέριο	48
Πετρέλαιο	30
Γαιάνθρακας	18
Ηλεκτρόλυση	4

Ένας άλλος τρόπος παραγωγής υδρογόνου είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση σήμερα συμβάλλει κατά ένα μικρό ποσοστό στη παγκόσμια παραγωγή του υδρογόνου, κάτι που προσδοκείται να αλλάξει μελλοντικά με τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η ισχύς που θα παράγεται από ηλιακή, αιολική ή γεωθερμική ενέργεια θα διοχετεύεται για διαδικασίες ηλεκτρόλυσης και παραγωγής υδρογόνου μειώνοντας έτσι το αποτύπωμα άνθρακα ακόμα περισσότερο σε σχέση με τη χρήση υδρογονανθράκων ως πρώτη ύλη. Τέλος διεργασίες με πρώτη ύλη τη βιομάζα, όπως η αεριοποίηση της βιομάζας μπορούν επίσης να δώσουν υδρογόνο χωρίς να επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα με επιπλέον εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. (Σχήμα 1) <sup>[2]</sup>



Σχήμα 1. Εναλλακτικοί δρόμοι παραγωγής υδρογόνου. <sup>[2]</sup>

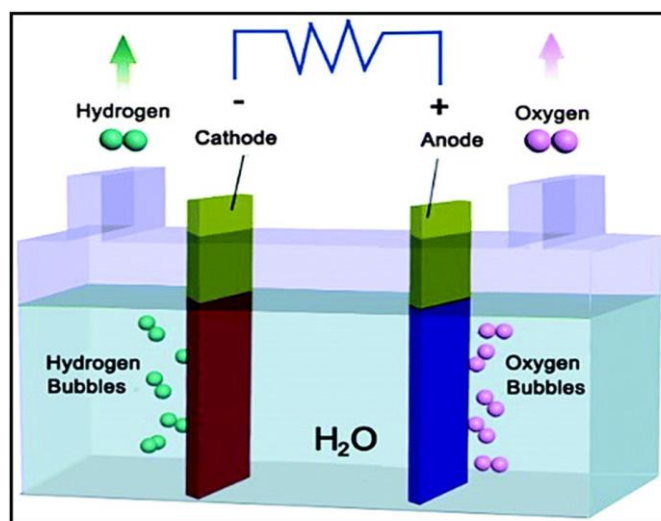
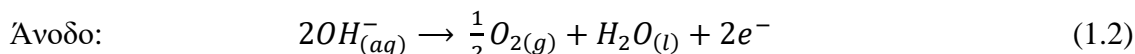
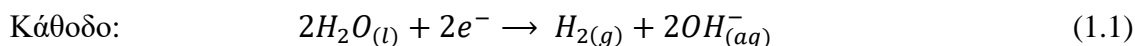
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η ηλεκτρόλυση του νερού με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για την παραγωγή των πράσινων αερίων  $H_2$  και  $O_2$ . Η ηλεκτρόλυση του αγώγιμου νερού χρησιμοποιείται για πάνω από 100 χρόνια. Μεγάλες μονάδες ξεκίνησαν τη λειτουργία τους μετά τον Β' Παγκόσμιο πόλεμο, με την παραγωγή τους να φτάνει τα 33000  $m^3/h$  υδρογόνου. Η απαίτηση για φθηνή ηλεκτρική ενέργεια συνήθως καλύπτεται από μεγάλους υδροηλεκτρικούς σταθμούς και πυρηνικά εργοστάσια. Στη βιομηχανία πολύ συχνά χρησιμοποιούνται μικρές μονάδες παραγωγής υδρογόνου (50 – 500  $m^3/h$ ), οι οποίες χαρακτηρίζονται για την απλή τους δομή αλλά και για το υψηλό κόστος παραγωγής. <sup>[2]</sup>

Η ραγδαία και συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για υδρογόνο τόσο για χρήση ως πρώτη ύλη, όσο και ως φορέα ενέργειας έχει στρέψει το ενδιαφέρον στην διεργασία της ηλεκτρόλυσης, καθώς αποτελεί μια σημαντική λύση στη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα. Η κατανάλωση αλλά και η παραγωγή του υδρογόνου με αυτή τη διεργασία δεν προκαλεί ατμοσφαιρική ρύπανση και δεν παράγει απόβλητα, καθιστώντας την απαραίτητη για την επίτευξη των στόχων που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή για ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα μέχρι το 2050 σύμφωνα με τη Συμφωνία για το Κλίμα που πάρθηκε στο Παρίσι. Επιπλέον ηλεκτρολύτες νερού μπορούν πλέον να ενσωματώνονται ευκολά σε φωτοβολταϊκά και παράκτια αιολικά πάρκα για επιτόπια παραγωγή και χρήση υδρογόνου. Επίσης το κόστος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από τις ανανεώσιμες πηγές γίνεται συνεχώς όλο και πιο συγκρίσιμο με αυτό που παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα. Γεγονός που κάνει το πράσινο  $H_2$  της ηλεκτρόλυσης όλο και πιο προσιτό σε σχέση με το 'γκρι'  $H_2$  που προκύπτει από τη συμβατική διεργασία της αναμόρφωσης. <sup>[1]</sup>

### 1.1 Βασικές αρχές της ηλεκτρολυτικής διάσπασης

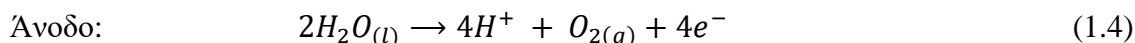
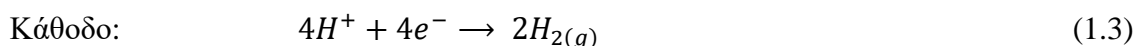
Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια ενδόθερμη αντίδραση, η οποία για να πραγματοποιηθεί απαιτεί ενέργεια  $\Delta G = 237.1 \text{ kJ/mol}^{-1}$  κάτω από συνθήκες συνθήκες ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ ). Η διάσπαση του νερού είναι μια απλή χημική αντίδραση:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Αποτελείται κυρίως από δύο ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα, ύστερα από εφαρμογή δυναμικού στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού κελιού (Σχήμα 1.1). Στην κάθοδο παράγεται το υδρογόνο, ενώ στην άνοδο το οξυγόνο σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις: <sup>[1]</sup>



Σχήμα 1.1. Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης νερού. <sup>[3]</sup>

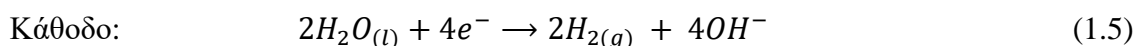
Λόγω της μικρής αγωγιμότητας του καθαρού νερού χρησιμοποιούνται διαλύματα όπως υδροξείδιο του νατρίου, του καλίου, χλωριούχο νατρίου, υδροχλωρικού οξέος κ.λπ. Ανάλογα με το pH του ηλεκτρολύτη οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου ακολουθούν διαφορετικούς δρόμους. Σε έναν όξινο ηλεκτρολύτη το νερό οξειδώνεται σε αέριο οξυγόνο σχηματίζοντας τα πρωτόνια στην άνοδο, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται στην κάθοδο έτσι ώστε να αναχθούν σε αέριο υδρογόνο.

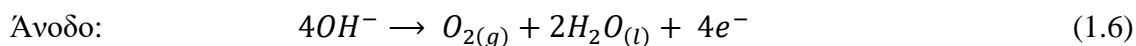
#### Όξινος ηλεκτρολύτης



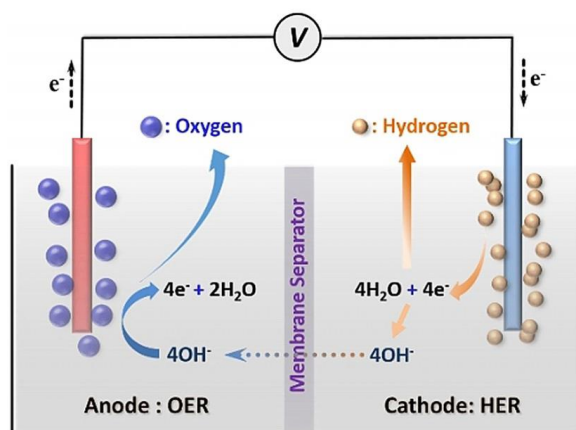
Σε έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη τα ανιόντα υδροξυλίου σχηματίζονται με αναγωγή του νερού στην κάθοδο δίνοντας το υδρογόνο. Στη συνέχεια τα υδροξυλία μεταφέρονται στην άνοδο για να οξειδωθούν σε οξυγόνο.

#### Αλκαλικός ηλεκτρολύτης





Ο διαχωρισμός του υδρογόνου και του οξυγόνου γίνεται συνήθως με μία μεμβράνη όπως φαίνεται και στην Σχήμα 1.2. <sup>[1]</sup>



Σχήμα 1.2. Κελί ηλεκτρόλυσης νερού σε αλκαλικές συνθήκες. <sup>[1]</sup>

#### 1.1.1 Θερμοδυναμικές παράμετροι ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού.

Η μεταβολή της ενθαλπίας της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -\eta FE + \eta FT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (1.7)$$

- H: ενθαλπία
- G: ελεύθερη ενέργεια Gibbs
- S: εντροπία
- T: απόλυτη θερμοκρασία
- η: αριθμός μεταφερόμενων ηλεκτρονίων
- F: Σταθερά Faraday (~ 96495 C/mol)

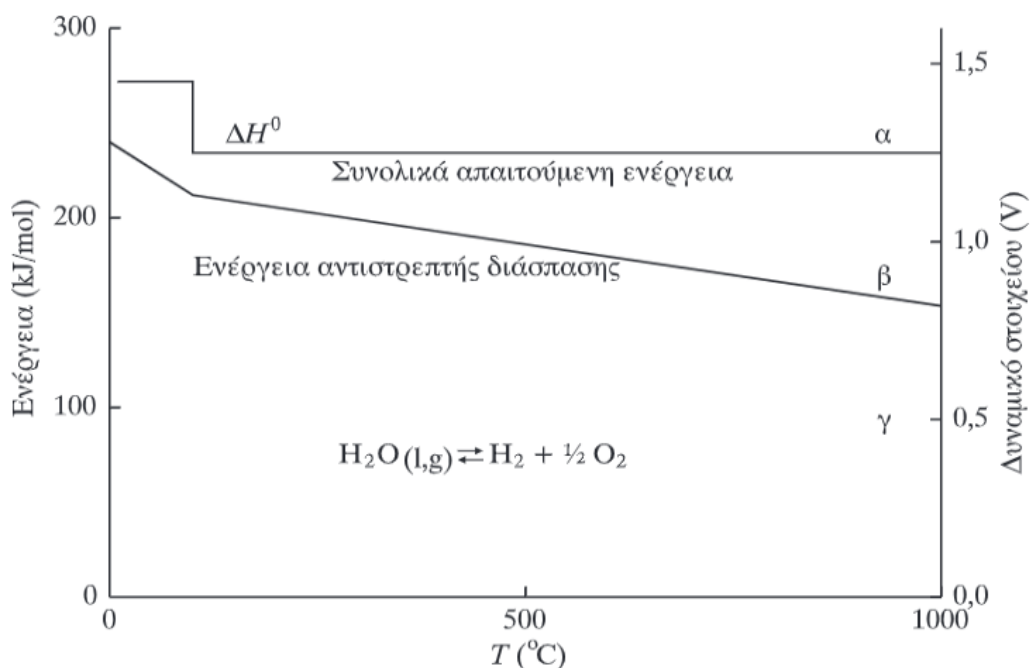
Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση της διάσπασης του νερού είναι ίσο με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και δίνεται από την εξίσωση:

$$W = \Delta G = F \cdot \eta \cdot E_i \quad (1.8)$$

Όπου  $E_i$  το ιδανικό ηλεκτροχημικό δυναμικό της διάσπασης του νερού. Ωστόσο το πραγματικό ηλεκτροχημικό δυναμικό είναι πάντα μεγαλύτερο της ιδανικής τιμής εξαιτίας της αντίστασης του ηλεκτρολύτη και των μη αντιστρεπτών διεργασιών στα ηλεκτρόδια. Σε ιδανικές συνθήκες λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται είναι  $W = \Delta G$  επαυξημένη με ένα ποσό θερμότητας  $Q = T\Delta S$ . Η θερμότητα αυτή αν διοχετευθεί με τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας, τότε το ιδανικό ηλεκτροχημικό δυναμικό της διάσπασης του νερού αυξάνεται κατά έναν παράγοντα  $\Delta E_\theta$  που αποτελεί το θερμικό δυναμικό και ισούται με:

$$\Delta E_\theta = \frac{T\Delta S}{n \cdot F} \quad (1.9)$$

Σε συνθήκες αναφοράς (101,3 kPa, 298 K) η τιμή που παίρνει το θερμικό δυναμικό είναι ίση με  $\Delta E_0 = 0,252 \text{ V}$ . Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η συσχέτιση που εμφανίζει η ενέργεια και το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, σε σταθερή πίεση 101,3 kPa. <sup>[2]</sup>



Σχήμα 1.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραγωγής υδρογόνου κατά την ηλεκτρόλυση σε πίεση 101,3 kPa. <sup>[2]</sup>

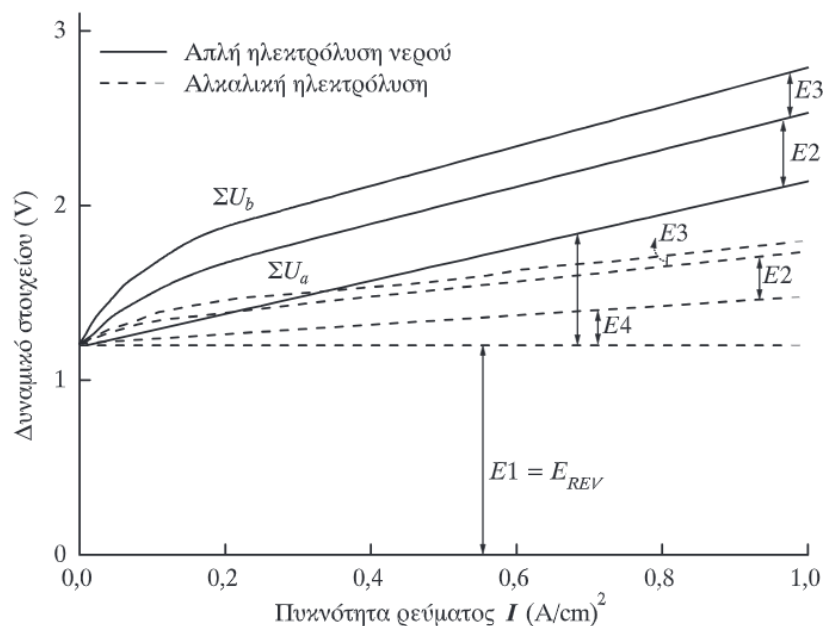
Στον άξονα του δυναμικού στην περιοχή  $\alpha$  έχουμε παραγωγή υδρογόνου με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας, στην περιοχή  $\beta$  παραγωγή υδρογόνου με απαίτηση θερμότητας, ενώ στην περιοχή  $\gamma$  η παραγωγή υδρογόνου είναι αδύνατη. Όσον αφορά τη πίεση, έχει παρατηρηθεί ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό της διάσπασης του νερού δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την αύξησή της.

Το δυναμικό του κελιού ( $U$ ) κάτω από πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι ίσο με το άθροισμα τεσσάρων δυναμικών. Εκτός από το ιδανικό ηλεκτροχημικό δυναμικό ( $E_i$ ), υπάρχει η καθοδική ( $E_k$ ) και ανοδική ( $E_a$ ) υπέρταση, η οποία παρουσιάζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – καταλύτη, καθώς και μια πτώση του δυναμικού ( $E_\eta$ ) που εμφανίζεται λόγω ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη.

$$U = E_i + E_a + E_k + E_\eta \quad (1.10)$$

Το υλικό των ηλεκτροδίων και η κατάσταση της επιφάνειάς τους, επηρεάζουν την ανοδική ( $E_a$ ) και καθοδική ( $E_k$ ) υπέρταση, ενώ η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, η πυκνότητα ρεύματος, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων καθώς και η διαπερατότητα των διαφραγμάτων του κελιού επηρεάζουν την πτώση δυναμικού ( $E_\eta$ ).

Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η επίδραση που έχει η πυκνότητα ρεύματος στο δυναμικό του κελιού ηλεκτρολυτικής διάσπασης σε ηλεκτρολύτη KOH, καθώς και σε απλή ηλεκτρόλυση.



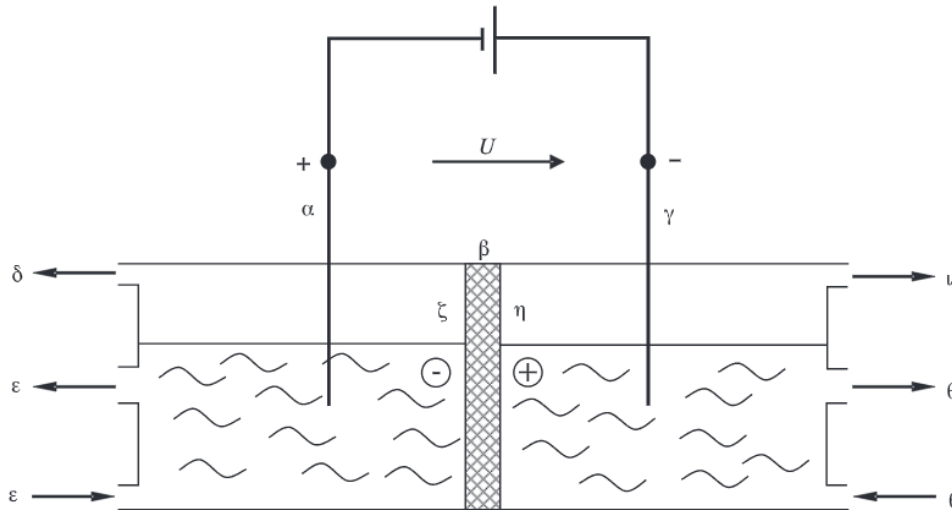
Σχήμα 1.4. Σχέση μεταξύ πυκνότητας ρεύματος και δυναμικού στοιχείου για αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (30% wt KOH, 90 °C).<sup>[2]</sup>

Τέλος, όσον αφορά την απόδοση της ηλεκτρόλυσης αυτή καθορίζεται από το ελάχιστο δυναμικό του κελιού σύμφωνα με την σχέση:<sup>[2]</sup>

$$\eta = \frac{E + \Delta E_{\theta}}{U} = \frac{E + \frac{T\Delta S}{nF}}{U} \quad (1.11)$$

## 1.2 Περιγραφή της τεχνολογίας της ηλεκτρολυτικής διάσπασης

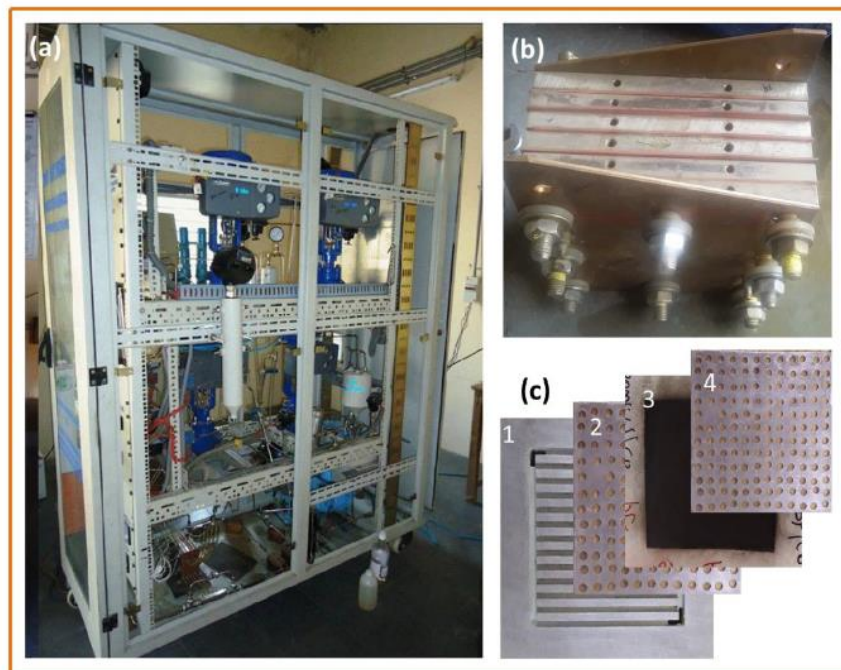
Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούν σήμερα οι βιομηχανικές μονάδες για την ηλεκτρόλυση στηρίζονται σε τρεις τύπους. Οι δύο εξ αυτών είναι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες και χρησιμοποιούν υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου ή νατρίου (KOH/NaOH), το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι μονάδες αυτές μπορεί να είναι μονοπολικές ή διπολικές. Μια μονοπολική μονάδα αποτελείται από ένα δοχείο στο οποίο περιέχεται ο ηλεκτρολύτης και δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα παράλληλα (Σχήμα 1.5). Μεταξύ της ανόδου και της καθόδου υπάρχει μια διαπερατή μεμβράνη που επιτρέπει την διέλευση των ιόντων, ενώ διαχωρίζει το υδρογόνο και το οξυγόνο που παράγονται. Η διπολική μονάδα αποτελείται από ηλεκτρολυτικά κελιά, τα οποία συνδέονται σε σειρά και παράγουν οξυγόνο στη μία πλευρά και υδρογόνο στην άλλη. Σε κάθε κελί υπάρχει μεμβράνη που διαχωρίζει τα ηλεκτρόδια.<sup>[2]</sup>



Σχήμα 1.5. Σχηματική παράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου νερού:

α) άνοδος, β) διάφραγμα, γ) κάθοδος, δ) έξοδος οξυγόνου, ε) ηλεκτρολυτικός κύκλος ανόδου, ζ) ανιόντα, η) κατιόντα θ) ηλεκτρολυτικός κύκλος καθόδου, ι) έξοδος υδρογόνου [2]

Ο τρίτος τύπος ηλεκτρόλυσης είναι ο ηλεκτρολύτης Μεμβράνης Εναλλαγής Πρωτονίων (PEM) (Σχήμα 1.6). Σε αυτές τις μονάδες ο ηλεκτρολύτης είναι μία στερεά μεμβράνη που εκτός από τον διαχωρισμό υδρογόνου και οξυγόνου, επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων  $H^+$  από την άνοδο στη κάθοδο όπου σχηματίζεται το υδρογόνο. Σήμερα η πλειοψηφία των μονάδων που λειτουργούν είναι διπολικού τύπου καθώς οι μονάδες τύπου PEM είναι μία νέα τεχνολογία η οποία βρίσκεται ακόμα υπό εξέλιξη.

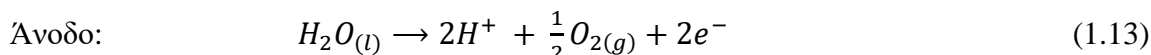
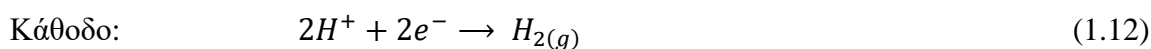


Σχήμα 1.6. (α) Ηλεκτρολύτης τύπου PEM. (β) Κελιά PEM. (γ) Στοιχεία κελιών: 1-Διπολική πλάκα, 2-Συλλέκτης Ρεύματος ανόδου, 3-MEA, 4-Συλλέκτης ρεύματος καθόδου [4]

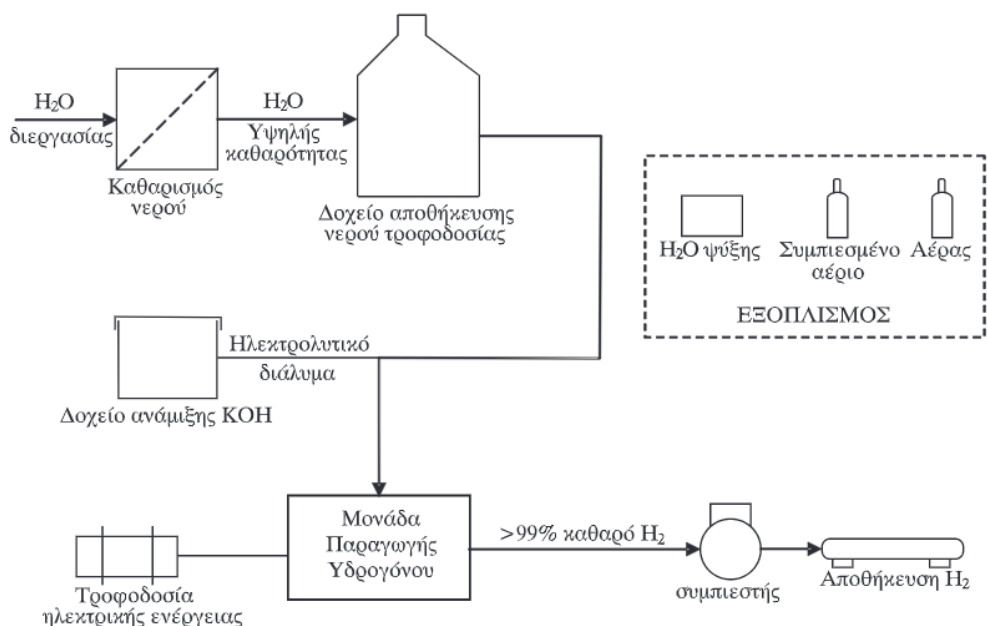


Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις ηλεκτρολυτικές μονάδες είναι οι ακόλουθες:<sup>[2] [4]</sup>

### Ηλεκτρολύτης τύπου PEM



Στην παρακάτω Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται η τυπική ροή των διεργασιών που ακολουθεί μια μονάδα ηλεκτρόλυσης. Για την ηλεκτρόλυση απαιτείται κατάλληλη ποιότητα νερού γι' αυτό και περιλαμβάνει ένα σύστημα καθαρισμού του νερού ή εξωτερικό απιονιστή ή και σύστημα αντίστροφης ώσμωσης. Το σύστημα παραγωγής υδρογόνου αποτελείται από σύστημα ξήρανσης του αερίου και απαγωγής της θερμότητας, συμπιεστή υδρογόνου και μονάδα αποθήκευσής του. Το ίδιο ισχύει και για το οξυγόνο που παράγεται. Σε ηλεκτρολυτικές μονάδες τύπου PEM δεν χρειάζεται ο ηλεκτρολύτης KOH, καθώς επίσης και κάποιες άλλες λεπτομέρειες που μπορούν να διαφέρουν από μονάδα σε μονάδα. Ωστόσο όλες οι μονάδες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση μετατροπής του νερού σε υδρογόνο που κυμαίνεται μεταξύ 80 – 95%. Όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση του συστήματος, είναι ο λόγος της μέγιστης θερμότητας καύσης του υδρογόνου που έχει παραχθεί, προς την ενέργεια που απαιτείται για την διεργασία της ηλεκτρόλυσης ανά μονάδα μάζας παραγόμενου υδρογόνου. Η ενεργειακή απόδοση συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 56 – 73% και εξαρτάται από την πίεση του παραγόμενου υδρογόνου.



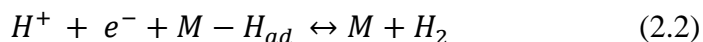
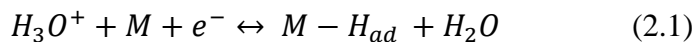
Σχήμα 1.7. Διάγραμμα ροής της διεργασίας ηλεκτρόλυσης για παραγωγή υδρογόνου. <sup>[2]</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΚΛΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (HER)

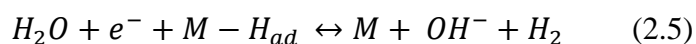
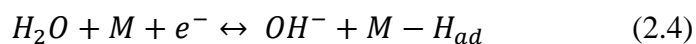


## 2.1 Μηχανισμός αντίδρασης HER

Όπως είδαμε και στο Κεφάλαιο 1 η ηλεκτρόλυση του νερού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέσο στο οποίο πραγματοποιείται. Έτσι και με τον μηχανισμό της αντίδρασης HER, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε ένα όξινο μέσο η αντίδραση μπορεί να ακολουθήσει τρία πιθανά βήματα: <sup>[5] [6]</sup>



Το βήμα 2.1 ονομάζεται βήμα Volmer και παράγεται προσροφημένο υδρογόνο ( $H_{ad}$ ) πάνω στην επιφάνεια του υλικού του ηλεκτροδίου (M). Στη συνέχεια ακολουθεί το βήμα Heyrovsky (2.2) ή το βήμα Tafel (2.3) όπου και στις δύο περιπτώσεις παράγεται  $H_2$ . Σε ένα αλκαλικό μέσο τα πιθανά βήματα της αντίδρασης HER είναι δύο. Το βήμα Volmer (2.4) και το βήμα Heyrovsky (2.5) όπως φαίνεται και στις παρακάτω εξισώσεις: <sup>[5] [6]</sup>

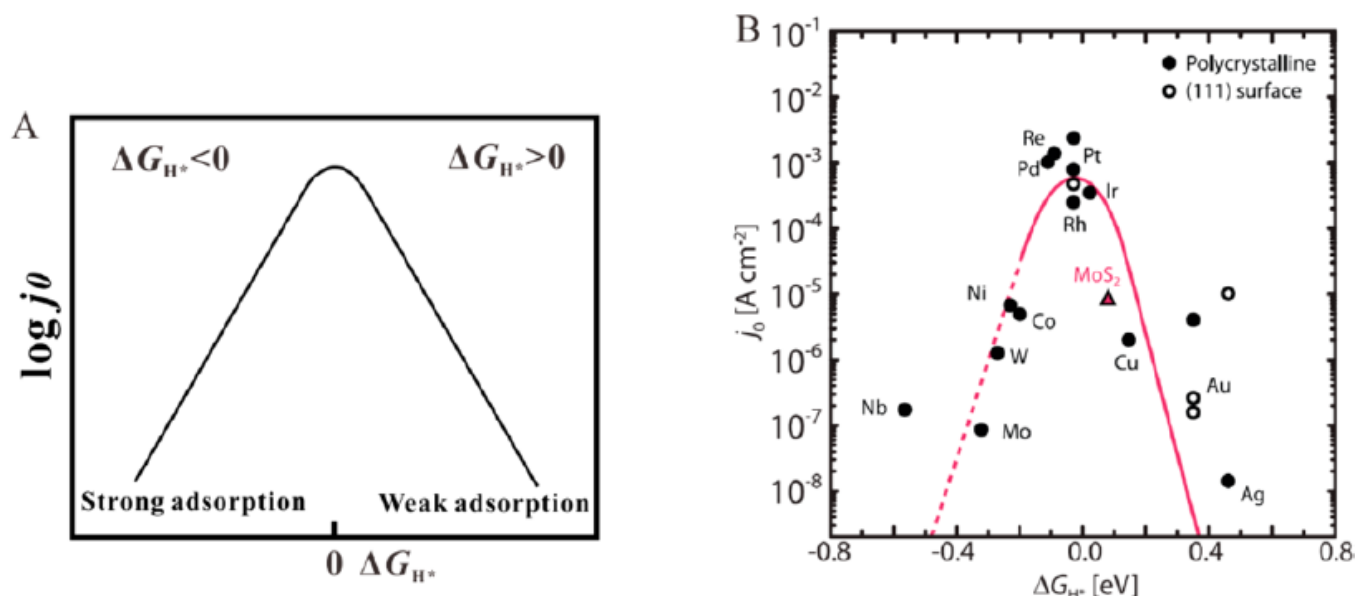


Η κλίση Tafel ( $b$ ), η οποία υποδεικνύει και τον μηχανισμό της αντίδρασης HER, δείχνει την απαραίτητη διαφορά δυναμικού για την αύξηση ή μείωση της πυκνότητας ρεύματος κατά 10 φορές. Στην περίπτωση που η αντίδραση Volmer ή αντίδραση εκφόρτισης είναι γρήγορη, τότε ο ρυθμός καθορίζεται από την αντίδραση εκρόφησης και η τιμή της κλίσης Tafel που παρατηρείται είναι ίση με  $b = 0.029 \text{ V dec}^{-1}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και δίνεται από τη σχέση  $b = \frac{2.3RT}{2F}$ . Αν η αντίδραση εκφόρτισης είναι γρήγορη και ο ρυθμός καθορίζεται από την αντίδραση εκρόφησης Heyrovsky, τότε παρατηρείται τιμή  $b = 0.039 \text{ V dec}^{-1}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και δίνεται από τη σχέση  $b = \frac{4.6RT}{3F}$ . Τέλος, στην περίπτωση όπου η αντίδραση εκφόρτισης είναι αργή, η τιμή της κλίσης είναι περίπου ίση με  $b = 0.116 \text{ V dec}^{-1}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και δίνεται από τη σχέση  $b = \frac{4.6RT}{F}$ . <sup>[6]</sup>

## 2.2 Διάγραμμα Ηφαιστείου

Σύμφωνα με την αρχή Sabatier η αλληλεπίδραση μεταξύ των καταλυτών και των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης θα πρέπει να είναι τέτοια, ούτως ώστε να μην είναι πολύ αδύναμη ή πολύ ισχυρή. Σε περίπτωση που έχουμε μία αδύναμη αλληλεπίδραση, πολύ λίγα ενδιάμεσα προϊόντα συνδέονται στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα η αντίδραση να επιβραδύνεται. Από την άλλη μια ισχυρή αλληλεπίδραση έχει ως αποτέλεσμα την προσκόλληση των ενδιάμεσων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, μπλοκάροντας τις ενεργές περιοχές με συνέπεια τον τερματισμό της αντίδρασης. Η προσρόφηση του υδρογόνου ( $H_{ad}$ ) καθώς και η εκρόφηση του  $H_2$  μπορούν να εκτιμηθούν μετρώντας την ενέργεια  $\Delta G_{H_{ad}}$  για την αντίδραση HER. Σύμφωνα με την αρχή Sabatier η ενέργεια  $\Delta G_{H_{ad}}$ , κάτω από ιδανικές συνθήκες, θα πρέπει να είναι ίση με μηδέν για την μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος  $j_0$ . Για την συσχέτιση της πυκνότητας ρεύματος  $j_0$  και της ενέργειας  $\Delta G_{H_{ad}}$  καθιερώθηκε ένα διάγραμμα τύπου ηφαιστείου (Σχήμα 2.1 Α). Το διάγραμμα ηφαιστείου προσδιορίστηκε από τον Parsons με βάση τη συσχέτιση της πειραματικής τιμής  $j_0$  με την ενέργεια  $\Delta G_{H_{ad}}$ , υπολογισμένη με τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT). Η κορυφή του ηφαιστείου βρίσκεται για  $\Delta G_{H_{ad}} = 0$ , ενώ για  $\Delta G_{H_{ad}} > 0$  η προσρόφηση του  $H_{ad}$  είναι ασθενής και η τιμή  $j_0$

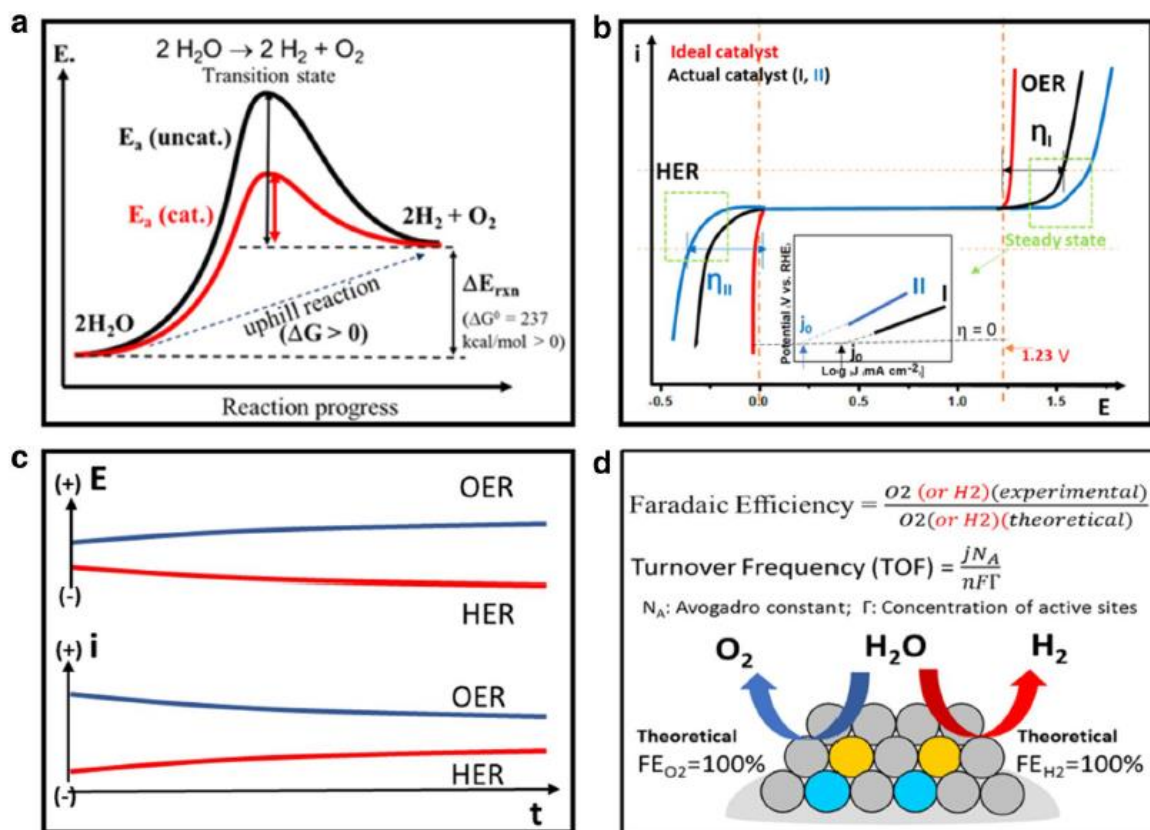
αυξάνεται εκθετικά με τη μείωση της τιμής  $\Delta G_{H_{ad}}$ . Αντίθετα για  $\Delta G_{H_{ad}} < 0$  η προσρόφηση του  $H_{ad}$  είναι ισχυρή με την τιμή  $j_0$  να μειώνεται εκθετικά καθώς μειώνεται και η τιμή  $\Delta G_{H_{ad}}$  (Σχήμα 2.1 Α). Ο Trassati παρουσίασε ένα άλλο διάγραμμα ηφαιστείου καθώς συσχέτισε τις λογαριθμικές τιμές  $j_0$  που καταγράφηκαν για διάφορα μέταλλα κατά τον υπολογισμό της ισχύος των δεσμών μετάλλου – υδρογόνου (M – H). Σε αυτό το διάγραμμα οι τιμές  $\Delta G_{H_{ad}}$  έχουν υπολογιστεί με επιτυχία χρησιμοποιώντας τη DFT για διάφορους καταλύτες (Σχήμα 2.1 Β).<sup>[6]</sup>



Σχήμα 2.1. (Α) Συσχέτιση μεταξύ της λογαριθμικής τιμής  $j_0$  και της ενέργειας  $\Delta G_{H_{ad}}$  σύμφωνα με το μοντέλο προσρόφησης Langmuir. (Β) Συσχέτιση των τιμών  $j_0$  και  $\Delta G_{H_{ad}}$  για την αντίδραση HER στην επιφάνεια διάφορων μετάλλων, κραμάτων και μη μεταλλικών υλικών σε όξινο μέσο.<sup>[6]</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ HER

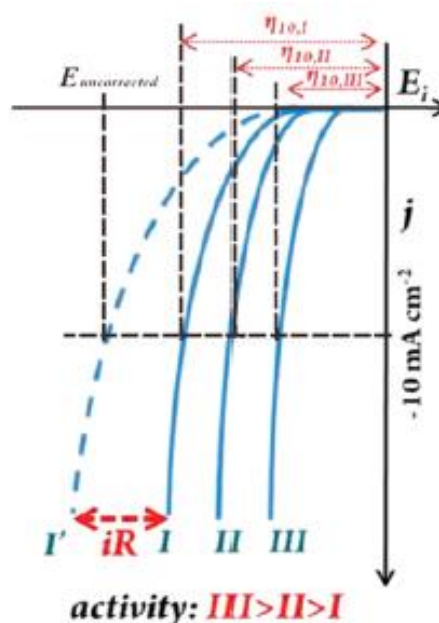
Η ηλεκτρόλυση του νερού εκτός του ότι είναι μία ενδόθερμη αντίδραση, για να πραγματοποιηθεί θα πρέπει να ξεπεραστεί και το εμπόδιο της ενέργειας ενεργοποίησης. Ο ρόλος των καταλυτών σε αυτό το κομμάτι είναι πολύ σημαντικός, καθώς μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1.α. Η καταλληλότητα ενός καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού, καθορίζεται από παραμέτρους για την δραστηριότητα, την σταθερότητα αλλά και την απόδοση του (Σχήμα 3.1). Το υπερδυναμικό, η κλίση Tafel και η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι παράμετροι που καθορίζουν την δραστηριότητα του καταλύτη και εξάγονται από τις καμπύλες πόλωσης (Σχήμα 3.1 b). Η σταθερότητά του καθορίζεται από την αλλαγή του υπερδυναμικού ή του ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο (Σχήμα 3.1 c). Η Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα και τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από το ρυθμό αναστροφής έναντι των θεωρητικών προβλέψεων χαρακτηρίζουν την απόδοση του καταλύτη (Σχήμα 3.1 d).<sup>[5]</sup>



Σχήμα 3.1 a) Σχηματική απεικόνιση του ρόλου του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. b) Χαρακτηρισμός της δραστηριότητας βάσει της κλίσης Tafel, του υπερδυναμικού και πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής. c) Καμπύλες ρεύματος και δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο για τον χαρακτηρισμό της σταθερότητας. d) Απόδοση σύμφωνα με την Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα και το ρυθμό αναστροφής.<sup>[5]</sup>

### 3.1 Υπερδυναμικό

Στην αντίδραση HER, το δυναμικό Nernst για το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) θα πρέπει να είναι μηδέν σε κανονικές συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση Nernst. Ωστόσο στην πράξη, το δυναμικό που απαιτείται για να ξεπεραστούν διάφορα κινητικά εμπόδια, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης και η κακή ενεργειακή απόδοση, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δυναμικού Nernst ( $E_{HER}$ ) και του απαραίτητου δυναμικού ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση HER ονομάζεται υπερδυναμικό ( $\eta$ ) του καταλύτη. Επομένως το δυναμικό που εφαρμόζεται ισούται με  $E = E_{HER} + \eta$ . Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η εσωτερική αντίσταση που παρουσιάζεται εξαιτίας του ηλεκτροκαταλύτη, του διαλύτη καθώς και της αντίστασης επαφής μεταξύ του ηλεκτροχημικού συστήματος, των συρμάτων, του εξοπλισμού κλπ. Η εσωτερική αυτή αντίσταση προκαλεί μία πτώση δυναμικού με συνέπεια οι καμπύλες δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος ( $E - j$ ) (Σχήμα 3.2) να απαιτούν διόρθωση. Έτσι λοιπόν, το απαιτούμενο δυναμικό για την αντίδραση HER εκφράζεται μέσω της σχέσης  $E = E_{HER} + \eta + iR$ , όπου ο παράγοντας  $iR$  είναι η πτώση δυναμικού εξαιτίας της εσωτερικής αντίστασης για το σύστημα.



Σχήμα 3.2 Καμπύλες πόλωσης της αντίδρασης HER για διάφορους καταλύτες στις οποίες φαίνεται η διόρθωση  $iR$  και το υπερδυναμικό ( $\eta$ ). <sup>[6]</sup>

Συνήθως οι τρεις ειδικές τιμές ( $\eta$ ) αντιστοιχούν σε πυκνότητες ρεύματος 1 ( $\eta_1$ ), 10 ( $\eta_{10}$ ) και 100 ( $\eta_{100}$ )  $\text{mA cm}^{-2}$ . Το  $\eta_1$  αντιστοιχεί στο σημείο εκκίνησης της αντίδρασης HER και ονομάζεται υπερδυναμικό έναρξης ενώ το  $\eta_{10}$  συχνά χρησιμοποιείται για τη σύγκριση της δραστηρότητας μεταξύ διάφορων καταλυτών όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 3.2.<sup>[6]</sup> Για λόγους σύγκρισης, πυκνότητα ρεύματος ίση με  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ισοδυναμεί με το 12.3 % της απόδοσης μιας ηλιακής συσκευής διάσπασης του νερού.<sup>[6] [5]</sup>

Οι καμπύλες πόλωσης λαμβάνονται μέσω της γραμμικής σάρωσης βολτομετρίας (LSV) με μικρές ταχύτητες σάρωσης που κυμαίνονται μεταξύ 2 και 5  $\text{mV/s}$  έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται το μη φαρανταϊκό ρεύμα. Μικρότερες τιμές υπερδυναμικών  $\eta_{10}$  αντιπροσωπεύουν υψηλότερη ηλεκτροχημική δραστηρότητα των καταλυτών καθώς και υψηλότερη απόδοση μετατροπής ενέργειας του συστήματος αντίδρασης.<sup>[6] [7]</sup> Ωστόσο, η άμεση σύγκριση των τιμών  $\eta_{10}$  πιθανώς δεν μπορεί να διακρίνει τη δραστηρότητα ενός καταλύτη εξαιτίας της φόρτωσης του ενεργού υλικού στο ηλεκτρόδιο που θα μπορούσε να είναι εντελώς διαφορετική με την ίδια γεωμετρική περιοχή. Για το λόγο αυτό, ο προσδιορισμός και η σύγκριση της δραστηρότητας ενός καταλύτη, συνίσταται στους ερευνητές να γίνεται με βάση μια πρότυπη ποσότητα φόρτωσης καταλύτη (π.χ 0.1  $\text{mg}$ ) σε πρότυπο ηλεκτρόδιο από υαλώδη άνθρακα (π.χ  $0,071 \text{ cm}^2$ ), ούτως ώστε να είναι εφικτή η αξιολόγηση της συμπεριφοράς της αντίδρασης HER σύμφωνα με μία τυπική μέθοδο προς μελλοντική μελέτη. Τέλος το  $\eta_{100}$  αποτελεί ένα άλλο σημαντικό κριτήριο αξιολόγησης του καταλύτη πάνω σε πρακτικές εφαρμογές.<sup>[6]</sup>

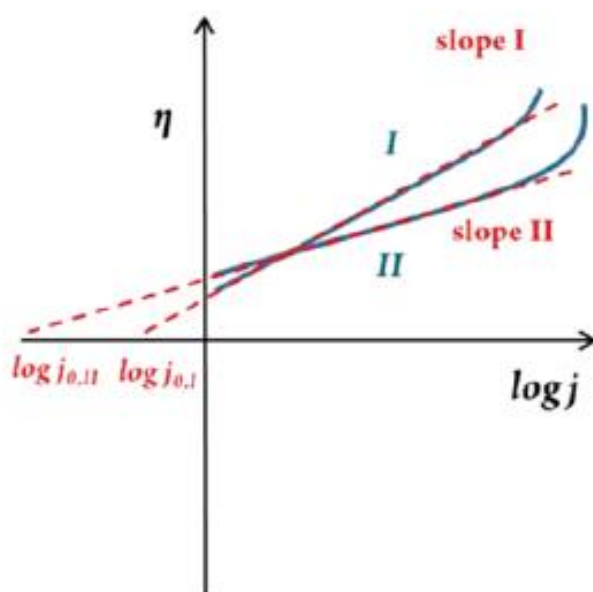
### 3.2 Κλίση Tafel

Ο δεύτερος πιο διαδεδομένος δείκτης αξιολόγησης ενός καταλύτη είναι η κλίση Tafel <sup>[1]</sup>. Η κλίση Tafel ( $b$ ) είναι η εγγενής ιδιότητα ενός καταλύτη που συνδέεται στενά με τον ρυθμό της αντίδρασης HER. Η γραφική παράσταση προκύπτει από τις τιμές του υπερδυναμικού σε συνάρτηση με τις λογαριθμικές τιμές της πυκνότητας ρεύματος  $\log |j|$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$\eta = b \cdot \log \left( \frac{j}{j_0} \right) \quad (3.1)$$

Όπου  $j_0$  η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και  $b$  η κλίση Tafel η οποία υπολογίζεται από το γραμμικό κομμάτι πάνω στη γραφική παράσταση Tafel (Σχήμα 3.3) <sup>[6]</sup> Το γραμμικό κομμάτι εκφράζεται από την εξίσωση Tafel: <sup>[1] [3] [5] [7]</sup>

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.3. Γραφικές παραστάσεις Tafel για διάφορους ηλεκτροκαταλύτες όπου φαίνονται οι κλίσεις Tafel και οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. <sup>[6]</sup>

Το  $j_0$  δείχνει την εγγενή καταλυτική δραστηριότητα του ηλεκτροκαταλύτη υπό αναστρέψιμες συνθήκες και για το λόγο αυτό θεωρείται μια πολύ σημαντική κινητική παράμετρος. Υπολογίζεται υποθέτοντας ότι το υπερδυναμικό ( $\eta$ ) είναι ίσο με μηδέν. Η κλίση  $b$  όταν παίρνει μικρή τιμή, συνεπάγεται την απαίτηση μικρότερου ( $\eta$ ) για την επίτευξη της ίδιας αύξησης πυκνότητας ρεύματος που υποδηλώνει ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων <sup>[6]</sup>. Όταν η κλίση Tafel προσεγγίζει 120 mV/dec σε θερμοκρασία 298 K, τότε το βήμα καθορισμού του ρυθμού (RDS) είναι το βήμα Volmer. Εάν η κλίση παίρνει τιμές κοντά στα 40 mV/dec, τότε το βήμα RDS είναι το βήμα Heyrovsky. Ενώ αν παίρνει τιμές κοντά στα 30 mV/dec, όπως συμβαίνει στην επιφάνεια ενός εμπορικού καταλύτη Pt/C για την αντίδραση HER, τότε το βήμα RDS είναι το βήμα Tafel. Τα παραπάνω δεδομένα προκύπτουν με την παραδοχή ότι η επιφανειακή κάλυψη των ατόμων υδρογόνου ( $\theta$ ) είναι σταθερή και ίση με  $\theta \approx 0$  ή  $\theta \approx 1$ . Στην πραγματικότητα, η κάλυψη μεταβάλλεται με το εφαρμοσμένο δυναμικό, με συνέπεια η υπεραπλουστευμένη ερμηνεία της κλίσης Tafel να οδηγήσει σε ελλιπή κατανόηση της πραγματικής κινητικής της επιφάνειας <sup>[7]</sup>. Ένας ηλεκτροκαταλύτης για να θεωρείται υψηλής απόδοσης θα πρέπει να έχει υψηλό  $j_0$  και μικρό  $b$ . Πρόσφατα, ο Hu και οι συνεργάτες του πρότειναν μια εναλλακτική μέθοδο για τον προσδιορισμό του  $b$  μέσω της γραφικής παράστασης του  $R_{ct}$  σε συνάρτηση με το υπερδυναμικό ( $\eta$ ). Το  $R_{ct}$  είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και λαμβάνεται από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ηλεκτρικής εμπίεσης (EIS). Ο τρόπος αυτός αντανakλά καθαρά τη κινητική

μεταφοράς φορτίου και είναι κατάλληλος για ηλεκτροκαταλύτες που δεν είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρονίων <sup>[6]</sup>. Επίσης ένας άλλος σημαντικός δείκτης αξιολόγησης της απόδοσης του ηλεκτροκαταλύτη για μεγάλη πυκνότητα ρεύματος είναι ο λόγος  $\frac{\Delta\eta}{\Delta \log |j|}$  ο οποίος λαμβάνει υπόψη την επίδραση της μάζας μεταφοράς <sup>[7]</sup>.

### 3.3 Φασματοσκοπία ηλεκτρικής εμπίδησης (EIS)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρικής εμπίδησης χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα ηλεκτροχημικά συστήματα έτσι ώστε να προσφέρει κινητικά και μηχανικά δεδομένα. Βασίζεται στη διαταραχή ενός ηλεκτροχημικού συστήματος, που βρίσκεται σε ισορροπία ή σε σταθερή κατάσταση, εφαρμόζοντας ένα ημιτονοειδές σήμα όπως εναλλασσόμενη τάση ή εναλλασσόμενο ρεύμα σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων με ταυτόχρονη παρακολούθηση της ημιτονοειδούς απόκρισης ρεύματος ή τάσης αντίστοιχα του συστήματος. <sup>[8]</sup>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αντίδραση HER πραγματοποιείται σύμφωνα με τα βήματα Volmer (εξίσωση 2.1, 2.4), Heyrovsky (εξίσωση 2.2, 2.5) ή Tafel (εξίσωση 2.3), όπου στα βήματα αυτά γίνεται η προσρόφηση του υδρογόνου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο ρυθμός και η κινητική του εναποτιθέμενο υδρογόνου, που υποθέτουν μία ισόθερμη προσρόφηση Langmuir, μετρούνται με την EIS. Επίσης η μη αντισταθμισμένη ιοντική και ωμική αντίσταση του ηλεκτροχημικού συστήματος που μετριέται, καθώς και η αντίσταση  $R_{ct}$  του καταλύτη λαμβάνονται από τις γραφικές EIS Nyquist <sup>[6]</sup> <sup>[8]</sup>. Η αντίσταση  $R_{ct}$ , η οποία σχετίζεται με την μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο, όταν παίρνει μικρές τιμές υποδηλώνει ταχύτερο ρυθμό κατά την αντίδραση HER που οδηγεί σε μικρότερο υπερδυναμικό. Επίσης, τα ημικύκλια των γραφικών παραστάσεων EIS Nyquist για χαμηλές συχνότητες και η αντίσταση προσρόφησης  $R_{ad}$ , αναφέρονται στα οξειδωμένα είδη πάνω στο ηλεκτρόδιο, τα οποία αντανακλούν το δυναμικό έναρξης της αντίδρασης HER. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή  $R_{ad}$  τόσο πιο θετικό είναι το δυναμικό έναρξης. <sup>[6]</sup>

### 3.4 Σταθερότητα Καταλύτη

Η σταθερότητα είναι άλλη μία πολύ σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση ενός καταλύτη, η οποία μας παρέχει πληροφορίες για το αν ο καταλύτης είναι κατάλληλος για διάσπαση του νερού σε κυψέλες σε διάφορες πρακτικές εφαρμογές <sup>[5]</sup>. Η επιφάνεια, η δομή και η σύνθεση των ηλεκτροκαταλυτών είναι δυνατόν να υποστούν μεταβολές κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας λειτουργίας με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της απόδοσης τους. Η βελτίωση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας των καταλυτών είναι απαραίτητη, έτσι ώστε να μπορεί να καλύψει τη βιομηχανική ζήτηση <sup>[7]</sup>.

Οι τυπικές μέθοδοι χαρακτηρισμού της σταθερότητας ενός καταλύτη είναι δύο. Η χρονοαμπερομετρία και η χρονοποτενσιομετρία. Στην χρονοαμπερομετρία λαμβάνονται μετρήσεις για διάφορες τιμές ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο κάτω από ένα σταθερό δυναμικό και δημιουργείται η καμπύλη  $I - t$ . Ενώ στην χρονοποτενσιομετρία, η καμπύλη  $E - t$  προκύπτει από μετρήσεις που λαμβάνονται για διάφορες τιμές δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο υπό σταθερό ρεύμα. Σύμφωνα με τις δύο αυτές μεθόδους, όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα όπου το δοκιμασμένο ρεύμα ή το δυναμικό παραμένει σταθερό, τόσο πιο καλή είναι η σταθερότητα του καταλύτη. Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διάφορων ερευνητικών ομάδων, συνήθως ορίζεται πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  για δοκιμές άνω των 10 ωρών <sup>[5]</sup> <sup>[6]</sup>.

Μία άλλη μέθοδος, είναι η κυκλική βολταμετρία (CV). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, για κυκλικό δυναμικό λαμβάνονται τιμές για το ρεύμα. Οι κύκλοι εκτέλεσης που συνήθως απαιτούνται είναι πάνω από 5000 με ρυθμό σάρωσης περίπου  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Η γραμμική σάρωση βολταμετρίας (LSV) εφαρμόζεται συνήθως για να εξεταστεί η πιθανότητα της αλλαγής του υπερδυναμικού πριν και μετά τη CV σε μία συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος. Μικρή αλλαγή του υπερδυναμικού συνεπάγεται καλύτερη σταθερότητα του ηλεκτροκαταλύτη <sup>[5]</sup>.

### 3.5 Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα

Η φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα είναι ένας ποσοτικός δείκτης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της εκλεκτικότητας των ηλεκτροκαταλυτών <sup>[1]</sup>. Ορίζεται από τον λόγο της ποσότητας του υδρογόνου ή του οξυγόνου που ανιχνεύεται πειραματικά, προς την θεωρητικά υπολογιζόμενη ποσότητα του υδρογόνου ή του οξυγόνου. Οι θεωρητικές ποσότητες του υδρογόνου και οξυγόνου υπολογίζονται από την ολοκλήρωση της χρονοαμπερομετρικής ή χρονοποτενσιομετρικής ανάλυσης. Από την άλλη οι πειραματικές τιμές λαμβάνονται από την ανάλυση του παραγόμενου αερίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μετατόπισης νερού – αερίου ή τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. <sup>[5]</sup>

### 3.6 Ρυθμός Αναστροφής (TOF)

Ο ρυθμός αναστροφής αποτελεί μία χρήσιμη παράμετρο για την περιγραφή των ενεργών θέσεων του καταλύτη, οι οποίες αποτελούν την εγγενή καταλυτική δραστηριότητά του <sup>[5]</sup>. Η δραστηριότητα και η απόδοση ενός υποψήφιου καταλύτη προσδιορίζεται από τον αριθμό των ενεργών θέσεων ανά μονάδα βάρους ή όγκου του καταλύτη. Η αξιολόγηση του καταλυτικού ρυθμού ενός καταλύτη, όσον αφορά το ρυθμό αναστροφής, προτάθηκε για πρώτη φορά το 1968 από τον Michel Boudart και αναφέρεται στον αριθμό των μορίων που αντιδρούν ανά θέση το δευτερόλεπτο. Η συγκεκριμένη διατύπωση επαναπροσδιορίστηκε πρόσφατα και ο TOF πλέον είναι ο συνολικός αριθμός των μορίων που μετατρέπονται σε επιθυμητό προϊόν ανά καταλυτική θέση, ανά μονάδα χρόνου. Η εκτίμηση των τιμών TOF για έναν καταλύτη HER βασίζεται στη σχέση  $TOF = \frac{jA}{4nF}$ . Α είναι η περιοχή του ηλεκτροδίου, j η πυκνότητα ρεύματος, F η σταθερά Faraday και n ο αριθμός των mol των δραστικών υλικών, ο οποίος υπολογίζεται από την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια του καταλύτη (ECSA). Ωστόσο, ο προσδιορισμός της τιμής TOF για τους περισσότερους στερεούς καταλύτες και ιδιαίτερα για τους πιο σύνθετους, δεν είναι εύκολη. Αυτό οφείλεται στο ότι τα άτομα της επιφάνειας του καταλύτη δεν είναι όλα δραστικά ή εξίσου προσβάσιμα. Παρόλα αυτά η τιμή TOF εξακολουθεί να προσφέρει έναν χρήσιμο τρόπο σύγκρισης της καταλυτικής δραστηριότητας μεταξύ των διάφορων καταλυτών, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται σε παρόμοιο σύστημα. <sup>[6]</sup>

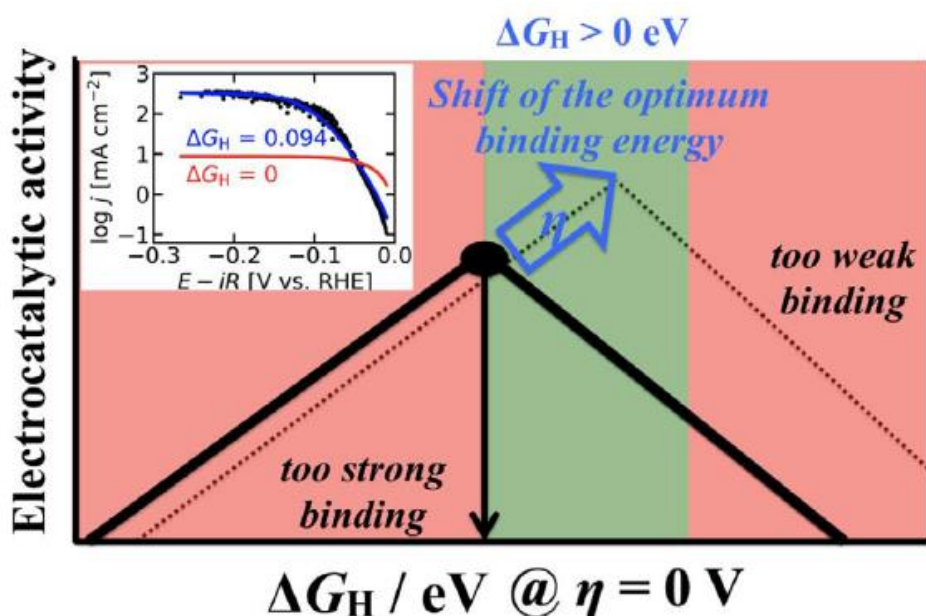
### 3.7 Ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA)

Η τιμή ECSA υπολογίζεται από τον λόγο της τιμής  $C_{dl}$  προς την τιμή  $C_{sp}$ . Η  $C_{sp}$  είναι η ειδική τιμή χωρητικότητας για μία τυπική επίπεδη επιφάνεια  $1 \text{ cm}^2$ , η οποία κυμαίνεται μεταξύ  $20 - 60 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Η  $C_{dl}$  είναι η χωρητικότητα διπλής επιφάνειας και υπολογίζεται, είτε από μετρήσεις που γίνονται με την κυκλική βολταμετρία σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης σε μη Φαρανταϊκές περιοχές, είτε με ανάλυση EIS για το ισοδύναμο κύκλωμα. Μία μεγάλη τιμή ECSA δείχνει έναν μεγάλο αριθμό εκτιθέμενων δραστικών θέσεων. <sup>[7]</sup>



### 3.8 Ενέργεια δεσμού υδρογόνου (HBE)

Η κατανόηση της δραστηριότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρόδια στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στις ενέργειες δέσμευσης των ενδιάμεσων αντιδράσεων. Η αντίδραση HER, η οποία είναι μία διεργασία δύο ηλεκτρονίων, είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, όπου ο βέλτιστος ηλεκτροκαταλύτης δεσμεύει προσροφημένο υδρογόνο ( $H_{ad}$ ) θερμοουδέτερα σε μηδενικό υπερδυναμικό <sup>[9]</sup>. Για να θεωρηθεί ένας ηλεκτροκαταλύτης ιδανικός για την αντίδραση HER, θα πρέπει να μην παρουσιάζει ισχυρή HBE αλλά ούτε και ασθενή. Κατά την αντίδραση HER τα πρωτόνια αρχικά προσκολλώνται στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια ανάγονται σε μοριακό υδρογόνο. Μια αδύναμη HBE οδηγεί σε χαμηλή συγκέντρωση προσροφημένων πρωτονίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτροκαταλύτη, ενώ αντίθετα μια ισχυρή HBE έχει ως αποτέλεσμα τα προσροφημένα υδρογόνα να καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη καθιστώντας τον σταδιακά ανενεργό. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, η ενέργεια του προσροφημένου υδρογόνου  $\Delta G_{H_{ad}}$  για ένα ιδανικό ηλεκτροκαταλύτη HER θα πρέπει να είναι μηδέν ή πολύ κοντά στο μηδέν (Σχήμα 3.4 <sup>[9]</sup>), καθώς το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου του υδρογόνου ορίζεται ως μηδέν <sup>[6]</sup>. Πρόσφατα η συγκεκριμένη θεωρία αμφισβητήθηκε από τους υπολογισμούς της θεωρίας DFT και τις μικροκινητικές εκτιμήσεις, όπου με την αύξηση του υπερδυναμικού παρατηρήθηκε μία μετατόπιση της βέλτιστης ενέργειας σύνδεσης από ισχυρή σε αδύναμη, ωστόσο τα αποτελέσματα των πειραμάτων δείχνουν να ενισχύουν την θεωρία αυτή <sup>[9]</sup>.



Σχήμα 3.4: Η βέλτιστη ενέργεια σύνδεσης του υδρογόνου αντιστοιχεί στην κορυφή του ηφαιστειακής καμπύλης για θερμοουδέτερο δεσμό ( $\Delta G_H = 0$  eV @  $\eta = 0$  V.) Στο σχήμα φαίνεται επίσης η μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης από θερμοουδέτερη σε ασθενής, για το προσροφημένο υδρογόνο με την αύξηση του υπερδυναμικού ( $\Delta G_H > 0$  eV @  $\eta = 0$  V.) <sup>[9]</sup>



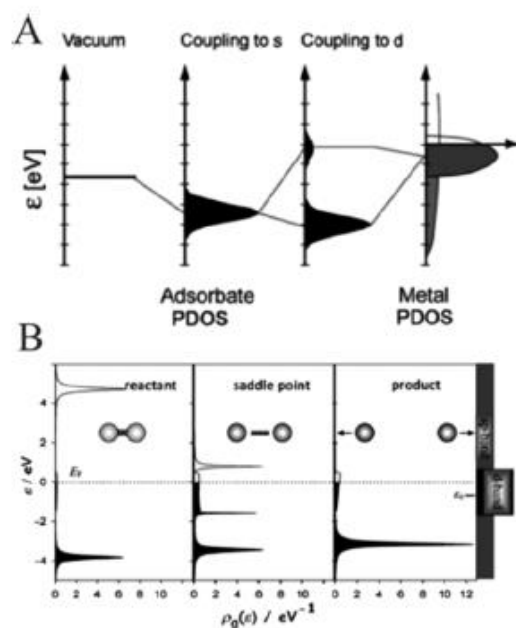
### 3.9 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) για την αντίδραση HER

#### 3.9.1 Τυπικός υπολογισμός της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας.

Ο υπολογισμός της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας για το προσροφημένο υδρογόνο ( $\Delta G_{H_{ad}}$ ), αποτελεί μία από τις βασικότερες παραμέτρους για την αξιολόγηση της δραστηριότητας ενός καταλύτη για την αντίδραση HER. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη τρόπων ούτως ώστε να υπολογίζεται εύκολα η τιμή της, είναι πολύ σημαντικός. Τη λύση έρχεται να δώσει η υπολογιστική κβαντική χημεία, η οποία παρέχει διάφορες μεθόδους για τον υπολογισμό της τιμής  $\Delta G_{H_{ad}}$  με βάση την DFT. Κατά την αντίδραση HER για τις διάφορες διεργασίες που συμβαίνουν (προσρόφηση υδρογόνου – αναγωγή – εκρόφιση) τα πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη μοντελοποιούνται και έτσι λαμβάνεται η τιμή  $\Delta G_{H_{ad}}$  βάση της εξίσωσης  $\Delta G_{H_{ad}} = \Delta E_{H_{ad}} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S$ . Η τιμή της  $\Delta E_{H_{ad}}$  υπολογίζεται λαμβάνοντας το διαχωρισμένο υδρογόνο ως κατάσταση αναφοράς, ενώ η ενεργειακή μεταβολή μηδενικού σημείου ( $\Delta E_{ZPE}$ ) για το απομονωμένο  $H_2$  και για το προσροφημένο υδρογόνο υπολογίζεται μέσω της συχνότητας δόνησης.<sup>[6]</sup>

#### 3.9.2 Θεωρία d-Band

Ο υπολογισμός της ισχύος του  $H_{ad}$  καθώς και της  $\Delta G_{H_{ad}}$  για τους καταλύτες με βάση τα μέταλλα μετάπτωσης, σχετίζεται με τις επιφανειακές ηλεκτρονιακές δομές και ειδικότερα με τα d – τροχιακά του μετάλλου. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό έχει να κάνει με τους θεωρητικούς υπολογισμούς της DFT που δείχνουν ότι η ενέργεια χημειορρόφησης, η ενέργεια διάστασης και η ενέργεια ενεργοποίησης σέβονται το κέντρο βαρύτητας d-Band του μετάλλου εξαιτίας των σχετικά κοντινών θέσεων στο επίπεδο Fermi. Ο Norskov και οι συνεργάτες του, ανέπτυξαν τη θεωρία κέντρου d – Band ( $\epsilon_d$ ), η οποία καθορίζεται κυρίως από την ενέργεια δεσμού του  $H_{ad}$  (Σχήμα 3.5 A), ενώ κάποιες φορές λαμβάνεται υπόψη και η διάσπαση του δεσμού για την επανευθυγράμμιση του ενεργειακού επιπέδου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης HER.



Σχήμα 3.5: (A) Σχηματική απεικόνιση του επιπέδου ενέργειας υβριδισμού και επανευθυγράμμισης του σχηματισμού του χημικού δεσμού μεταξύ προσροφητικού αλάτος και της μεταλλικής επιφάνειας

του μετάλλου μετάπτωσης. (B) Απεικόνιση ισορροπίας DOS για το μοριακό υδρογόνο, σημείο σέλας, προϊόν μετά της διάσπαση του δεσμού. <sup>[6]</sup>

Επίσης, η αλληλεπίδραση του τροχιακού του  $H_{ad}$  με το d – τροχιακό του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας κατάστασης βαθιάς πλήρωσης δεσμού (σ, χαμηλής ενέργειας) και μιας κενής ή ημισυμπληρωμένης αντιδεσμικής κατάστασης ( $\sigma^*$ , υψηλής ενέργειας). Η ισχύς του δεσμού μετάλλου – υδρογόνου εξαρτάται από την πληρότητα του  $\sigma^*$ . Χαμηλότερη πληρότητα  $\sigma^*$  αντιστοιχεί σε ισχυρότερο δεσμό. Με αυτόν το τρόπο, συγκρίνοντας για την μεταλλική επιφάνεια τις καταστάσεις d – band με το επίπεδο Fermi, μπορεί να γίνει ποιοτική πρόβλεψη της προσρόφησης του  $H_{ad}$  και της  $\Delta E_{H_{ad}}$  για έναν καταλύτη με βάση ένα μέταλλο μετάπτωσης. Σύμφωνα με τη μελέτη του Santos και των συνεργατών του, η θέση της d-Band αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης και την ενέργεια διάσπασης του δεσμού για την HER (Σχήμα 3.5 B). Συγκεκριμένα, η θέσης της d-Band διαφέρει ανάλογα με το σημείο σέλας θραύσης του δεσμού, την παραγωγή του προϊόντος και την προσρόφηση πρωτονίων, το οποίο προκύπτει από την επαληθευμένη πληρότητα του δεσμικού και αντιδεσμικού τροχιακού. <sup>[6]</sup>

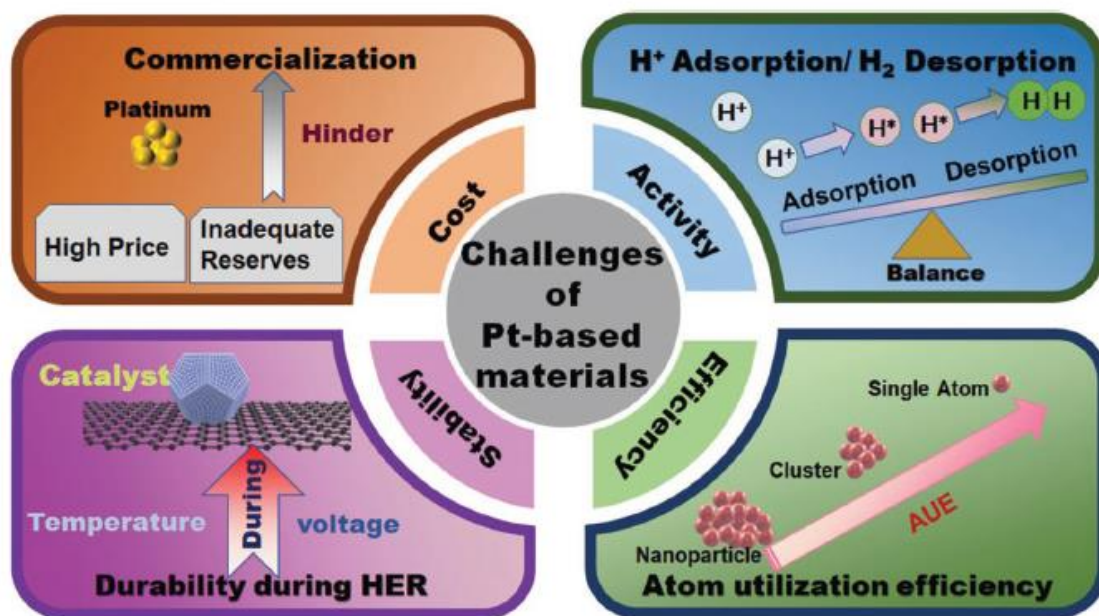
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Για την αντίδραση HER, πληθώρα πειραματικών και θεωρητικών υπολογισμών που βασίζονται στην ανταλλαγή ρεύματος και στην ισχύ του δεσμού μετάλλου – υδρογόνου για διάφορα μέταλλα, έχουν δείξει ότι τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM) όπως Pt, Pd, Ir, Rh και Ru παρουσιάζουν τις καταλληλότερες ιδιότητες επιφάνειας που τους καθιστούν τους πιο υποσχόμενους για την αντίδραση HER όπως αποδεικνύεται και από το διάγραμμα ηφαιστείου (Σχήμα 2.1 B). <sup>[10] [11]</sup>

Τα τελευταία χρόνια, έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη πρόοδος για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με βάση τα μη ευγενή μέταλλα, ωστόσο οι ηλεκτροκαταλύτες ευγενών μετάλλων είναι μακράν προτιμότεροι λόγω της υψηλής δραστηριότητας και της ικανότητάς τους να ανταποκρίνονται στις βιομηχανικές απαιτήσεις της παραγωγής υδρογόνου <sup>[10]</sup>. Όμως τα περιορισμένα αποθέματα και η μικρή διαθεσιμότητά τους σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή τους, εμποδίζουν την ευρεία χρήση των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, απαιτείται ο σχεδιασμός καταλυτών με την ελάχιστη δυνατή φόρτωση ευγενών μετάλλων ή την ανάπτυξη καταλυτών με βάση τα μη ευγενή μέταλλα. Οι ηλεκτροκαταλύτες αυτοί έχουν στρέψει το ενδιαφέρον των επιστημόνων καθώς έχουν την δυνατότητα να μειώσουν το κόστος και την εξάρτηση από τα ακριβά και σπάνια μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος και το παλλάδιο. Παρόλα αυτά οι ηλεκτροκαταλύτες των μη ευγενών μετάλλων συνοδεύονται από κάποια σημαντικά μειονεκτήματα που εμποδίζουν την υιοθέτησή τους σε διάφορες ηλεκτροχημικές εφαρμογές, όπως χαμηλή δραστηριότητα, περιορισμένη εκλεκτικότητα και σταθερότητα. Η χαμηλή δραστηριότητά τους έχει ως συνέπεια την απαίτηση υψηλότερου υπερδυναμικού για την πραγματοποίηση της αντίδρασης που με τη σειρά του συνεπάγεται χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση. Επίσης έχουν μειωμένες αντοχές στο χρόνο, ειδικά κάτω από έντονες ηλεκτροχημικές συνθήκες με αποτέλεσμα να μειώνεται σχετικά σύντομα η σταθερότητα και η απόδοσή τους. <sup>[3]</sup>

#### 4.1 Καταλύτες με βάση το Λευκόχρυσο (Pt)

Οι καταλύτες των πολύτιμων μετάλλων και ειδικότερα αυτών με βάση τον λευκόχρυσο έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της εξαιρετικής καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητάς τους. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα των ερευνών πάνω σε νέους καταλύτες αξιολογούνται με σημείο αναφοράς τον λευκόχρυσο <sup>[12]</sup>. Η αποτελεσματική διάσπαση του νερού προϋποθέτει ηλεκτροκαταλύτες για τη μείωση του υπερδυναμικού τόσο για την αντίδραση HER, όσο και για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Τα υλικά με βάση το Pt θεωρούνται σήμερα ως τα καταλληλότερα για την αντίδραση HER λόγω της εξαιρετικής ενέργειας δέσμευσης του υδρογόνου παρουσιάζοντας τη βέλτιστη ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης των ενδιάμεσων προϊόντων υδρογόνου σύμφωνα με την αρχή Sabatier <sup>[6]</sup> <sup>[13]</sup>. Επιπλέον έχουν υπερδυναμικό κοντά στο μηδέν, αξιοσημείωτες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και μικρές κλίσεις Tafel <sup>[13]</sup> και ως εκ τούτου στο διάγραμμα ηφαιστείου (Σχήμα 2.1 B) ο Pt τοποθετείται στην κορυφή <sup>[6]</sup>. Ωστόσο οι καταλύτες με βάση τον λευκόχρυσο έρχονται αντιμέτωποι με τέσσερις προκλήσεις που περιορίζουν την ευρύτερη εμπορευματοποίησή τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. <sup>[13]</sup>



Σχήμα 4.1: Βασικές προκλήσεις των καταλυτών με βάση το Pt. <sup>[13]</sup>

Η αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων μπορεί να αντιμετωπιστεί με τον σχεδιασμό καταλυτών, οι οποίοι εμφανίζουν υψηλή αξιοποίηση του Pt με την ελάχιστη δυνατή φόρτωση <sup>[5]</sup>.

Οι διλειτουργικοί καταλύτες μπορούν να απλοποιήσουν τη διαδικασία διάσπασης του νερού, να μειώσουν το κόστος καθώς επίσης και να ενισχύσουν την ηλεκτροκαταλυτική απόδοση. Το εμπόδιο για την κατασκευή των τέλειων συστημάτων διάσπασης νερού οφείλεται στην χαμηλή απόδοση του λευκόχρυσου όσον αφορά την αντίδραση OER. Αυτό οφείλεται στην ανεπαρκή οξυφιλική επιφάνεια του Pt ώστε να διασπάσει το δεσμό O – H του νερού. Το Ni(OH)<sub>2</sub> έχει βρεθεί ότι προωθεί τη διάσπαση του νερού και την παραγωγή του υδρογόνου. Ο H. Liu et al. αξιοποιώντας το γεγονός αυτό κατασκεύασε έναν υβριδικό καταλύτη Pt-decorated Ni(OH)<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (συντομογραφία NC). Τα νανοσωματίδια (NPs) του Pt έχουν μέσο μέγεθος 3,1 nm και τοποθετούνται ομοιογενώς στο NC έτσι ώστε να αυξηθούν οι ενεργές περιοχές και να βελτιστοποιηθεί η χρήση του Pt. Επιπλέον η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και η πρωθυόμενη διάσταση του νερού ενισχύει τη δραστηριότητα του Pt κατά την αντίδραση HER. Ο υβριδικός αυτός καταλύτης έχει υπερδυναμικό 76 mV για την HER και

186 mV για την OER με πυκνότητα ρεύματος  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Απαιτεί δυναμικό κυψέλης 1,45 V για να επιτευχθεί  $10 \text{ mA/cm}^2$  σε 1M KOH. Ο TOF υπολογίστηκε περίπου  $3.488 \text{ s}^{-1}$  πετυχαίνοντας πολύ καλύτερη απόδοση από τον καταλύτη Pt/C ( $0.455 \text{ s}^{-1}$ ) και τον καταλύτη Pt/G ( $0.254 \text{ s}^{-1}$ ). Επίσης σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος παρουσίασε ικανοποιητική απόδοση, γρήγορο σχηματισμό και απελευθέρωση αερίων χωρίς να υποστεί κάποια υποβάθμιση, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για βιομηχανική χρήση. Σε εκτεταμένες δοκιμές που έγιναν έτσι ώστε να αξιολογηθεί η σταθερότητά του, χρησιμοποιήθηκε δυναμικό 2,06 V για 85 ώρες και παρατηρήθηκε μικρή μείωση της πυκνότητας ρεύματος της τάξης των  $1000 \text{ mA/cm}^2$ . Η υψηλότερη απόδοση οφείλεται στη μεγάλη διασπορά των NPs του Pt καθώς και στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ των  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  και του Pt, ενώ η αυξημένη σταθερότητα αποδίδεται στην ισχυρή πρόσφυση του γραφίτη, την υδροφιλικότητα του ηλεκτροδίου και την υποβοηθούμενη απελευθέρωση των αερίων <sup>[14]</sup>. Τα κράματα Pt με στοιχεία μετάπτωσης 3d (Pt – M) αποτελούν μια εξαιρετική στρατηγική για την ενίσχυση της δραστηριότητας του καθώς ενισχύουν τις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές δομές του. Εκτός των κραμάτων Pt – M έχουν ερευνηθεί εκτενώς χαλκονίδια, καρβίδια και φωσφίδια. Σε κάθε περίπτωση, το ζητούμενο είναι να μειωθεί η ποσότητα του Pt διατηρώντας παράλληλα τη δραστηριότητα και σταθερότητα του καταλύτη.<sup>[3]</sup>

Τα οξείδια του νικελίου είναι γνωστά για την ικανότητά τους να διασπούν τα μόρια του νερού δημιουργώντας ενδιάμεσα προϊόντα H τα οποία προσροφούνται από τον Pt και δημιουργούν αέριο  $\text{H}_2$ . Έτσι, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο θεωρούνται κατάλληλοι για την αντίδραση OER και οι καταλύτες λευκόχρυσου για την αντίδραση HER. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται την κατασκευή διλειτουργικών καταλυτών από νανοσωματίδια κράματος Pt/Ni. Ο Chen et al. για να βελτιώσουν την απόδοση της ηλεκτρόλυσης του νερού, ηλεκτροεναπόθεσαν μικρή ποσότητα Pt σε λεπτό στρώμα  $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$  με επαρκή ποσότητα  $\text{Ni}^{3+}$ . Τα νανοσωματίδια Pt διασκορπίζονται ομοιόμορφα πάνω στο  $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$ , το οποίο μπορεί να υποστεί ευκολότερο επιφανειακό μετασχηματισμό από τα νανοφύλλα, σχηματίζοντας μία ενεργή φάση  $\text{NiFe(OOH)}_x$  κατά την ενεργοποίηση της OER. Το  $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$  κατά την αντίδραση OER, ευνοεί την επιφανειακή τροποποίηση, καθώς σχηματίζεται η φάση  $\text{NiFe(OOH)}_x$  με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  και υπερδυναμικό 204 mV πετυχαίνοντας καλύτερη απόδοση από τα νανοφύλλα  $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$ . Επίσης οι τροποποιημένοι καταλύτες Pt έχουν υψηλή ειδική δραστηριότητα καθώς και άριστη καταλυτική δραστηριότητα για τη αντίδραση HER, ενώ το δυναμικό της κυψέλης είναι 1.54 V, μικρότερο από το δυναμικό των εμπορικών καταλυτών  $\text{RuO}_2$  και Pt/C που είναι 1,65 V. Ο υβριδικός καταλύτης Pt/ $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$ /NF παρουσιάζει υπερδυναμικό 48 mV για την αντίδραση HER, τιμή η οποία είναι χαμηλότερη από αυτή του καταλύτη  $\text{NiFeO}_x\text{H}_y$ /NF και κλίση Tafel 42 mV/decade. Η μικρή τιμή της κλίσης Tafel δείχνει ότι η ηλεκτροκαταλυτική κινητική της αντίδρασης HER καθορίζεται από το βήμα Heyrovsky και όχι από το βήμα Volmer, επομένως η διάσπαση του νερού επιτυγχάνεται σε αλκαλικές συνθήκες. Για την αντίδραση OER, ο καταλύτης αυτός απαιτεί υπερδυναμικό 204 mV (@  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) και η αντίστοιχη κλίση Tafel 28 mV/dec. Συνεπώς ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες από τις ενώσεις με βάση το Ni.<sup>[15][3]</sup>

Οι Chen et al. κατασκεύασαν έναν 2D – 3D νανοδομημένο υβριδικό καταλύτη με ίχνος Pt (Pt-NiFe PBA) μέσω της μεδόθου διάβρωσης – συντονισμού. Η νανοδομή 2D – 3D συντίθεται από υδροξείδια μετάλλων και κυανό της Πρωσίας ανάλογο (PBA) in situ πάνω σε αφρό NiFe (Pt-NiFe PBA). Αυτή η ειδικά διαμορφωμένη μορφολογία παρέχει μεγαλύτερο αριθμό ενεργών θέσεων, βελτιστοποιεί την αντίδραση και επιταχύνει τη μεταφορά μάζας κατά την ηλεκτροκαταλυτική διεργασία. Ο καταλύτης αυτός απαιτεί υπερδυναμικό 210 mV για την OER και 29 mV για την HER σε αλκαλικό μέσο. Η κλίση Tafel για την HER είναι 58.3 mV/dec, μικρότερη από αυτή του καταλύτη NiFe-LDH( 148.9 mV/dec), του NiFe PBA (124.3 mV/dec) και του Pt/C (67 mV/dec), ενώ η αντίστοιχη τιμή για την OER

μετρήθηκε 43.5 mV/dec. Η υψηλή απόδοση αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες όπως στην επίδραση σύζευξης, στην ειδική νανοδομή, στο χαρακτηριστικό της μη σύνδεσης και στα χαρακτηριστικά της υδροφιλίας/υδροφοβίας. Όλα αυτά ευνοούν την μεταφορά μάζας/φορτίου, τον μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων καθώς επίσης και τη βελτιωμένη κινητική της αντίδρασης. Σε μια προσπάθεια να ξεφύγουν από την παραδοσιακή διάσπαση του νερού, προσέγγισαν πειραματικά τη διάσπαση θαλασσινού νερού που αποτελεί μια εναλλακτική λύση. Η ηλεκτροκαταλυτική απόδοση του θαλασσινού νερού σε 1M KOH, ήταν εξαιρετική καθώς απαιτήθηκε πολύ μικρό υπερδυναμικό 21 mV για 10 mA/cm και 47 mV για 50 mA/cm<sup>[16]</sup>. Το τελευταίο διάστημα αρκετή έρευνα έχει επικεντρωθεί στους καταλύτες με βάση τη LDH για τη διάσπαση του νερού, παρουσιάζοντας μια συνεχώς αυξανόμενη τάση. Η τάση αυτή για τα υλικά LDH οφείλεται στην αφθονία, το χαμηλό κόστος και τους άφθονους πόρους σε σύγκριση με τη δραστηριότητα και σταθερότητα των παραδοσιακών ευγενών μετάλλων.<sup>[3]</sup>

Οι X. Zhang et al. πρόσδεσαν συστάδες Pt σε νανοφύλλα υδροξειδίου NiMo με τη μέθοδο της διαβρωτικής χάραξης χλωρίου και παρατήρησαν μια υπερβολικά υψηλή σταθερότητα για 160 ώρες. Η εικόνα SEM έδειξε να έχουν σχηματιστεί συστάδες Pt με μέσο μέγεθος 1.6 nm, προσδεμένα ομοιόμορφα πάνω σε άμορφα νανοφύλλα NiMo-OH/NF. Ο καταλύτης παρουσίασε μικρές τιμές υπερδυναμικού για τις αντιδράσεις HER ( $\eta_{10} = 34$  mV) και OER ( $\eta_{10} = 190$  mV). Επιπλέον, η εξαιρετική απόδοση για την αντίδραση HER αποδεικνύεται και μέσω των τιμών ECSA, του υψηλού TOF και της δραστηριότητας μάζας, που οφείλεται στην συνεργασία μεταξύ λευκόχρυσου, νικελίου και μολυβδαινίου. Η κλίση Tafel του καταλύτη Pt – NiMo – OH υπολογίστηκε 30.5 mV/dec, τιμή η οποία είναι πολύ μικρότερη από αυτή του αφρού νικελίου (182.23 mV/dec) και του Pt/C/NF (55.1 mV/dec). Όσον αφορά την απόδοση της αντίδρασης OER, αυτή οφείλεται στον σχηματισμό υψηλού σθένους του νικελίου και του μολυβδαινίου, όπου συντελούν στην παραγωγή των δραστικών υλικών της OER.<sup>[3] [17]</sup>

Οι Y. Feng et al. για την συνολική διάσπαση του νερού, εργάστηκαν επίσης με υδροξείδιο με βάση τον λευκόχρυσο και το νικέλιο και συνέθεσαν συστάδες Pt ενισχυμένες με βανάδιο πάνω σε καταλύτη NiFe – LDH (Pt – NiFeV). Ο συνεχόμενος ηλεκτροχημικός κύκλος CV απομάκρυνε τα άτομα του Pt από το δίκτυο του λευκόχρυσου με αποτέλεσμα να εναποτίθενται στις θέσεις πυρήνωσης του ηλεκτροδίου: μη δραστικό NiFe – LDHs – Ar. Με την ενεργοποίηση των ατόμων Fe και Ni γύρω από τις μη δραστικές θέσεις του NiFe – LDHs – Ar, ο ηλεκτροχημικός κύκλος σε αρνητικά δυναμικά μείωσε μέρος το ιόντων Ni και Fe. Στη συνέχεια τα άτομα Pt διαχέονται από το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο έτσι ώστε να συνδεθούν με τα ανηγμένα άτομα FeNi in situ και να σχηματίσουν κράματα PtFeNi. Κατά την έρευνα αυτή δόθηκε έμφαση στη σημασία της ενίσχυσης του βαναδίου στις συστάδες Pt πάνω σε NiFe – LDH. Η ανάλυση TEM έδειξε ότι τα αυτοανηγμένα νανοσωματίδια Pt στα νανοφύλλα NiFe – LDH (Pt/NiFe) είναι μεγαλύτερα από αυτά των νανοφύλλων Pt/NiFeV. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η ενίσχυση με V μπορεί να αποτρέψει την ανάπτυξη ή συσσωμάτωση του Pt σε μεγάλα νανοσωματίδια. Ο καταλύτης αυτός επέδειξε πολύ υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό 19 mV στα 10 mA/cm<sup>2</sup> και κλίση Tafel 33 mV/dec. Για την αντίδραση OER το υπερδυναμικό μετρήθηκε 254 mV στα 50 mA/cm<sup>2</sup> και η κλίση Tafel 48 mV/dec. Η εξαιρετική αυτή απόδοση του καταλύτη υποστηρίχθηκε και από την προσομοίωση DFT, η οποία έδειξε ότι η ενίσχυση με V τροποποίησε το κέντρο d-band των ενεργών θέσεων του νικελίου αποδυναμώνοντας τη προσρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων του OH, διευκολύνοντας έτσι την εκρόφηση του μοριακού οξυγόνου στην άνοδο. Το αποτέλεσμα της ενίσχυσης με V ήταν η μεταφορά περισσότερων ηλεκτρονίων στα γειτονικά άτομα Fe με συνέπεια τη αυξημένη ικανότητα αναγωγής και την βελτιστοποιημένη ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης υδρογόνου καθώς επίσης και τον ανασυνδυασμό της κινητικής των πρωτονίων στη κάθοδο<sup>[18]</sup>. Ο συνδυασμός ενός ηλεκτροκαταλύτη

με ένα υποστηρικτικό υλικό προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι η συνένωση των νανοσωματιδίων και των ηλεκτρολυτών κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών δοκιμών, η οποία είναι ζωτικής σημασίας. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την μακροπρόθεσμη σταθερότητα του ηλεκτροκαταλύτη.<sup>[3]</sup>

Μεταξύ των πολυάριθμων υλικών στήριξης με βάση των άνθρακα, τα χαλάκια από νανοϊνες άνθρακα (CFMs) έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή λόγω της χημικής ανθεκτικότητας, της εξαιρετικής μηχανικής σταθερότητας και της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τη μεταφορά φορτίου. Οι D. Yin et al. παρουσίασαν έναν υβριδικό καταλύτη Pt – WO<sub>3-x</sub>@rGO από Pt, WO<sub>x</sub> και γραφένιο. Σε αυτή την εργασία ορίστηκε μια νέα τροποποιημένη δομή cis-platin τύπου Dawson POM. Το σύμπλεγμα K<sub>6</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>{cis-Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] 32H<sub>2</sub>O (P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Pt) κατασκευάστηκε επιτυχώς με αντίδραση της cis-platin και POM τύπου Dawson. Στη συνέχεια, μέσω φωτοχημικής αναγωγής ο παραγόμενος in situ υβριδικός καταλύτης P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Pt<sub>2</sub>@rGO επιτυγχάνεται με αγκύρωση του POM στο υπόστρωμα του ανηγμένου γραφενίου (rGO). Έπειτα, με τη διαδικασία της πύρωσης το υβρίδιο P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Pt<sub>2</sub>@rGO σχηματίζει ένα νέο τριαδικό υβρίδιο Pt-WO<sub>3-x</sub>@rGO, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική απόδοση κατά τη διάσπαση του νερού. Η υψηλή αυτή απόδοση οφείλεται στον συνδυασμό της επιφάνειας των νανοσωματιδίων Pt<sup>0</sup> πάνω στο υπόστρωμα WO<sub>3-x</sub>, όπου βελτιώνει τη δραστηριότητα τόσο για την αντίδραση HER όσο και για την OER. Ο καταλύτης αυτός απαιτεί δυναμικό κυψέλης 1.55 V για να επιτύχει 10 mA/cm<sup>2</sup> σε αλκαλικές συνθήκες και τα σφαιρικά νανοσωματίδια Pt<sup>0</sup> διασκορπίζονται ευρέως στο υπόστρωμα WO<sub>3</sub>. Κατά την ανάλυση των στοιχείων προέκυψε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα Pt με ποσοστό 1.58%. Ωστόσο ο καταλύτης αυτός παρουσίασε καλύτερη απόδοση για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό 13 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> το οποίο ήταν χαμηλότερο κατά 20% από το υπερδυναμικό του καταλύτη Pt/C (29 mV) και κλίση Tafel 35 mV/dec. Όσον αφορά την αντίδραση OER, το υπερδυναμικό μετρήθηκε 174 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε αλκαλικές συνθήκες και η κλίση Tafel 48 mV/dec επιβεβαιώνοντας την υψηλή δραστηριότητα. Επίσης στις αλκαλικές συνθήκες η δραστηριότητα μάζας μετρήθηκε 27 A/mg σε υπερδυναμικό 30 mV<sup>[19]</sup>. Ο παρακάτω πίνακας ( Πίνακας 4.1) δείχνει τις αποδόσεις διάφορων ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον λευκόχρυσο για τη διάσπαση του νερού.<sup>[3]</sup>



Πίνακας 4.1: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον λευκόχρυσο για τη διάσπαση του νερού.<sup>[3]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
Pt-Cu@Cu <sub>2</sub> O NWs/3DF	72	250	-	56	117	1000 cycles	[20]
Pt-decorated Ni(OH) <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	76	186	1.45	-	-	85 h	[14]
NiFeOxHy/NF-Pt	48	204	1.54	-	28	-	[15]
Pt/NixFe LDHs	100	300	1.47	81.7	53.4	44 h	[21]
NiFe-LDH-Pt-ht	27	90	-	51	12	-	[22]
Pt-NiO/Gr-SUS	79	240	-	41	-	12 h	[23]
Pt-NiMo-OH/NF	34	190	1.47	-	-	160 h	[17]
Pt-NiFe PBA	29	210	1.46	-	43.5	12 h	[16]
Pt-NiFe-LDH/CC	28	228	1.57	-	69	40 h	[24]
Pt-Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> @NiOOH/NF	-	310	1.52	45	-	-	[25]
Ni-Fe-Pt nanocubes	463	333	-	81	65	1000 cycles	[26]
PtNiP MNs/C	54.4	320	1.590	39.3	49.8	2000 cycles	[27]
Ni-Mo@Pt-0.03	26	399	1.58	102.9	-	45 h	[28]
Ptx@Niy-rGO	37	-	1.485	21.03	-	14 h	[29]
NF-Na-Fe-Pt	31	261	1.56	35.98	39.68	12 h	[30]
Pt/NiFeV	19	254	1.54	33	48	10 h	[18]
Pt QDs @Fe-MOF/NF	191	144	1.47	-	34	100 h	[31]
Co-Pt/C-10	50	320	-	152	75	10 h	[32]
PtNi/CNFs	34	151	-	31	159	10 h	[33]
Pt-WO <sub>3-x</sub> @rGO	37	174	1.55	-	-	-	[19]

## 4.2 Καταλύτες με βάση το Παλλάδιο (Pd)

Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το παλλάδιο είναι υποψήφιοι αντικαταστάτες των ηλεκτροκαταλυτών λευκόχρυσου καθώς έχουν αυξημένη δραστηριότητα σε αλκαλικές συνθήκες και μεγαλύτερη διαθεσιμότητα. Επιπλέον η ηλεκτρονιακή δομή του Pd και η δραστηριότητά του, μπορεί να μεταβληθεί προς όφελος της εκάστοτε αντίδρασης, με τη δημιουργία κραμάτων με άλλα μέταλλα ή στηρίζοντας το σε οξείδια μετάλλων.<sup>[3]</sup>

Πρόσφατα με τη βοήθεια της τεχνητής νοημοσύνης και χρησιμοποιώντας τη νοημοσύνη σμήνους, οι S. Lu et al. κατάφεραν για πρώτη φορά να εντοπίσουν ένα δισδιάστατο καρβίδιο του Pd. Η προτεινόμενη μονοστιβάδα a-PdC αποτελείται από άτομα παλλαδίου διασκορπισμένα επαρκώς πάνω σε μία δύσκαμπτη στήριξη από άνθρακα, η οποία έχει μεγάλη σταθερότητα και ισχυρές ηλεκτρικές ιδιότητες σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Αυτό είχε ως συνέπεια, ο καταλύτης να παρουσιάσει μια εξαιρετική απόδοση για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό περίπου 0,01 V, καθώς επίσης και πολύ χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης 0,16 eV.<sup>[34]</sup>

Οι Irapaeola et al. κατάφεραν να αγκυροβολήσουν νανοκαταλύτες Pd σε ένα χημικά εγχαραγμένο οργανομεταλλικό πλαίσιο από Ni και άνθρακα. Το πλαίσιο αυτό δημιουργήθηκε με τη βοήθεια της διαλυτοθερμικής σύνθεσης, υποβοηθούμενη με μικροκύματα. Ο καταλύτης που προέκυψε Pd/Ni/MOFDC έδειξε ότι οι νανοκαταλύτες με επιφάνειες που έχουν μορφολογία σαν νιφάδα παρουσιάζουν καλύτερη κινητική για τις αντιδράσεις HER και OER, σε σχέση με τους αντίστοιχους νανοκαταλύτες νικελίου που έχουν υποστεί επεξεργασία με οξύ. Η ελαφρώς βελτιωμένη κινητική και μεταφορά μάζας οφείλεται στην αυξημένη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, η οποία υπολογίστηκε  $j_{0,s} = 0.1079 \text{ mA/cm}^2$ , στη χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (21 kJ/mol) και στην κλίση Tafel (173 mV/dec). Οι υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος για τον καταλύτη Pd/Ni/MOFDC για την αντίδραση HER σε αλκαλικό περιβάλλον, αποδίδονται στην ισχυρή συνεργασία μεταξύ Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> και του

νανοδομημένου Pd. Το  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  με την άμεση εκρόφιση του  $\text{H}_{\text{ads}}$  από τις ενεργές θέσεις του Pd συμβάλλει στη συνεχή διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}$  και στον άμεσο ανασυνδυασμό του  $\text{H}_{\text{ads}}$  κάνοντας την διεπαφή  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  για την αντίδραση HER σε αλκαλικό περιβάλλον ιδιαίτερα ευεργετική.<sup>[35]</sup>

Οι H. Zhang et al. μέσω πυρόλυσης ενός ανάλογου κυανού της Πρωσίας σχεδίασαν ένα σύνθετο  $\text{PdCoNi}$  ενισχυμένο με N ( $\text{Pd-e-NiCo-PBA-C}$ ). Με την τεχνική της ανταλλαγής των ιόντων το σύνθετο αυτό διερευνήθηκε για την καταλυτική του απόδοση. Το αποτέλεσμα ήταν η αλλαγή της δομής και μορφολογίας του  $\text{Pd-e-NiCo-PBA-C}$  από νανοκύβιο σε κοίλο νανοκλωβό και τέλος σε κωνικά νανοφύλλα με συνέπεια να διατηρήσει σταθερή την καταλυτική δραστηριότητά του για πάνω από 50h για την ολική διάσπαση του νερού. Η σταθερότητα που παρουσίασε ο καταλύτης ήταν καλύτερη σε σχέση με αυτή που έχει αναφερθεί για άλλους ηλεκτροκαταλύτες διπλής λειτουργίας. Η σταθερότητα αυτή αποδίδεται στην εντυπωσιακή ενθυλάκωση των νανοσωματιδίων  $\text{CoPd}_2$  πάνω στον ενισχυμένο με N φορέα γραφίτη, ο οποίος κατάφερε επιτυχώς να εμποδίσει την επικρατούσα διάβρωση. Δοκιμές με LSV έδειξαν μικρή μετατόπιση ύστερα από 5000 κύκλους, επιβεβαιώνοντας την εξαιρετική σταθερότητα ως προς την απόδοσή του. Δοκιμές σε όξινες συνθήκες έδειξαν υπερδυναμικό 47 mV και κλίση Tafel 55 mV/dec, ενώ σε αλκαλικές συνθήκες το υπερδυναμικό βρέθηκε 147 mV και η κλίση Tafel 67 mV/dec. Για την αντίδραση OER η πυκνότητα ρεύματος βρέθηκε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε υπερδυναμικό 309 mV, τιμή συγκρίσιμη με αυτή του εμπορικού καταλύτη  $\text{IrO}_2$  (343 mV). Ο αγωγιμος φορέας γραφίτη επέδειξε διάφορα πλεονεκτήματα τα οποία αποκαλύφθηκαν από την ηλεκτροχημική ανάλυση. Αυτά είναι: η ιδιότητα της διάχυσης των ηλεκτρολυτών, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η ρύθμιση της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης χρησιμοποιώντας ταυτόχρονη ενίσχυση με άζωτο και νικέλιο σε συνδυασμό με μια ιδιαίτερη μορφολογία δωδεκάγωνων νανοφύλλων, συμβάλλοντας έτσι στην εξαιρετική απόδοση για την αντίδραση HER. Όσον αφορά την αντίδραση OER, η υψηλή δραστηριότητα σε όξινες συνθήκες αποδόθηκε στον αγωγιμο φορέα άνθρακα με το μεταλλικό σύνθετο, το οποίο παρέχει ένα υδρόφοβο περιβάλλον για τους ηλεκτροκαταλύτες σε όξινο μέσο.<sup>[36]</sup>

Οι Karuppasamy et al. κατασκεύασαν μια ετεροδιεπαφή από ατελώς εμπλουτισμένους νανοκρύσταλλους Pd εγκλεισμένους σε δομές ημικοίλων νανοσωλήνων  $\text{N-MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$  (HHNT). Το Pd NCs έχει εικοσαεδρική δομή με μέσο μέγεθος περίπου 48,5 nm και ενθυλακώνεται στην επιφάνεια του  $\text{N-MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$ . Ο καταλύτης που προέκυψε  $\text{N-MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$  (HHNT), παρουσίασε αυξημένη δραστηριότητα ως προς τη συνολική διάσπαση του νερού, εμφάνισε τάση κυψέλης 1,56 V σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> και υπερδυναμικό 65 mV για την αντίδραση HER. Επίσης η κλίση Tafel χρησιμοποιήθηκε για την περαιτέρω διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης και των διεργασιών του καταλύτη κατά την αντίδραση HER. Η κλίση Tafel υπολογίστηκε 46.1 mV/dec, τιμή χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του  $\text{Pt/C}$  48.6 mV/dec. Η αξιοσημείωτη καταλυτική δραστηριότητα οφείλεται στη συνεργιστική επίδραση του Pd NCs και της ετεροδιεπαφής  $\text{MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$ . Επιπλέον η διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων και η μοναδική δομή του  $\text{Pd/N-MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$  σε συνδυασμό με τη χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης είχε ως αποτέλεσμα τη βελτιωμένη καταλυτική απόδοση. Για την αντίδραση OER ο καταλύτης εμφάνισε μικρό υπερδυναμικό (180 mV), το οποίο είναι αρκετά μικρότερο από το υπερδυναμικό το εικοσαεδρικού Pd (420 mV) και του  $\text{Pt/C}$  (440 mV). Η διενέργεια EIS, για την περεταίρω εξέταση των μεσοεπιφανειακών αντιδράσεων και της κινητικής του ηλεκτροδίου, έδειξε ότι η χαμηλή τιμή  $R_{\text{ct}}$  (6.18 Ω) του  $\text{Pd/N-MoO}_2 - \text{Mo}_2\text{C}$  ήταν υπεύθυνη για την ταχύτερη κινητική του ηλεκτροδίου και την αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας προσδιορίστηκε ποσοτικά η μοριακή αναλογία του παραγόμενου  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2$ . Το αποτέλεσμα βρέθηκε 1.97:1 και σε σύγκριση με τους θεωρητικούς υπολογισμούς η Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα είναι κοντά στο 100%.<sup>[37]</sup>



Οι W. Zhang et al. για να επιταχύνουν την κινητική των αντιδράσεων HER και OER, πρότειναν τον συνδυασμό του NiFe – LDH με υλικό που είχε ως βάση το Pd και τον σχηματισμό νανοφύλλων Pd/NiFeO<sub>x</sub>. Το αποτέλεσμα ήταν ο καταλύτης να επιδείξει εξαιρετικά υψηλή σταθερότητα για 50 h ύστερα από δοκιμές σε διάφορες συνθήκες. Τα νανοφύλλα Pd/NiFeO<sub>x</sub> που συντέθηκαν σε αλκαλικό περιβάλλον (1M KOH) παρουσίασαν εξαιρετική δραστηριότητα για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό 76 mV, ενώ σε όξινο περιβάλλον (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) χρειάστηκε υπερδυναμικό 180 mV. Επίσης η πυκνότητα ρεύματος μετρήθηκε 10 mA/cm<sup>2</sup> με υπερδυναμικό 46 mV για την HER και 169 mV για την OER. Με ηλεκτρολύτη ρυθμιστικό φωσφορικών σε ισότονο διάλυμα (PBS) 1M, το υπερδυναμικό για την αντίδραση HER μετρήθηκε 75 mV και για την OER 310 mV. Εξαιτίας των εξαιρετικών διλειτουργικών δραστηριοτήτων των νανόφυλλων Pd/NiFeO<sub>x</sub> που επέδειξαν σε ένα ευρύ φάσμα pH, κατασκευάστηκε μια ηλεκτρολυτική κυψέλη από νανόφυλλα Pd/NiFeO<sub>x</sub> τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο για την διερεύνηση της απόδοσης της συνολικής διάσπασης του νερού. Η κυψέλη Pd/NiFeO<sub>x</sub>||Pd/NiFeO<sub>x</sub> για να φτάσει τα 10 mA/cm<sup>2</sup> χρειάστηκε τάση μόνο 1.57 V σε διάλυμα 1M KOH και Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα κοντά στο 100% [38]. Στον Πίνακα 4.2 φαίνονται οι αποδόσεις για τις αντιδράσεις HER και OER για διάφορους καταλύτες με βάση το Pd. [3]

Πίνακας 4.2: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον παλλάδιο για τη διάσπαση του νερού. [3]

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
PdP2@CB	27.5	270	1.59	29.5	78.6	5000	[39]
Pd/MOFDC	35	-	-	-	-	-	[35]
Pd/NiFeO <sub>x</sub>	180	76	1.57	78.03	59.18	50 h	[38]
Pd/N-MoO <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C	65	180	1.56	46.1	67.2	50 h	[37]
Pd-NP@MPC	95	-	1.65	62	-	50 h	[40]
Pd <sub>3</sub> P/NPC	277	360	1.65	120	73	-	[41]
PdC monolayer (a-PdC)	10	360	-	-	-	-	[34]
RGO/MoS <sub>2</sub> /Pd	86	245	-	35.9	42	-	[42]
Pd-e-NiCo-PBA-C	147	309	1.6	67	67	50 h	[36]
Pd-NiFe-LDH/NF	130	156	1.514	46	64	60 h	[43]
Palladium and cobalt based (PdCo)	78	310	-	42	73	71 h	[44]

### 4.3 Καταλύτες με βάση το Ρόδιο (Rh)

Ένα άλλο ευγενές μέταλλο στο οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή είναι το ρόδιο. Το Rh μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για διάφορες τιμές pH καθώς παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Τα πιο σημαντικά είναι η αντοχή στη διάβρωση, η αξιοσημείωτη σταθερότητα, η αντιτοξική φύση του καθώς και η ισχυρή ηλεκτροχημική απόδοσή του. Οι ιδιότητες του Rh έχουν αναφερθεί σε διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί. Οι Duan et al. ανέφεραν τις υψηλές αποδόσεις για τις αντιδράσεις HER και OER σε όξινες συνθήκες, ενός νέου νανοκύβου από φωσφίδιο του ροδίου (Rh<sub>2</sub>P). Την ίδια παρατήρηση έκαναν και οι F. Yang et al. για τα νανοσωματίδια με βάση το Rh, τα οποία επέδειξαν πολύ υψηλές αποδόσεις για την αντίδραση HER, ενώ οι Y. Zhao et al. κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα κατασκευάζοντας διλειτουργικούς καταλύτες από νανόφυλλα Rh (Rh NSs) για τη διάσπαση του νερού. Πρόσφατα, ιδιαίτερη προσοχή έχει τραβήξει η διπλή στιβάδα υδροξειδίου εξαιτίας της πολύ καλής ηλεκτροκαταλυτικής σταθερότητάς του. Ανάμεσα στα διάφορα υδροξείδια, αυτά του σιδήρου και νικελίου έχουν καλύτερες αποδόσεις για την αντίδραση OER, ωστόσο η απόδοσή τους για την αντίδραση HER είναι αρκετά μικρή. [3]

Οι H. Sun et al. χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο κατασκεύασαν καταλύτη NiFe – LDH ενισχυμένο με Rh, ο οποίος παρουσίαζε μορφολογία νανοφύλλων. Σε αλκαλικό μέσο ο καταλύτης αυτός είχε υπερδυναμικό 24 mV και κλίση Tafel 27 mV/dec. Τα άτομα του ροδίου πέτυχαν την

επιτάχυνση της διάσπασης των μορίων του νερού και αύξηση της απόδοσης. Η βελτιωμένη κινητική της αντίδρασης ελέγχθηκε και με μετρήσεις που πάρθηκαν με τη μέθοδο EIS. Η βελτιωμένη κινητική που παρατηρήθηκε κατά τη μεταφορά φορτίου καθώς και η γρήγορη φαρανταϊκή διαδικασία αποδίδεται στη χαμηλή τιμή της  $R_{ct}$ . Με τη βοήθεια των ηλεκτροχημικών ενεργών επιφανειών εξετάστηκε η εγγενής καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη NiFeRh – LDH και βρέθηκε  $1336,3 \text{ cm}^{-2}$ , τιμή αρκετά υψηλή που οφείλεται στη δομή των νανοφύλλων, του μεγάλου αριθμού κενών θέσεων οξυγόνου καθώς και στη διαθεσιμότητα ενός μεγάλου αριθμού από ενεργές θέσεις. Το υπερδυναμικό για την αντίδραση OER μετρήθηκε  $204 \text{ mV}$ , αρκετά χαμηλότερο από τους καταλύτες  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  και  $\text{NiFeVLDH}$ . Επιπλέον ο καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική απόδοση για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της ουρίας (UOR) καθώς η ηλεκτρολυτική κυψέλη, χρησιμοποιώντας ουρία ως μέσο χρειάστηκε υπερδυναμικό μόλις  $1,3 \text{ V}$  για  $10 \text{ mA/cm}^2$  πυκνότητα ρεύματος. Χρησιμοποιώντας την DFT, οι υπολογισμοί έδειξαν πως η αυξημένη δραστηριότητα οφείλεται στη μετατόπιση του κέντρου της D-Band και στις κενές θέσεις οξυγόνου.<sup>[45]</sup>

Οι Cao et al. με σκοπό να μειώσουν το κόστος και να ενισχύσουν την ηλεκτροχημική απόδοση, κατασκεύασαν ένα κράμα από ευγενές και μη ευγενές μέταλλο για όλες τιμές pH. Χρησιμοποίησαν νανοκρυστάλλους 1D και νανοσωλήνες με βάση το χαλκό λόγω της υψηλής καταλυτικής δραστηριότητάς τους. Οι υπολογισμοί που έγιναν με βάση την DFT, έδειξαν ότι ο σχηματισμός του καταλύτη RhCu NTs οφείλεται στην εγχάραξη των νανοσυρμάτων και στα δύο άκρα. Ο καταλύτης επέδειξε αυξημένες εξωτερικές αλλά και εσωτερικές ενεργές θέσεις εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση. Μέσω της υγρής χημικής μεθόδου συντέθηκαν RhCu NTs οι οποίοι παρουσίασαν πολύ υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό  $\eta_{10}$  8, 12 και  $57 \text{ mV}$  σε διαλύματα  $1 \text{ M KOH}$ ,  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  και  $0,1 \text{ M PBS}$  αντίστοιχα. Η μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και η χαμηλή τιμή της κλίσης Tafel αποδεικνύουν την υψηλότερη δραστηριότητα και την ταχύτερη κινητική για την αντίδραση HER σε όλες τις τιμές pH σε σχέση με τον καταλύτη Pt/C. Η εξαιρετική απόδοση για την αντίδραση HER επιβεβαιώθηκε και από τους υπολογισμούς DFT, οι οποίοι δείχνουν ότι σε αλκαλικό μέσο η μετάπτωση στην ηλεκτρονιακή δομή προκαλείται από την υψηλή περιεκτικότητα σε Rh.<sup>[46]</sup>

Στη βιομηχανία, για την αφαίρεση του οξυγόνου (HDO), του αζώτου (HDN) ή του θείου (HDS), χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες, φωσφίδια μετάλλων σπάνιων γαιών και ως εκ τούτου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για χρήση τους στην ηλεκτροκατάλυση. Ένα από τα φωσφίδια που ξεχωρίζει για τις διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις που παρουσιάζει καθώς και για την εντυπωσιακή ηλεκτροκαταλυτική του απόδοση είναι αυτό του ροδίου. Οι X. Wu et al. συνέθεσαν νανοσωματίδια φωσφιδίων του ροδίου και τα εμφύτευσαν σε άνθρακα ενισχυμένο με άζωτο και φώσφορο με αρκετά χαμηλή φόρτωση Rh περίπου  $39,2 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ . Ο καταλύτης που προέκυψε ( $\text{Rh}_2\text{P-N/P-CC}$ ) παρουσίασε υψηλότερη απόδοση από τον Pt/C καθώς επίσης και μεγάλη σταθερότητα. Συγκεκριμένα το υπερδυναμικό για την αντίδραση HER μετρήθηκε  $5 \text{ mV}$  σε  $20 \text{ mA/cm}^2$  και παρατηρήθηκε μία αύξηση  $13 \text{ mV}$  στα  $100 \text{ mA/cm}^2$  ύστερα από 40 ώρες. Επίσης η κλίση Tafel βρέθηκε  $47 \text{ mV/dec}$ . Για την αντίδραση OER το απαιτούμενο υπερδυναμικό βρέθηκε  $274 \text{ mV}$  για την επίτευξη πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Οι εξαιρετικές αυτές τιμές του καταλύτη δείχνουν την υψηλή ηλεκτροκαταλυτική του απόδοση που αποδίδεται στα μοναδικά δομικά και συνθετικά χαρακτηριστικά του, καθιστώντας τα νανοσωματίδια  $\text{Rh}_2\text{P}$  αποτελεσματικούς καταλύτες με ελάχιστη φόρτωση Rh. Η ομοιόμορφη κατανομή και η μερική προσκόλληση των ενισχυμένων ατόμων βελτιώνουν σημαντικά τη σταθερότητα του καταλύτη κατά την αντίδραση της ηλεκτρόλυσης σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος.<sup>[47]</sup>

Στον τομέα της κατάλυσης μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει οι ηλεκτροκαταλύτες δύο διαστάσεων εξαιτίας της ικανότητάς τους να επιταχύνουν την ηλεκτρόλυση του νερού. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν τεράστια ειδική επιφάνεια, υψηλή περιεκτικότητα σε συντονισμένα άτομα και μεγάλη πυκνότητα αιχμών και ατελειών. Τέτοιες ιδιότητες παρουσιάζουν τα υλικά με βάση το γραφένιο, όπως το γραφένιο ως ηλεκτροενεργό συστατικό, το ανηγμένο γραφένιο, κβαντικές κουκίδες γραφενίου, ενισχυμένο γραφένιο και δραστικοποιημένη στήριξη γραφενίου. Οι Narwade et al. σχεδίασαν έναν υβριδικό καταλύτη αποτελούμενο από νανοσωματίδια ροδίου, διακοσμημένα πάνω σε οξείδιο του γραφενίου με υψηλή έκθεση σε ενεργές θέσεις νανοσφαιριδίων (NS) ροδίου. Η μικρή κλίση Tafel (10 mV/dec) για την αντίδραση HER αποδεικνύει την ταχύτερη κινητική, ενώ για τον καταλύτη Rh-GO το υπερδυναμικό των 2 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> για την αντίδραση HER καταδεικνύει την υψηλότερη δραστηριότητά του. Χρησιμοποιώντας την EIS υπολογίστηκε η Rct 6.6 Ω που δείχνει την βελτιωμένη μεταφορά των ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση HER σε όξινο μέσο. Όσον αφορά την αντίδραση OER, η κλίση Tafel βρέθηκε 27 mV/dec και χρειάστηκε υπερδυναμικό 0.23 mV για 10 mA/cm<sup>2</sup>. Οι τιμές αυτές υποστηρίζουν την αναγέννηση του δηλητηριασμένου υδροξυλίου από το ρόδιο, που συνεπάγεται υψηλή απόδοση και μειωμένο κόστος παραγωγής υδρογόνου κατά την ηλεκτρόλυση. Η διακόσμηση των νανοσωματιδίων Rh πάνω στο οξείδιο του γραφενίου είναι ο λόγος για την εξαιρετική απόδοση καθώς αυξάνει την βιωσιμότητα κατά την διεπιφανειακή μεταφορά των ηλεκτρονίων<sup>[48]</sup>. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 4.3) συνοψίζονται οι αποδόσεις για τις αντιδράσεις HER και OER για διάφορους καταλύτες με βάση το Rh.<sup>[3]</sup>

Πίνακας 4.3: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Rh για τη διάσπαση του νερού.<sup>[3]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
Rh1Sn2/SWNT	46	312	1.56	81.11	71.69	5000 cycles	[49]
Rh NSs on graphene oxide	2	0.23	-	10	27	-	[48]
RhCu NTs	8	315	-	40	86	12 h	[46]
Rh6Cui NCs	17	300	1.55	29	70	10000 cycles	[50]
Rh/NiFeRh-LDH	58	-	1.46	81.3	40	-	[51]
NiFeRh-LDH	24	290	1.455	27	29	80 h	[45]
Rh-doped CoFe-ZLDH	28	245	1.46	42.8	-	-	[52]
Echinops-like Rh PNNSs	-	79.5	1.61	55.1	-	-	[53]
Rh2P-N/P-CC	5	274	1.7	47	61	40 h	[47]
Fe, Rh-Ni2P/NF	73	226	1.62	-	52.7	-	[54]

#### 4.4 Καταλύτες με βάση το Ιρίδιο (Ir)

Το ιρίδιο είναι ένα ευγενές μέταλλο, το οποίο λόγω της θέσης του κοντά στην κορυφή του διαγράμματος ηφαιστείου για την αντίδραση HER, λαμβάνει ιδιαίτερη προσοχή από τους επιστήμονες ως εναλλακτικό του Pt. Έχει μικρή ενέργεια σύνδεσης υδρογόνου και για αυτό επιλέγεται πρώτο για την χημειορρόφηση του υδρογόνου. Σε δοκιμές προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου το Ir με έδρα κρυστάλλου (111) παρουσιάζει θερμική σταθερότητα, ενώ η αναλογία προσρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου είναι πιο ισορροπημένη σε σχέση με το Ir (100).<sup>[10]</sup>

Το ιρίδιο μπορεί να συνδυαστεί με άλλα μη ευγενή μέταλλα έτσι ώστε να μειωθεί η κατανάλωσή του και ταυτόχρονα να αλλάξει την ηλεκτρονιακή του δομή και την ενέργεια προσρόφησης με αποτέλεσμα την αύξηση στην εγγενή του δραστηριότητα κατά την αντίδραση διάσπασης του νερού. Οι R. Fan et al. χρησιμοποιώντας την διαλυτοθερμική σύνθεση ενίσχυσαν το ιρίδιο με NiCo-διπλής στιβάδας υδροξειδίου. Ο καταλύτης Ir-NiCo LDH, με τη βοήθεια της εικόνας FESEM, παρουσίασε κουκίδες 0,2 nm ομοιογενώς διασκορπισμένες στα νανοφύλλα NiCo LDH. Ο καταλύτης επέδειξε μια

εξαιρετική σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα, περισσότερο από 200 h, κάτι που τον καθιστά τον καλύτερο καταλύτη ανάμεσα σε όλους τους διλειτουργικούς καταλύτες που έχουν μελετηθεί, ακόμα και από τα ζευγάρια Pt/C και Ir/C. Αυτό αποδίδεται σε δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι ότι πάνω στο πλέγμα του Ir-NiCo LDH τα άτομα του ιριδίου υπάρχουν ως ανεξάρτητα σκεδασμένα άτομα, τα οποία συνδέονται ηλεκτρικά με το NiCo LDH πολύ ισχυρά. Η ισχυρή αυτή σύνδεση είναι ζωτικής σημασίας για την σταθερότητα του καταλύτη κάτω από συνθήκες εργασίας. Ο δεύτερος παράγοντας αποδίδεται στις κρυσταλλικές ατέλειες που βρέθηκαν λόγω της γαλβανικής μετατόπισης μεταξύ του NiCo LDH και του πρόδρομου Ir. Ο καταλύτης πέτυχε 10 mA/cm<sup>2</sup> με υπερδυναμικό 21 mV για την αντίδραση HER και 192 mV για την αντίδραση OER. Οι κλίσεις Tafel για τις HER και OER υπολογίστηκαν 35 mV/dec και 41.2 mV/dec αντίστοιχα. Επιπλέον ο καταλύτης πέτυχε μια εξαιρετική απόδοση με τάση κυψέλης 1.45 V σε αλκαλικό μέσο, που οφείλεται στη συνεργιστική επίδραση των διεργασιών HER και OER, στην ECSA και στην ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για την καλύτερη κατανόηση της κινητικής που σχετίζεται με την καταλυτική δραστηριότητα χρησιμοποιήθηκαν μελέτες EIS, ενώ με το διάγραμμα Nyquist διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης παρουσίασε μόνο μια μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct} = 0,65 \Omega$ ). Κατά την πραγματοποίηση ηλεκτρόλυσης του νερού για 90 λεπτά η Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα ήταν περίπου 100%.<sup>[55]</sup>

Μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στον έλεγχο της διεπαφής έτσι ώστε να βελτιωθεί η καταλυτική απόδοση, δημιουργώντας ατελείς ενεργές θέσεις κάτι που ενισχύει σημαντικά την ομοδιεπαφή. Οι ομοδιεπαφές προκαλούν ατέλειες λόγω παραμόρφωσης του πλέγματος και ενισχύουν έτσι την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Η ξεχωριστή μορφολογία των υλικών με βάση το Ir απαιτεί περεταίρω διερεύνηση, η οποία είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Οι Gao et al. χρησιμοποιώντας μια απλή ελεγχόμενη μέθοδο χωρίς επιφανειοδραστικές ενώσεις ανέπτυξαν μια ομοδιεπαφή νανοδακτυλίων (NRs) με αρχιτεκτονική που μοιάζει με βραχιόλι. Η σύνθεση του IrCo<sub>x</sub> έγινε με συνδυασμό της διαδικασίας εγχάραξης και της αναγωγής, ενώ με την βοήθεια της EDX επιβεβαιώθηκε η δομή βραχιολιού η οποία διαμορφώθηκε από άφθονες ομοδομές διεπαφών. Τα νανοσύρματα IrCo<sub>0.14</sub>, σύμφωνα με την LSV, παρουσίασαν βελτιωμένη δραστηριότητα και κινητική κατά την αντίδραση HER σε σύγκριση με τον καταλύτη C-IrCo<sub>0.14</sub>. Το υπερδυναμικό που χρειάστηκε ήταν 16 mV και η κλίση Tafel υπολογίστηκε 28.8 mV/dec. Για την αντίδραση OER το υπερδυναμικό που χρειάστηκε για 10 mA/cm<sup>2</sup> ήταν 278 mV.<sup>[56]</sup>

Οι J. Chen et al. συνέθεσαν ένα κράμα ιριδίου και σιδήρου με μορφολογία σε μορφή ηφαιστείου έτσι ώστε να παρέχεται μια υψηλή ειδική επιφάνεια με άφθονες ενεργές περιοχές ενισχύοντας κατά τον τρόπο αυτό την καταλυτική δραστηριότητα. Το κράμα δημιουργήθηκε υδροθερμικά με περιεκτικότητα 0.546 wt% σε ιρίδιο παρουσιάζοντας μια εξαιρετική απόδοση τόσο για την αντίδραση HER, όσο και για την αντίδραση OER και συνολικά για τη διάσπαση του νερού. Για την αντίδραση HER το υπερδυναμικό ήταν 25.6 mV και για την OER 220 mV, ενώ και σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος της τάξεως των 1000 mA/cm<sup>2</sup> τα υπερδυναμικά που χρειάστηκαν ήταν 327 mV και 410 mV για τις HER και OER αντίστοιχα. Επιπλέον ο καταλύτης παρουσίασε μεγάλη σταθερότητα ακόμα και μετά από 124 h λειτουργίας, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις εικόνες SEM και από τα φάσματα XPS όπου έδειξαν τις στοιχειακές και δομικές καταστάσεις να έχουν διατηρηθεί. Για τη διάσπαση του νερού απαιτήθηκε 1.51 V για πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> και 1.75 V για 500 mA/cm<sup>2</sup>. Η εξαιρετική απόδοση του καταλύτη αποδίδεται σε τρεις παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας έχει να κάνει με τον συνδυασμό Ir και Fe, ο οποίος αυξάνει την εγγενή καταλυτική δραστηριότητα. Ο δεύτερος παράγοντας οφείλεται στη δομή ηφαιστείου, η οποία παρέχει αρκετές ενεργές περιοχές. Ο τρίτος παράγοντας αποδίδεται στην ιδιαίτερη δομή η οποία μπορεί να διατηρήσει πολύ υψηλή σταθερότητα.<sup>[57]</sup>

Τελευταία χρησιμοποιούνται πολλά οξείδια μετάλλων σε συνδυασμό με ιρίδιο με στόχο την αντιμετώπιση μιας ανεπαρκούς απόδοσης και σταθερότητας. Αρκετοί 3D περοβσκίτες με βάση το ιρίδιο ( $\text{AIrO}_3$  όπου A: αλκαλική γαία/αλκάλιο/μεταλλικό ιόν) διερευνώνται. Οι L. Zhang et al. κατασκεύασαν περοβσκίτες ιριδίου-στροντίου  $\text{SrIrO}$  (στρωτό  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  τροποποιημένο με φάση  $6\text{H SrIrO}_3$ )<sup>[58-34]</sup>. Η σταθερότητα του  $\text{IrO}_6$  με οκταεδρική δομή βελτιώθηκε μετά την έκπλυση των κατιόντων κατά τη διάρκεια της κατάλυσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην πολυεπίπεδη φύση του υλικού, το οποίο έχει την ικανότητα να διευκολύνει τα κατιόντα να εξαχθούν χωρίς να υποστεί μεταβολές η θεμελιώδη δομή. Θεωρητικοί αλλά και πειραματικοί υπολογισμοί έχουν αποδείξει ότι η παραμορφωμένη μονοκλινική εξαγωνική δομή του 3D  $6\text{H SrIrO}_3$  είναι πιο δραστική για την αντίδραση OER. Ο καταλύτης παρουσίασε άριστη καταλυτική δραστικότητα με υπερδυναμικό 18.2 mV σε 500 mA/cm<sup>2</sup>. Επίσης κατά την δοκιμή δημιουργήθηκε ένα στρώμα  $\text{IrO}_x$  με μία οκταεδρική δομή  $\text{IrO}_6$ , όπου το  $\text{IrO}_6$  κυριαρχεί στη στρώση  $\text{IrO}_x$  μετά την έκπλυση του Sr και ως εκ τούτου ο καταλύτης  $\text{SrIrO}_3$  εμφανίζει εξαιρετική καταλυτική δραστικότητα για την αντίδραση HER. Επιπλέον η παρουσία του Ir πάνω στην καταλυτική επιφάνεια είναι ο λόγος για τον οποίο προκύπτει υψηλή καταλυτική δραστικότητα ακόμα και μετά από συνεχόμενες δοκιμές της αντίδρασης HER, καθώς επίσης και καλύτερη τιμή κλίσης Tafel (30.6 mV/dec) η οποία είναι πολύ κοντά με αυτή του καταλύτη Pt/C (27.5 mV/dec). Η τιμή αυτή δείχνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού Volmer-Tafel. Επίσης το δυναμικό που χρειάστηκε ο καταλύτης για την πλήρη διάσπαση του νερού σε μία κυψέλη μετρήθηκε 1.5 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup>, η οποία αποτελεί μία από τις καλύτερες τιμές δυναμικού σε σύγκριση με άλλους καταλύτες.<sup>[3]</sup>

Τελευταίες μελέτες έχουν δείξει ότι τα στοιχεία μετάπτωσης 3D, όταν συνδυάζονται με Ir, είναι ικανά να χειραγωγήσουν την ηλεκτρονιακή δομή του Ir βελτιώνοντας την δραστικότητά του και να μειώσουν τη συνολική ποσότητα χρήσης του. Σημαντικό ρόλο μπορεί επίσης να παίζει η ενίσχυση με ετεροάτομα σε υλικά από άνθρακα, τα οποία έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν την ηλεκτρονιακή δομή και την αλληλεπίδραση του μετάλλου με τη στήριξη. Οι Z. Zhang et al. έφτιαξαν τον σύνθετο καταλύτη Ir/Fe@NCNT με περιεκτικότητα σε Ir 4% wt, για την αντίδραση καθόδου και κατάφεραν να πετύχουν ρεκόρ χαμηλού υπερδυναμικού 4.7 mV σε 10mA/cm<sup>2</sup>. Για τη σύνθεση του καταλύτη Ir(20)/Fe@NCNT-900 πραγματοποιήθηκε πυρόλυση χλωριούχου σιδήρου, μελαμίνης και τριχλωριούχου σιδήρου. Η τιμή της κλίσης Tafel βρέθηκε κοντά με αυτή του καταλύτη Pt/C, ενώ η  $R_{ct}$  υπολογίστηκε με βάση το διαγράμμα Nyquist ίση με 0,93 Ω, κάτι που δείχνει τη γρήγορη μεταφορά φορτίου κατά την αντίδραση HER. Ο TOF μετρήθηκε 6.65 s<sup>-1</sup> η οποία είναι εξαιρετική σε σχέση με τους περισσότερους καταλύτες με βάση το Ir, δείχνοντας παράλληλα πως ο καταλύτης είναι πολύ δραστήσιος και κατά την αντίδραση OER. Η συνεργιστική επίδραση του Fe, NCNT και του Ir αποτελεί το λόγο για αυτή την υψηλή απόδοση του καταλύτη, ενώ παράλληλα τα NCNTs προστατεύουν τα μέταλλα από την άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη προσφέροντας αγωγίμη στήριξη και θωράκιση. Η αλληλεπίδραση του Fe με το Ir βελτιώνει την ηλεκτρονιακή δομή του Ir διευκολύνοντας θερμοδυναμικά τις αντιδράσεις HER και OER. Επιπλέον η αλληλεπίδραση των δύο μετάλλων σε συνδυασμό με το NCNT μπορούν και μειώνουν τη συσσωμάτωση και τη διάλυση των ατόμων Ir, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούν βελτιωμένες ενεργές θέσεις για τις αντιδράσεις HER και OER<sup>[59]</sup>. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.4) παρατίθενται οι επιδόσεις διάφορων καταλυτών με βάση το Ir.<sup>[3]</sup>

Πίνακας 4.4: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Ir για τη διάσπαση του νερού.<sup>[3]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
IrW nanobranches	16	271	1.58	31.4	66.3	16 h	[60]
IreCo electrocatalysts	108	-	-	36	-	10 h	[61]
Ir/GF	7	290	-	30	46	2000 cycles	[62]
Ir-NS	133	254	1.51	72.5	-	1000 cycles	[63]
SA-Ir@GS	-	-	1.65	88.4	-	5h	[64]
Ir-NR/C	-	290	-	20.3	72.4	-	[65]
IrCo <sub>0.14</sub> NRs	16	278	1.53	28.8	41.7	14 h	[56]
Si-Ir	114	343	-	36.5	-	-	[66]
Volcano-like FeIr/NF	25.6	220.0	1.51	50.46	64.78	124 h	[57]
Au@AuIr <sub>2</sub>	29	-	1.55	15.6	-	40 h	[67]
IrxCo <sub>1-x</sub> alloy nanotubes	6	246	-	25.1	-	2.7 h	[68]
AuIr@CNT	27.3	257	1.51	30.2	77.6	50 h	[69]
SrIrO	18.2	245	1.50	30.6	47.4	40 h	[58]
Ir-CoxNi <sub>1-x</sub> O/NF	53	260	1.55	70	48	-	[70]
IrxMn <sub>(1-x)</sub> Oy & L12-IrMn <sub>3</sub> hybrid	36	-	-	31.6	-	-	[71]
(Ni <sub>0.93</sub> Ir <sub>0.07</sub> /rGO)	32.5	271.8	1.52	137.1	55.9	24 h	[72]
Ir(20)/Fe@NCNT-900	4.7	300	1.52	31.9	64.5	4 h	[59]
NiIr@N-C/NF	32	329	1.50	107.5	82.2	10 h	[73]
Ir@N-G-750	19	303	1.6	26	50	-	[74]
Ir@N-G-600	92.5	327	-	41	74	28 h	[75]
Ir/N-rGO	76	260	1.74	45.8	60.4	25 h	[76]
Ir-SA@Fe@NCNT	26	250	1.51	31.8	64.8	12 h	[77]
Ir/WO <sub>3</sub> /rGO	53	265	1.53	43	62	-	[78]
Ir-doped NiCo LDH	21	192	1.45	33.2	41.2	200 h	[55]

#### 4.5 Καταλύτες με βάση το Ρουθίνιο (Ru)

Το ρουθίνιο ανήκει και αυτό στην ομάδα των ευγενών μετάλλων και έχει συγκεντρώσει επίσης σημαντικό ενδιαφέρον στον τομέα της ηλεκτρόλυσης του νερού. Είναι οικονομικά αποδοτικό καθώς το κόστος του φθάνει μόλις το ένα τέταρτο από αυτό του Pt. Η ισχύς δεσμού υδρογόνου είναι παρόμοια με αυτή του λευκόχρυσου (περίπου 65 kcal/mol), ενώ και η αντοχή του στη διάβρωση σε όξινους καταλύτες είναι ιδιαίτερα υψηλή <sup>[79]</sup>. Σε μια μελέτη που έγινε από τους Reier et al. για την δραστηριότητα και τη σταθερότητα των νανοσωματιδίων οξειδίου του Ru, Ir και Pt, παρατηρήθηκε ότι το οξείδιο του Ru παρουσιάζει τη μικρότερη μείωση της δραστηριότητας του. Επίσης η απόδοσή του κατά την αντίδραση HER είναι παρόμοια με αυτή του Pt. Όλες αυτές οι ιδιότητες που επιδεικνύει το Ru σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος εξηγεί το λόγο για τον οποίο οι καταλύτες με βάση το ρουθίνιο παίζουν σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροκατάλυση. <sup>[3]</sup>

Οι Cen et al. για την επίτευξη υψηλής απόδοσης για τη συνολική ηλεκτρόλυση του νερού συνέθεσαν έναν καταλύτη νανოსύρματος NiCoP ενισχυμένο με Ru. Οι ιδιαίτερες αυτές δομές 3D νανოსύρματος εξασφαλίζουν την ομοιόμορφη κατανομή του Ru πάνω στο NiCoP με αποτέλεσμα να προκύπτει ένας καταλύτης Ru-NiCoP/NF με υψηλή ECSA, γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων, ευνοϊκές κινητικές ιδιότητες αντίδρασης, υψηλή δραστηριότητα και μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων. Η βελτιωμένη απόδοση του καταλύτη αποδεικνύεται και από τις απαιτήσεις υπερδυναμικού για τις αντιδράσεις HER και OER. Για την αντίδραση HER απαιτήθηκε 32.3 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και 233.8 mV σε 50 mA/cm<sup>2</sup> για την OER. Επιπλέον για την άντληση περισσότερων πληροφοριών σχετικά με την κινητική της HER αναλύθηκε η κλίση Tafel και βρέθηκε 60.9 mV/dec, η οποία είναι αρκετά χαμηλότερη σε σχέση

με τον αφρό Ni. Η βελτιωμένη απόδοση επιβεβαιώθηκε και από την υψηλή τιμή της  $C_{dl}$  η οποία πάρθηκε από την ECSA και οφείλεται στον μεγάλο αριθμό εκτιθέμενων ενεργών θέσεων. Μέσω του γραφήματος EIS Nyquist υπολογίστηκε η τιμή  $R_{ct}$ , η οποία ήταν μικρότερη κάτι που συνεπάγεται γρήγορη μεταφορά φορτίου για την OER. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μελέτη για την πλήρη αξιολόγηση της κυψέλης. Η ηλεκτρολυτική κυψέλη δοκιμάστηκε για 140 h σε πυκνότητα ρεύματος  $100 \text{ mA/cm}^2$ , με τον καταλύτη να δείχνει εξαιρετική μακροπρόθεσμη σταθερότητα όσον αφορά τις εφαρμογές για διάσπαση του νερού. Για την Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα, συγκρίθηκαν οι θεωρητικοί και πραγματικοί όγκοι των αερίων  $H_2$  και  $O_2$  σε πυκνότητα ρεύματος  $25 \text{ mA/cm}^2$  και βρέθηκε για τον καταλύτη Ru-NiCoP/NF περίπου 100%.<sup>[80]</sup>

Μία πολύ καλή τεχνική είναι η χρήση διχαλκονιδίων μετάλλων μετάπτωσης ενισχυμένα με ευγενές μέταλλο. Εξαιτίας της μοναδικής δομής του και των ηλεκτρονιακών του ιδιοτήτων, μεγάλη προσοχή έχει προσελκύσει το στρωματοποιημένο 2H-σουλφίδιο του μολυβδαινίου ( $MoS_2$ ). Το 1T- $MoS_2$  έχει μια δομή πλούσια σε αιχμές, η οποία προσφέρει μια υψηλή αναλογία εκτιθέμενων επιφανειακών ατόμων και τεράστιας ειδικής επιφάνειας, με συνέπεια την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης HER. Οι Maiti et al. σχεδίασαν έναν υβριδικό καταλύτη  $CuO/MoS_2$  ενισχυμένο με Ru. Κατά τη μελέτη της καθόδου έγινε ηλεκτροχημική μέτρηση η οποία αποκάλυψε υπερδυναμικό 198 mV και τιμή κλίσης Tafel 113 mV/dec. Αντίστοιχα για την άνοδο ο καταλύτης παρουσίασε μια εξαιρετική τιμή υπερδυναμικού (201 mV σε  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) και κλίση Tafel 229 mV/dec. Η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα οφείλεται στον συνδυασμό  $CuO$  και Ru και την αύξηση των ενεργών θέσεων. Επιπλέον με τη χρήση της CV και της ECSA υπολογίστηκαν διάφοροι δείκτες απόδοσης όπως η  $C_{dl}$  και η  $R_f$ , οι τιμές των οποίων σε συνδυασμό με τον σημαντικό συντελεστή τραχύτητας του υβριδικού καταλύτη σε αλκαλικό μέσο εξηγούν την ισχυρή απόδοσή του κατά την αντίδραση OER.<sup>[81]</sup>

Το τελευταίο διάστημα ιδιαίτερη προσοχή έχουν κερδίσει τα αεροπήγματα ευγενών μετάλλων για ηλεκτροχημικές εφαρμογές, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους, την πορώδη φύση τους και τις πολυάριθμες ενεργές θέσεις. Οι S. Yan et al σχεδίασαν ένα τρισδιάστατο αερόπηγμα ρουθηνίου με μοναδική πορώδη δομή σε αλκαλικές και όξινες συνθήκες, με αποτέλεσμα η απόδοση του κατά τη διάσπαση του νερού να ξεπερνά αυτή του καταλύτη Pt/C. Το υπερδυναμικό που χρειάστηκε ήταν 36 mV, καλύτερο από του Ru, Ru-60 και του καταλύτη 20% Pt/C. Επίσης κατά την αντίδραση HER σε αλκαλικό περιβάλλον παρατηρήθηκε να ακολουθείται ο μηχανισμός Volmer-Tafel, που συνεπάγεται χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και κατ' επέκταση αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Ο καταλύτης Ru-30 χρειάστηκε δυναμικό κυψέλης 1.48 V για  $10 \text{ mA/cm}^2$ .<sup>[82]</sup>

Οι B. Yang et al. μελέτησαν νανοσωματίδια RuCoP σε άνθρακα ενισχυμένα με άζωτο. Ο καταλύτης αυτός έχει ρομβοειδή μορφή με ευθείες άκρες και φέρει την ετικέτα RuCoP@CN. Σχεδιάστηκε με in situ απανθράκωση με το σχηματότυπο ZIF-67. Για την κατανόηση της επίδρασης της δομής του καταλύτη στην καταλυτική απόδοση έγινε χρήση της TEM και αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι η προσθήκη των ατόμων Ru προκάλεσε αύξηση στους κροσσούς του κρυσταλλικού πλέγματος του RuCoP. Το υπερδυναμικό που απαίτησε ο ηλεκτροκαταλύτης ήταν 24 mV, ενώ για την περεταίρω διερεύνηση της καταλυτικής δραστηριότητας χρησιμοποιήθηκε η ECSA. Η τιμή  $C_{dl}$  υπολογίστηκε  $133 \text{ mF/cm}^2$  και η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ( $j_0$ ) μετρήθηκε με τη μέθοδο προέκτασης από τη κλίση Tafel. Κάνοντας χρήση της ποτενσιομετρίας βρέθηκε ότι ο καταλύτης μπορεί να παραμείνει σταθερός για 100 h κατά τη διάρκεια της συνολικής διάσπασης του νερού, ενώ η παρουσία των ατόμων P και Ru φάνηκε να είναι ιδιαίτερα επωφελής, καθώς αύξησε δραματικά τη δραστηριότητα του καταλύτη. Σύμφωνα με τις προσομοιώσεις DFT, η ενίσχυση με Ru και P βελτιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια και προωθεί τον εμπλουτισμό ηλεκτρονίων για τις αντιδράσεις των HER και OER.<sup>[83]</sup>

Οι Cen et al. κατασκεύασαν έναν υβριδικό καταλύτη Ru-MoO<sub>3-x</sub>NF και πραγματοποίησαν συγκριτικές μελέτες με στόχο να αποδειχθεί ότι η ουρία είναι ζωτικής σημασίας για τη δημιουργία δομών, μορφολογιών και την αναγωγή των μετάλλων. Ως εκ τούτου το υπερδυναμικό του καταλύτη βρέθηκε 12 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και 49 mV σε 100 mA/cm<sup>2</sup> με υψηλή αντοχή για τουλάχιστον 17 h σε αλκαλικές συνθήκες. Επίσης το MoO<sub>3-x</sub> με έλλειψη οξυγόνου παρουσίασε περισσότερες ενεργές θέσεις και αυξημένη εγγενή δραστηριότητα, διευκόλυνε τη μεταφορά ηλεκτρονίων και εμπόδισε επιτυχώς την απώλεια των ειδών Ru κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας. Έτσι το ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε παρουσίασε καλύτερη απόδοση κατά την αντίδραση HER. Η ηλεκτρολυτική κυψέλη που συντέθηκε από τους καταλύτες Ru-MoO<sub>3-x</sub>NF και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiFe-LDH NF απαίτησε τάση 1.46 V και επέδειξε υψηλή σταθερότητα για συνεχόμενη λειτουργία 180 h χωρίς σημαντική μείωση της δραστηριότητας.<sup>[84]</sup>

Οι Pei et al. με αντίδραση υποκατάστασης φόρτωσαν Ru σε αφρό νικελίου (Ru/NF) φτιάχνοντας έναν διλειτουργικό καταλύτη με εξαιρετική καταλυτική απόδοση, λογικό υπερδυναμικό και κινητική αντίδρασης ανώτερη από αυτή του εμπορικού καταλύτη Pt/C. Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υδροχημείας φορτώνοντας μόνο 0.3 wt% Ru. Για την αντίδραση HER χρειάστηκε υπερδυναμικό 10 mV και η κλίση Tafel υπολογίστηκε 34 mV/dec. Λόγω της υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη, για τη συνολική διάσπαση του νερού χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Ru/NF-2 τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, δίνοντας τάση κυψέλης 1.56 V για 10 mA/cm<sup>2</sup> χωρίς να υποστεί σημαντική μείωση στην απόδοσή του. Η προσθήκη Ru προκαλεί μετατόπιση της d-band προς το επίπεδο Fermi διαμορφώνοντας τις ιδιότητες της επιφανειακής προσρόφησης της ενδιάμεσης αντίδρασης (H<sub>ad</sub>). Σε αυτή τη μετατόπιση αποδίδεται και η ανώτερη απόδοση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη Ru. Επιπλέον, αυξήθηκε η προσρόφηση του H<sub>2</sub>O πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη με συνέπεια να προκύπτει ένα γρήγορο βήμα Volmer. Όλα αυτά συντελούν στο ότι ο καταλύτης Ru/NF έχει απίστευτες δυνατότητες όσον αφορά την αντίδραση HER. Στην περίπτωση της αντίδρασης OER, η μεταφορά ηλεκτρονίων του ρουθηνίου και του υποστρώματος νικελίου ευνοεί τον σχηματισμό των δεσμών οξυγόνου O-O, ενώ για την ενίσχυση της απόδοσης της OER αποδείχθηκε αποτελεσματική μέθοδος η προσθήκη οξειδίων όπως NiO<sub>x</sub>. Επιπλέον, τα ιόντα Ni<sup>2+</sup> και Ni<sup>3+</sup> στην επιφάνεια του καταλύτη, αύξησαν τη διάσπαση του νερού και τόνωσαν την παραγωγή οξειδίων και υδροξειδίων (NiOOH) αντίστοιχα, παρέχοντας περισσότερες ενεργές θέσεις.<sup>[85]</sup>

Οι J. Zhang et al. με τη μέθοδο της ταχείας θέρμανσης κατασκεύασαν έναν νανοφύλλο RuCoFe NS πετυχαίνοντας ένα εξαιρετικά χαμηλό υπερδυναμικό 2,04 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> για την αντίδραση HER σε αλκαλικό μέσο και 180 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> για την αντίδραση OER. Η κλίση Tafel υπολογίστηκε 69,18 mV/dec επιβεβαιώνοντας την εντυπωσιακή απόδοση του καταλύτη. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους CV και χρονοαμπερομετρίας, ο καταλύτης ύστερα από 5000 κύκλους ADT δεν σημείωσε πτώση της απόδοσης κατά την αντίδραση OER, ενώ η κλίση Tafel βρέθηκε 33.07 mV/dec για την HER, επιδεικνύοντας εξαιρετική κινητική και σταθερότητα. Σε συσκευή δύο ηλεκτροδίων η καταλυτική απόδοση ήταν αρκετά καλή, καθώς σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> χρειάστηκε δυναμικό 1.56 V<sup>[86]</sup>. Στον Πίνακα 4.5 συνοψίζονται οι επιδόσεις διάφορων καταλυτών με βάση το Ru.<sup>[3]</sup>



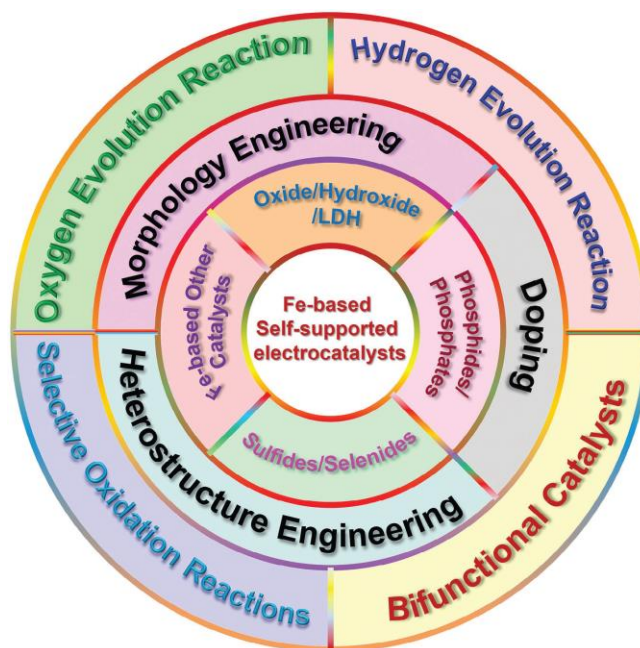
Πίνακας 4.5: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον Ru για τη διάσπαση του νερού.<sup>[3]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
Ru-MoO <sub>3-x</sub> NF	12	216	1.46	32.9	42.42	180 h	[84]
Ru/Cu-doped RuO <sub>2</sub> complex	142	-	1.47	56	-	40000 s	[87]
Ru-CoO <sub>x</sub> /NF	252	370	-	28	134	100 h	[88]
Ru-CoO <sub>x</sub> /NC	73	210	1.51	61.18	11	100 h	[89]
Ru aerogel	24	372	1.467	14	42	5h	[82]
RuO <sub>2</sub> /NiO	22	250	-	31.7	50.5	24 h	[90]
RuO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -RuCo@NC	141	247	1.66	63	89	-	[91]
RuCu NSs/C	20	234	-	-	-	45 h	[92]
Amorphous RuCoFe nanosheets	2.04	180	1.56	33.07	-	5000 cycles	[86]
RuNi <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> @CMT	78	299	1.58	77	83	30 h	[93]
Ru-NiCoP/NF	32.3	233.8	1.50	60.9	52.66	140 h	[80]
MIL-53(Ru-NiFe)@NF	62	210	1.6	-	42	18 h	[94]
Ru-doping of NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spinel (NCO)	109	-	-	22	-	100 h	[95]
La-doped RuO <sub>2</sub>	71	208	1.53	49.3	57.4	28 h	[96]
Ru-doped NiO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	138	269	-	58	59	>40 h	[97]
Ru-CoV-LDH@NF	32	230	1.50	36.4	81.2	48 h	[98]
Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @FeNi-LDH/IF	104	189	1.52	86.5	34.3	36 h	[99]
Ru/Ni <sub>3</sub> N-Ni	53	200	1.49	-	56.4	20 h	[100]
Ru shell and a Ru-Ni alloy core	39	252	-	53.9	-	20 h	[101]
Ru/Ni	10	-	1.56	34	-	20 h	[85]
Ru@Ni-B	14	-	1.42	111.8	180	-	[102]
Ru-RuO <sub>2</sub> -NC	112	176	1.55	-	61	80 h	[103]
Ru@Ni-B	14	180	1.42	111.8	82.0	72 h	[102]
Ru <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> SNs/C	40	23	1.45	23	-	40 h	[104]
RuCoP@CN	24	362	1.60	98	107	100 h	[83]
RuO <sub>2</sub> /F-graphene	49	239	1.56	52	31	90000 s	[105]
Ru-doped CuO/MoS <sub>2</sub>	198	201	1.68	113	229	-	[81]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΗ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν εξαιρετική δραστηριότητα για τις αντιδράσεις OER και HER, ωστόσο παράγοντες όπως το υψηλό κόστος, η σπανιότητα και η χαμηλή σταθερότητα για κάποιους από αυτούς τους καταλύτες, αποτελούν εμπόδιο για την χρησιμοποίησή τους σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν οικονομικοί ηλεκτροκαταλύτες από στοιχεία που είναι άφθονα στη γη και ταυτόχρονα έχουν υψηλές αποδόσεις για τις αντιδράσεις HER και OER, έτσι ώστε να αντικαταστήσουν τους καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα <sup>[106]</sup>. Οι καταλύτες με βάση τα μέταλλα μετάπτωσης αποτελούν μια ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση, εξαιτίας της δομής και της σύνθεσης των ενεργών θέσεων του συμπλέγματος που εμπεριέχουν οξυγόνο, όπως σπινέλιοι, οξείδια και υδροξείδια μετάλλων μετάπτωσης, φωσφίδια, σουλφίδια, νιτρίδια κ.α. Τα μέταλλα μετάπτωσης είναι στοιχεία με χαμηλό κόστος, υψηλή δραστηριότητα και μεγάλη σταθερότητα σε συνθήκες χαμηλής οξείδωσης, γεγονός που ευνοεί τη συνολική διάσπαση του νερού. Ανάμεσα στους εξαιρετικούς καταλύτες με

βάση τα στοιχεία μετάπτωσης συγκαταλέγονται αυτοί με βάση το σίδηρο, το νικέλιο και το κοβάλτιο.<sup>[106] [107]</sup>



Σχήμα 5.1: Υδρολύση του νερού από καταλύτες με βάση το Σίδηρο.<sup>[114]</sup>

## 5.1 Καταλύτες με βάση το Σίδηρο (Fe)

Στο παρελθόν οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το σίδηρο δεν λάμβαναν ιδιαίτερη αναγνώριση, ωστόσο το τελευταίο διάστημα αυτό έχει αλλάξει καθώς έχουν ανακαλυφθεί σημαντικές δυνατότητες για την κατάλυση της αντίδρασης HER. Η έρευνα που έχει γίνει, έχει φέρει στο φως τα άγνωστα οφέλη αυτών των ηλεκτροκαταλυτών, δίνοντας τη προοπτική για ανάπτυξη πιο βιώσιμων και αποδοτικών ενεργειακών τεχνολογιών. Για παράδειγμα, τα οξείδια και τα υδροξείδια με βάση το Fe επιδεικνύουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση HER σε αλκαλικά μέσα, γεγονός που διευκολύνει τη διαδικασία διάσπασης του νερού. Η υψηλή δραστηριότητα αποδίδεται στην ξεχωριστή ηλεκτρονιακή δομή που διαθέτουν οι καταλύτες αυτοί, η οποία μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί με την ενσωμάτωση μεταλλικών ή ανόργανων δομών συντονισμού. Η τροποποίηση αυτή ενισχύει την προσρόφηση και εκρόφηση των προσροφητικών ουσιών πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας και της σταθερότητας. Οι ιδιότητες αυτές σε συνδυασμό με την αφθονία και τη φιλικότητα προς το περιβάλλον των καταλυτών αυτών, δίνουν μια ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση στους ηλεκτροκαταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα. Τα φωσφίδια με βάση το Fe παρουσιάζουν παρόμοιες μεταλλικές ιδιότητες και θέση κέντρου d-band με αυτή του Pt, κάτι που συνεπάγεται υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση HER. Ιδιαίτερη προσοχή έχουν κερδίσει και τα σουλφίδια με βάση το Fe, καθώς τελευταίες μελέτες έχουν δείξει ότι έχουν καλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με τα οξείδια και υδροξείδια με βάση το Fe, κάνοντας τους εξαιρετικά δραστικούς για την HER.<sup>[114]</sup>

### 5.1.1 Καταλύτες υδροξειδίων/οξυυδροξειδίων/LDHs/Οξειδίων με βάση το Σίδηρο

Στο κόσμο της κατάλυσης αξιοσημείωτη θέση έχουν τα οξυυδροξείδια/LDHs με βάση το Fe, λόγω της άριστης καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση OER, όπως για παράδειγμα το

FeOOH το οποίο ξεχωρίζει για την εγγενή δραστικότητα του. Ωστόσο διαθέτει επίσης ικανοποιητικές ιδιότητες προσρόφησης και εκρόφησης  $H_2O$ , καθιστώντας τον έναν αποτελεσματικό καταλύτη και για την αντίδραση HER σε αλκαλικό μέσο. Οι Zhang et al. εφάρμοσαν  $\gamma$ -FeOOH πάνω σε νανοφύλλα 2D  $MoS_2$  ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα CC, κατασκευάζοντας έτσι τον καταλύτη  $\gamma$ -FeOOH/ $MoS_2$ /CC. Ο καταλύτης επέδειξε άριστη καταλυτική δραστικότητα ως προς την αλκαλική αντίδραση HER. Σύμφωνα με τους συγγραφείς το FeOOH παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή ανθεκτικών ηλεκτροκαταλυτών HER. Το υπόστρωμα CC είναι κρίσιμο καθώς επιτρέπει την κάθετη ανάπτυξη των νανοφύλλων  $MoS_2$  παρέχοντας μια τεράστια επιφάνεια για ανάπτυξη in-situ νανοιφάδων  $\gamma$ -FeOOH. Ο καταλύτης χρειάστηκε 226 mV υπερδυναμικό για ρεύμα  $100\text{ mA/cm}^2$ , το οποίο παρέμεινε σταθερό για 20 h. Η κλίση Tafel υπολογίστηκε  $106\text{ mV/dec}$  δείχνοντας πως ο μηχανισμός που ακολουθείται για την HER είναι Volmer-Heyrovsky με το βήμα Volmer να καθορίζει το ρυθμό. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση που σημειώθηκε, ήταν ότι παρά τη μείωση της δραστικότητας κατά τη HER με την πάροδο του χρόνου σε μία συμβατική διάταξη κυψέλης, το  $\gamma$ -FeOOH εμφάνισε μια ικανότητα αυτοθεραπείας μέσα σε μία καλά σφραγισμένη κυψέλη τύπου H.<sup>[109]</sup>

Οι P. Babar et al. σχεδίασαν νανοφύλλα CoFe/NF τα οποία είχαν άφθονες ενεργές θέσεις με καλή έκθεση στην ενεργό επιφάνεια με αποτέλεσμα ο καταλύτης να παρουσιάζει γρήγορη μεταφορά μάζας και φορτίου, κάτι που μεταφράζεται σε υψηλή καταλυτική δραστικότητα για τις αντιδράσεις HER και OER. Το δυναμικό της κυψέλης που χρειάστηκε ο ηλεκτροκαταλύτης ήταν 1.64 V για πυκνότητα ρεύματος  $10\text{ mA/cm}^2$  το οποίο διατήρησε σταθερό για 50 h. Τα αποτελέσματα αυτά καθιστούν τον ηλεκτροκαταλύτη αρκετά ανθεκτικό αλλά και οικονομικά αποδοτικό ώστε να μπορεί να αντικαταστήσει του καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα<sup>[110]</sup>.

Σε μια άλλη αξιοσημείωτη εργασία οι L. Hui et al. συνέθεσαν τον διλειτουργικό ηλεκτροκαταλύτη FCCH/NF με την ετικέτα ( $Fe_{0.25}C_{1.75}H/NF$ ). Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι η ενσωμάτωση του Fe τροποποίησε αποτελεσματικά τη μορφολογία, την ηλεκτρονιακή δομή, τη σύνθεση καθώς και την ECSA του ηλεκτροκαταλύτη αυξάνοντας έτσι την εγγενή δραστικότητά του. Ένα σύστημα από δύο ηλεκτρόδια φτιαγμένα από τον καταλύτη FCCH χρειάστηκε δυναμικό 1.45 V για  $10\text{ mA/cm}^2$  αποδεικνύοντας την εξαιρετική απόδοσή του για πρακτικές εφαρμογές.<sup>[111]</sup>

Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα των παραπάνω καταλυτών, κρίνεται αναγκαίο να αυξηθεί η διλειτουργική δραστικότητα των καταλυτών με βάση το Fe. Αυτό θα μπορούσε να γίνει εφικτό εφαρμόζοντας μια στρατηγική μηχανικής διεπαφής για την αξιοποίηση της συνέργειας μεταξύ διάφορων χημικά ενεργών ειδών τόσο για την HER όσο και για την OER στο πλαίσιο μιας ενιαίας δομής. Προς αυτή την κατεύθυνση κινήθηκαν οι Hui et al. όπου εναπόθεσαν πολύ λεπτά νανοφύλλα Fe ανθρακικού υδροξειδίου (FeCH) μέσα σε στρώματα GDY σε υπόστρωμα NF (FeCH@GDY/NF). Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί η ECSA, να βελτιωθούν η μεταφορά φορτίου και η κινητική της αντίδρασης, καθώς επίσης ο ηλεκτροκαταλύτης να παρουσιάσει άριστη σταθερότητα.<sup>[112]</sup>

Ένα άλλο υποσχόμενο παράδειγμα της μηχανικής διεπαφής αποτελεί ο ηλεκτροκαταλύτης  $Cu_2O@Fe_2O_3$  στηριγμένος πάνω σε CC, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική διλειτουργική δραστικότητα. Η μοναδική αρχιτεκτονική του από νανοράβδους καθώς και η συνεργιστική δράση του  $Cu_2O$  και του  $Fe_2O_3$  είναι οι λόγοι για αυτή την υψηλή δραστικότητα, απαιτώντας δυναμικό κυψέλης περίπου 1.67 V σε  $10\text{ mA/cm}^2$  και σταθερότητα για 20 h.<sup>[113]</sup>

### 5.1.2 Καταλύτες φωσφορικών/φωσφιδίων με βάση το σίδηρο

Οι καταλύτες φωσφορικών και φωσφιδίων με βάση το σίδηρο κατασκευάζονται με διάφορες μεθόδους, εκ των οποίων οι περισσότερες περιλαμβάνουν τη χρήση οργανικών διαλυτών, εκτεταμένους χρόνους αντίδρασης και συχνά υψηλές θερμοκρασίες (300 – 700 °C). Συνέπεια αυτών των συνθηκών είναι ο σημαντικός περιορισμός της εμπορικής τους χρήσης και η ανάγκη για μια προσέγγιση πιο απλή, με χαμηλές θερμοκρασίες και κατ' επέκταση χαμηλότερο κόστος <sup>[114]</sup>. Για την επίλυση αυτού του ζητήματος έχει προταθεί η χρήση μιας απλής μεθόδου SILAR κατά την οποία μονομεταλλικά φωσφορικά με βάση το Fe (FePi) εναποτίθενται σε θερμοκρασία δωματίου σε υπόστρωμα NF. Ο ηλεκτροκαταλύτης αυτός επέδειξε αξιοσημείωτη δυνατότητα διάσπασης του νερού, με τάση κυψέλης 1.67 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και σταθερότητα για 25 h κάτω από συνθήκες έντονης λειτουργίας. Η υψηλή δραστηριότητα αποδίδεται στην κατασκευή του καταλύτη χωρίς συνδετικό υλικό καθώς και στην κυματοειδή πορώδη μορφολογία τύπου νανόφυλλων, όπου εκθέτονται περισσότερες ενεργές θέσεις και διευκολύνεται η γρήγορη μεταφορά φορτίου. <sup>[115]</sup>

Οι Qin et al. θέλοντας να παρουσιάσουν έναν καταλύτη με υψηλή απόδοση σε πολλαπλές αντιδράσεις πρότειναν μια νέα προσέγγιση που περιλαμβάνει διαφορετικούς καταλύτες μέσα σε μια ενιαία αρχιτεκτονική. Έτσι κατασκεύασαν τον ηλεκτροκαταλύτη FeP<sub>x</sub>/Fe-N-C/NPC. Ο καταλύτης αυτός προέκυψε από τον συνδυασμό FeP<sub>x</sub> με τμήμα Fe-N-C το οποίο εναποτέθηκε σε C ενισχυμένο με P και N (NPC), μέσω πυρόλυσης. Ο καταλύτης παρουσίασε αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση για πολλές αντιδράσεις όπως HER, OER και ORR, η οποία αποδίδεται στο συνδυασμό ενεργών θέσεων που εισήχθησαν από τα FeP<sub>x</sub>, Fe-N-C και NPC. Συγκεκριμένα ο καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική απόδοση για τη συνολική διάσπαση του νερού με τάση κυψέλης 1.58 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> ξεπερνώντας τους καταλύτες IrO<sub>2</sub> και Pt/C. <sup>[116]</sup>

Σε μία άλλη εργασία προσεγγίζεται ταυτόχρονα η μορφολογία και η μηχανική διεπαφής από τους Ding et al. Σχεδίασαν έναν ηλεκτροκαταλύτη που αποτελείται από διακριτά συστατικά όπως 0D νανოსωματίδια αργύρου, νανοράβδους 1D FeP και νανοφύλλα 2D Co(OH)<sub>2</sub> τα οποία τοποθετούνται σε φύλλα Ti (Co(OH)<sub>2</sub>/Ag/FeP). Η υπερδομή αυτή απέδωσε εξαιρετικά στις αντιδράσεις HER/OER σε αλκαλικό μέσο. Το στρώμα Co(OH)<sub>2</sub> λειτούργησε αποτελεσματικά ως προς την κατάλυση της HER, ενώ το FeP διευκόλυνε κινητικά την OER. Από την άλλη το στρώμα Ag έπαιξε κρίσιμο ρόλο στη σύνδεση του Co(OH)<sub>2</sub> και του FeP ενώ ταυτόχρονα χρησίμευσε και ως αγωγίμο υπόστρωμα. Ο καταλύτης επέδειξε άριστη σταθερότητα χωρίς εμφανή μείωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης ακόμα και μετά από 1000 λειτουργικούς κύκλους. <sup>[117]</sup>

Οι Wu et al. χρησιμοποιώντας μια πιο απλή και οικονομικά αποδοτική προσέγγιση, κατασκεύασαν τον ετερογενή καταλύτη Ni<sub>2</sub>PFe<sub>2</sub>P εμβαπτίζοντας τη στήριξη NF σε διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και νιτρικού σιδήρου. Στη συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία της φωσφείδωσης. Ο καταλύτης επέδειξε βελτιωμένη αγωγιμότητα, τεράστιο αριθμό ενεργών θέσεων και βελτιωμένη ικανότητα απελευθέρωσης φουσαλίδων επιταχύνοντας έτσι τη κινητική των αντιδράσεων HER/OER. Η εξαιρετική διλειτουργική απόδοση αποδείχθηκε και από τις τιμές των δυναμικών των κυψελών (1,68 V σε 100 mA/cm<sup>2</sup> και 1.86 V σε 500 mA/cm<sup>2</sup>) σε αλκαλικό μέσο, επιδόσεις οι οποίες είναι καλύτερες από αυτές των καταλυτών IrO<sub>2</sub> και Pt/C. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί η ενισχυμένη αντοχή στη διάβρωση που προκύπτει από το κράμα των ατόμων Ni, Fe και P καθιστώντας τον καταλύτη κατάλληλο ακόμα και για διάσπαση θαλασσινού νερού. Με χρήση θαλασσινού νερού και διαλύματος KOH 1M οι τάσεις της κυψέλης μετρήθηκαν 1.81 και 2.00 V σε 100 και 500 mA/cm<sup>2</sup> αντίστοιχα. <sup>[118]</sup>

### 5.1.3 Καταλύτες σουλφιδίων/σεληνιδίων με βάση το Σίδηρο

Τα σουλφίδια με βάση το σίδηρο όπως και τα φωσφίδια, έχουν αναδειχθεί ως ικανοί υποκαταστάτες των διλειτουργικών ηλεκτροκαταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα. Την εξέχουσα αυτή θέση την κατέχουν λόγω των ανιόντων S που υπάρχουν στην σύνθεσή τους. Τα ανιόντα S είναι εξαιρετικά δραστικά βελτιστοποιώντας όχι μόνο τη διεργασία προσρόφησης του πρωτονίου αλλά και την αποπρωτονίωση του -OOH διευκολύνοντας τη συνολική διάσπαση του νερού. Το τελευταίο διάστημα αρκετές εργασίες αναφέρονται σε διάφορους διλειτουργικούς καταλύτες με βάση μεταλλικά σουλφίδια, ωστόσο οι περισσότερες επικεντρώνονται κυρίως σε μεμονωμένα σουλφίδια με βάση κάποιο μέταλλο και στις στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της μορφολογίας ή την τροποποίησή τους μέσω μηχανικής διεπαφής. <sup>[114]</sup>

Οι Li et al. ανέπτυξαν μια κλιμακούμενη μέθοδο συνδυάζοντας αποτελεσματικά τη μορφολογία και τη μηχανική διεπαφής έτσι ώστε να σχηματίσουν διμεταλλικούς ηλεκτροκαταλύτες σουλφιδίου. Μέσω υδροθερμικής τεχνικής, η συνεργιστική σύντηξη απέδωσε το σχηματισμό μιας πορώδους ετερογενούς νανοσυστοιχίας τύπου χρυσάνθεμου στηριγμένη σε πορώδες NF (FeS/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Η δραστικότητα του καταλύτη ήταν αξιοσημείωτη με δυναμικό κυψέλης 1.51 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και σταθερότητα για 50 h, ιδιότητες οι οποίες αποδίδονται στον ακριβή έλεγχο της μορφολογίας και στο σχηματισμό ετερογενών διεπαφών με ατέλειες. Η 3D νανοδομή τύπου χρυσάνθεμου ενισχύει την έκθεση των ενεργών θέσεων, ενώ παράλληλα η ετερογενής διεπαφή μεταξύ FeS και Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ρυθμίζει τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες της επιφάνειας των νανοράβδων Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ενισχύοντας την συνολική απόδοση για της διάσπαση του νερού. <sup>[119]</sup>

Το τελευταίο διάστημα υπάρχουν αναφορές για την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των σουλφιδίων μετάλλων μετάπτωσης (TMS) η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με ελεγχόμενη συμπερίληψη ξένων μη μεταλλικών ανιόντων όπως P, στα πλέγματά τους. Σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες, μία τέτοια συμπερίληψη τροποποιεί το ΔGH\* προς τη θερμοδυναμικά ουδέτερη θέση ενισχύοντας τη δραστικότητα ως προς την αντίδραση HER. Αυτό αποδίδεται στην πιο ηλεκτραρνητική φύση του P καθώς και στη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα σε σχέση με το S, η οποία στρεβλώνει το πλέγμα TMS και δημιουργεί περισσότερες ενεργές θέσεις ευνοώντας την δραστικότητας της OER. Λαμβάνοντας υπόψιν όλα αυτά τα δεδομένα, οι Liu et al. ανέπτυξαν έναν αυτό-υποστηριζόμενο διλειτουργικό καταλύτη σε υπόστρωμα 3D NF, βασισμένο σε συστοιχίες νανοφύλλων σουλφιδίου FeNi ενισχυμένα με P (P-(Ni, Fe)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Ο ηλεκτροκαταλύτης παρουσίασε δυναμικό κυψέλης 1.54 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και σταθερότητα 15 h σε 100 mA/cm<sup>2</sup> σε διάλυμα KOH 1M. Η προσθήκη P στο (Ni, Fe)<sub>3</sub>S<sub>2</sub> οδήγησε σε βελτιστοποίηση των τιμών ΔGH\* από 1.34 σε 0.92 eV και από 1.26 σε 0.76 eV για τις θέσεις Ni και S αντίστοιχα, σύμφωνα με τη μελέτη DFT. Όσον αφορά τη θέση του P, η τιμή ΔGH\* υπολογίστηκε -0,1 eV δείχνοντας την πολύ υψηλή δραστικότητα του καταλύτη για την αντίδραση HER. Συνολικά η ενσωμάτωση του P διαπιστώθηκε ότι βελτιώνει την ECSA, ενισχύει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και ρυθμίζει ευνοϊκά την ελεύθερη ενέργεια απορρόφησης H<sub>2</sub>/νερού με αποτέλεσμα την αυξημένη δραστικότητα της αντίδρασης HER. Επιπλέον ενίσχυσε την αναλογία Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> προκαλώντας ισχυρότερη προσρόφηση -OH με συνέπεια της αύξησης της δραστικότητας της OER. <sup>[120]</sup>

Μέχρι το 2021 οι Li et al. παρατήρησαν ότι δεν είχαν γίνει αρκετές προσπάθειες να συνδυαστούν διαφορετικοί τύποι υλικών όπως κράματα, φωσφίδια και σουλφίδια σε έναν ετερογενή ηλεκτροκαταλύτη. Έτσι λοιπόν, χρησιμοποιώντας μία μέθοδο δύο σταδίων συνέθεσαν τον καταλύτη NiFeP/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> σε υπόστρωμα NF. Ο συνδυασμός των κραμάτων NiFeP και Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> είχε ως αποτέλεσμα μία αξιοσημείωτη τάση κυψέλης 1.5 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε διάλυμα KOH 1M, ξεπερνώντας άλλα συστήματα ηλεκτρολυτών όπως IrO<sub>2</sub>||Pt/C (1.55V), NF||NF (1.75 V) και NiFeP/NF||NiFeP/NF (1.86



V). Ο τεράστιος αριθμός των ατελειών, η ιεραρχική μορφολογία, η πολύ μεγάλη επιφάνεια και ο μεγάλος αριθμός αιωρούμενων δεσμών κοντά στα κέντρα Ni είναι μερικοί από τους σημαντικότερους παράγοντες που ευθύνονται για αυτήν την εξαιρετική απόδοση. <sup>[121]</sup>

#### 5.1.4 Άλλοι καταλύτες με βάση το Σίδηρο

Εκτός από τους καταλύτες που αναφέρθηκαν πιο πάνω, ιδιαίτερη δυναμική έχουν και άλλοι καταλύτες με βάση το σίδηρο όπως κράματα και νιτρίδια. Σε διάφορες εργασίες έχουν γίνει αναφορές για την βελτιωμένη διλειτουργική δραστηριότητα που προκαλεί η ενίσχυση με άτομα σιδήρου. Για την αποτελεσματική αύξηση της απόδοσης της διάσπασης του νερού είναι απαραίτητο να αυξηθεί η ECSA και η εγγενής καταλυτική δραστηριότητα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών σε διάφορες νανοδομές όπως νανοσωματίδια, νανομπάρες, νανοκώνους κλπ. Οι νανοκώνοι είναι μια δομή πολλά υποσχόμενη καθώς επιτρέπει την έκθεση ενός τεράστιου αριθμού ενεργών θέσεων. <sup>[114]</sup>

Οι Darband et al. λαμβάνοντας υπόψη την ιδιαιτερότητα αυτής της νανοδομής, πρωτοπόρησαν καθώς ανέπτυξαν ένα κράμα νανοκώνων NiFeCo μέσω μιας απλής μεθόδου ηλεκτροαπόθεσης. Ο ηλεκτροκαταλύτης παρουσίασε άριστη δραστηριότητα με τάση κυψέλης 1.6 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε διάλυμα KOH 1M, κάτι που αποδίδεται στη συνεργιστική επίδραση των τριών μετάλλων καθώς επίσης στην αυξημένη ενεργή επιφάνεια και των γρήγορο διαχωρισμό των φυσαλίδων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. <sup>[122]</sup>

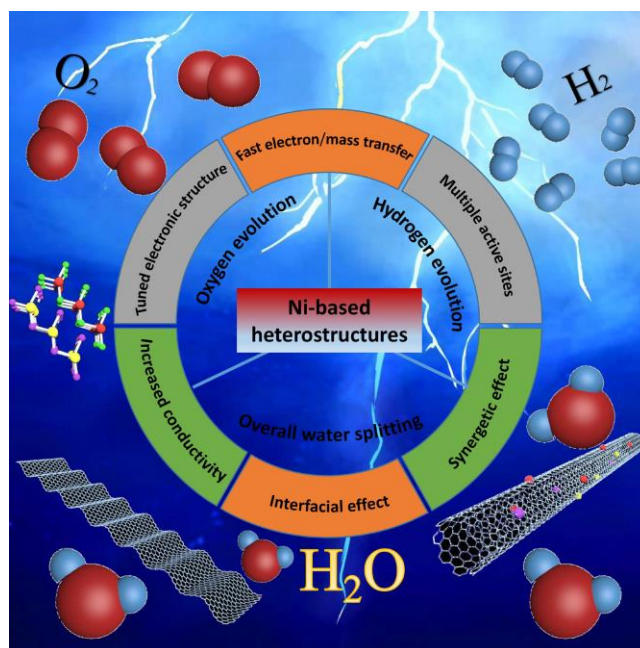
Αναλύοντας το διάγραμμα ηφαιστείου προκύπτει ότι ένα κράμα πολλών συστατικών θεωρείται μια ιδανική στρατηγική για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών για βιομηχανική χρήση. Επιπλέον, η νανοκρυστάλλωση του υλικού του καταλύτη συμβάλει στην βελτίωση του ειδικού ρεύματος λόγω των αυξημένων ενεργών θέσεων, ωστόσο η επίδραση πάνω στο υπερδυναμικό είναι περιορισμένη. Σε γενικές γραμμές η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών, οι οποίοι μπορούν να διατηρηθούν σε βιομηχανική πυκνότητα ρεύματος (~ 1 A/cm<sup>2</sup>), με μια απλή και οικονομικά αποδοτική μέθοδο θεωρείται άκρως απαραίτητο <sup>[114]</sup>. Οι Liu et al. στοχεύοντας προς αυτή την κατεύθυνση επινόησαν μία μέθοδο τήξης-περιστροφής έτσι ώστε να συνδυάσουν στοιχεία όπως το Mn, Ni, Fe και Mo σε μια μορφή ανεξάρτητου και ευκάμπτου νανοπορώδους κράματος. Το αποτέλεσμα ήταν να δημιουργηθεί ένας αποτελεσματικός διλειτουργικός καταλύτης με δυναμικό κυψέλης 1.54 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup>. Η δραστηριότητα του καταλύτη οφείλεται στη συνέργεια μεταξύ των συστατικών του. Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση HER τα άτομα Ni λειτούργησαν ως κέντρα διάσπασης του νερού, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα ρύθμισαν τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες παρέχοντας πιο ευνοϊκές ενέργειες προσρόφησης για το υδρογόνο <sup>[123]</sup>. Στον Πίνακα 5.1 συνοψίζονται οι επιδόσεις όλων των προαναφερθέντων ηλεκτροκαταλυτών με βάση τον σίδηρο, καθώς και άλλοι με αξιοσημείωτες αποδόσεις.

Πίνακας 5.1: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Fe για τη διάσπαση του νερού.<sup>[114]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
$\gamma$ -FeOOH/MoS <sub>2</sub> /CC)	226	-	-	106	-	20 h	[109]
CoFe/NF	110	220	1.64	35	40	50 h	[110]
Fe <sub>0.25</sub> C <sub>1</sub> CH/NF	77	228	1.45	99	42	100 h	[111]
FeCH@GDY/NF	148	260	1.49	84.7	54.5	-	[112]
Cu <sub>2</sub> O@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CC	188	296	1.67	59	66	20 h	[113]
FePi/NF	157	230	1.67	47	70	24 h	[115]
FeP <sub>x</sub> /Fe-N-C/NPC	182	325	1.58	132	79	24 h	[116]
Co(OH) <sub>2</sub> /Ag/FeP/Ti	118	236	1.56	79	56	50 h	[117]
Ni <sub>2</sub> P-Fe <sub>2</sub> P/NF	225	261	1.68	86	58	48 h	[118]
FeS/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /NF	130	192	1.51	124	70	50 h	[119]
P9.03%-(Ni,Fe) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	98	196	1.54	88	18.7	15 h	[120]
NiFePNi <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	65	219	1.50	65.4	71.5	24 h	[121]
NiFeCo/Cu	91	316	1.6	86	43	24 h	[122]
NiMnFeMo	290	570	1.54	32	65	10 h	[123]
NiFeP/N/CS	66	198	1.50	60	60	10 h	[124]
NiFeMo IOS/NF	249	293	1.47	112	170	50 h	[125]
FeNi <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	98	242	1.50	86	24	12 h	[126]
Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> P/C/NF	39	205	1.57	30	52	22 h	[127]

## 5.2 Καταλύτες με βάση το Νικέλιο (Ni)

Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το νικέλιο αποτελούν ένα θέμα με μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της άφθονης διαθεσιμότητας του νικελίου και της ηλεκτροχημικής του απόδοσης. Οι ετερογενείς νανοδομές με βάση το νικέλιο έχουν μελετηθεί ευρέως από τους ερευνητές καθώς έχουν εξαιρετικές δραστηριότητες, οι οποίες οφείλονται στις αυξημένες ενεργές θέσεις, στη μοναδική φυσική και ηλεκτρονιακή δομή και στην ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων καταλυτών αποτελούν τα οξειδία και υδροξείδια με βάση το νικέλιο, τα χαλκονίδια νικελίου, τα φωσφίδια και νιτρίδια νικελίου, τα οποία παρουσιάζουν αξιοσημείωτες επιδόσεις κατά τις διεργασίες HER/OER καθιστώντας τους κατάλληλους για τη συνολική διάσπαση του νερού.<sup>[128]</sup>



Σχήμα 5.2: Πλεονεκτήματα και ιδιότητες των καταλυτών με βάση το Νικέλιο κατά την υδρόλυση του νερού. <sup>[128]</sup>

### 5.2.1 Καταλύτες οξειδίων/υδροξειδίων με βάση το Νικέλιο

Ο αφρός νικελίου αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ενός καταλύτη από καθαρό νικέλιο και έχει χρησιμοποιηθεί συχνά ως υπόστρωμα για την κατασκευή νανοδομών, ωστόσο τα καθαρά μέταλλα Ni παρουσιάζουν μικρή δραστικότητα κατά τη διεργασία HER. Για την βελτίωση της δραστικότητας του νικελίου χρησιμοποιούνται οξείδια τα οποία αποτελούν εξαιρετική στρατηγική και έχει διερευνηθεί εκτενώς. <sup>[129]</sup>

Οι He et al. ανέπτυξαν άμορφες νανοσυστάδες απευθείας πάνω σε αφρό νικελίου (NiO/NF). Χρησιμοποίησαν ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων και μελέτησαν την επίδοση του σε αλκαλικές συνθήκες (KOH 1M). Ο ηλεκτροκαταλύτης επέδειξε άριστη δραστικότητα για την αντίδραση HER με υπερδυναμικό 70 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup>. Η υψηλή δραστικότητα αποδείχθηκε και μέσω του TOF (0.8s<sup>-1</sup>) καθώς και από την ECSA η οποία ήταν επτά φορές πιο υψηλή. Η υψηλή αυτή δραστικότητα αποδίδεται στις εκτεθειμένες ετεροδιεπαφές του άμορφου NiO και του μεταλλικού Ni. Το NiO έχει τη δυνατότητα να προσροφά το H<sub>2</sub>O και στη συνέχεια να διασπά το δεσμό HO-H, ενώ το μεταλλικό Ni προσροφά το H<sub>ad</sub> μετατρέποντας το σε H<sub>2</sub> με αποτέλεσμα το απαιτούμενο υπερδυναμικό να είναι χαμηλό. <sup>[130]</sup>

Τα υδροξείδια του νικελίου από την άλλη, αποτελούν και αυτοί αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες λόγω της ιδιότητάς τους να διασπούν το νερό. Οι ακμές του Ni(OH)<sub>2</sub> προωθούν τη διάσπαση του νερού και έπειτα την παραγωγή H<sub>2</sub>, μέσω των ενδιάμεσων προϊόντων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Πρόσφατα οι Song Chao et al. ανέπτυξαν in situ έναν ηλεκτροκαταλύτη από νανοσωματίδια Ni(OH)<sub>2</sub> σε στήριξη αφρό νικελίου σε διάφορους χρόνους όπως 2, 4, 12, 14, 18 και 20 h. Το δείγμα των 14 h, έχοντας μορφολογία σε σχήμα πετάλου, παρουσίασε άριστη απόδοση για την HER. Ο καταλύτης απαιτούσε 137 mV υπερδυναμικό σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και η κλίση Tafel βρέθηκε 134 mV/dec. Παρατήρησαν ότι τα μόρια του νερού απορροφούνται στην επιφάνεια του Ni(OH)<sub>2</sub>, τα οποία διασπώνται σε H<sub>ad</sub> και OH<sup>-</sup>, όπου στη συνέχεια ανασυνδυάζονται για να δώσουν μοριακό υδρογόνο.



Ο καταλύτης επέδειξε υψηλή σταθερότητα για 24 h ενώ η τιμή  $C_{dl}$  υπολογίστηκε  $4,8 \text{ mF/cm}^2$ . Επιπλέον εμφάνισε μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου.<sup>[131]</sup>

### 5.2.2 Καταλύτες χαλκονιδίων με βάση το Νικέλιο

Για τη διάσπαση του νερού έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη όσον αφορά τα χαλκονίδια των μετάλλων μετάπτωσης  $ME_x$  (όπου M: Fe, Co, Ni και E: O, S, Se). Τα πλεονεκτήματα που διαθέτουν είναι το χαμηλό κόστος, η υψηλή αγωγιμότητα και η εύκολη κατασκευή τους, είτε με θείωση είτε με αντίδραση σελινοποίησης. Ανάμεσα σε αυτούς τους καταλύτες ξεχωρίζουν τα χαλκονίδια με βάση το νικέλιο λόγω της υψηλής δραστηριότητας τόσο για την HER όσο και για τις OER και ORR.<sup>[128]</sup>

Οι Li et al. κατασκεύασαν νανοφύλλα  $Ni_3S_2$  σε στήριξη αφρό νικελίου μέσω μιας απλής υδροθερμικής μεθόδου ( $Ni_3S_2/NF-DH$ ). Με αυτή τη μέθοδο κατάφεραν να διασκορπίσουν ομοιόμορφα τα νανοφύλλα  $Ni_3S_2$  πάνω στη στήριξη με αποτέλεσμα την αύξηση των εκτεθειμένων ενεργών θέσεων. Ο καταλύτης παρουσίασε αξιοσημείωτη απόδοση για τη συνολική διάσπαση του νερού απαιτώντας χαμηλό δυναμικό κυψέλης  $1.45 \text{ V}$  σε  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Επίσης το υπερδυναμικό που χρειάστηκε για την HER βρέθηκε  $223 \text{ mV}$  και για την OER  $260 \text{ mV}$  σε αλκαλικό περιβάλλον ξεπερνώντας σε επιδόσεις αρκετούς καταλύτες ευγενών μετάλλων. Όσον αφορά τη σταθερότητα, η πυκνότητα ρεύματος παρέμεινε σταθερή χωρίς ιδιαίτερη μείωση ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) για 24 h ώρες λειτουργίας.<sup>[132]</sup>

Σε μία άλλη εργασία μελετήθηκε η αλλοτροπική πολυφασική δομή των σελινιδίων του Ni από τους Zhang et al. Συνέθεσαν έναν υβριδικό 3D ηλεκτροκαταλύτη  $NiSe/Ni_3Se_2$  μέσω υδροθερμικής μεθόδου ενός βήματος, ο οποίος παρουσίασε πολύ υψηλή διλειτουργική καταλυτική δραστηριότητα. Τα αποτελέσματα της DFT έδειξαν ότι υπήρχε ανακατασκευή της διεπαφής και ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων  $NiSe$  και  $Ni_3Se_2$  μέσω της σύνδεσης Ni-Se με αποτέλεσμα οι υβριδικές επιφανειακές καταστάσεις να αλλάζουν. Η  $\Delta GH^*$  των διεπαφών  $NiSe/Ni_3Se_2$  ήταν χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των απλών επιφανειών που συνεπάγεται ευνοϊκότερη προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου. Ο καταλύτης χρειάστηκε δυναμικό κυψέλης  $1.6 \text{ V}$  σε  $10 \text{ mA/cm}^2$  σε διάλυμα  $1M \text{ KOH}$ , επίδοση αρκετά ανταγωνιστική με αυτή των καταλυτών ευγενών μετάλλων για τη συνολική διάσπαση του νερού. Επίσης κατάφερε να διατηρήσει πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για περισσότερο από  $50000 \text{ s}$ .<sup>[133]</sup>

### 5.2.3 Καταλύτες φωσφιδίων με βάση το Νικέλιο

Τα φωσφίδια των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν άλλη μια κατηγορία καταλυτών, υποψήφια για την αντικατάσταση των υλικών που χρησιμοποιούν ευγενή μέταλλα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η υψηλή χημική σταθερότητα που τους χαρακτηρίζει κατά τις διεργασίες HER/OER έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο καταλύτης  $Ni_2P$ , όπου τα είδη P είναι πολύ ευεργετικά για τα ενδιάμεσα προϊόντα κατά τις αντιδράσεις HER και OER. Όπως και τα χαλκονίδια νικελίου, έτσι και τα φωσφίδια υπάρχουν σε αλλοτροπικές ετεροδομές.<sup>[128]</sup>

Οι Yan et al. ανέπτυξαν νανοφύλλα  $Ni_2P - Ni_5P_4$  κάθετα σε NF μέσω μιας in situ διεργασίας φωσφάτωσης συστοιχιών  $Ni(OH)_2$  σε ατμούς φωσφόρου. Ο καταλύτης σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης του αφρού νικελίου και του ατμού φωσφόρου. Οι ετεροδομημένες συστοιχίες έδειξαν να έχουν βελτιωμένες κινητικές και ηλεκτροκαταλυτικές επιδόσεις για τις αντιδράσεις HER/OER καθώς και για τη συνολική διάσπαση του νερού, οι οποίες αποδίδονται στην ανεξάρτητη δομή, στις άφθονες ενεργές θέσεις και στις ισχυρές συνεργιστικές

επιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του. Το δυναμικό κυψέλης που απαιτήθηκε ήταν 1.69 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup>, με υπερδυναμικό 102 mV και κλίση Tafel 83 mV/dec για την HER. <sup>[134]</sup>

Οι Jiao et al. κατασκεύασαν κοίλες νανοδομές Ni<sub>2</sub>P ενισχυμένα με Mo χρησιμοποιώντας σολβοθερμική μέθοδο και in situ φωσφοροποίηση. Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν ένας διλειτουργικός καταλύτης με υψηλή δραστηριότητα ως προς τη συνολική διάσπαση του νερού. Οι υπολογισμοί της DFT έδειξαν ότι οι θέσεις του P ενήργησαν ως ενεργά κέντρα για τη φάση του Ni<sub>2</sub>P, ενώ οι γεφυρωμένες θέσεις του Mo-Ni λειτούργησαν ως ενεργά κέντρα μετά την ενίσχυση με Mo. Η γεφυρωμένη θέση Mo-Ni είχε τιμή ΔGH\* = 0.21 eV, η οποία είναι μικρότερη από αυτή της θέσης P (0.33 eV) για την προσρόφηση του H<sub>ad</sub>, επιταχύνοντας έτσι τη μεταφορά φορτίου κατά τη διεργασία HER με αποτέλεσμα την υψηλή της απόδοση. Ο καταλύτης παρουσίασε άριστη απόδοση και για την αντίδραση OER με υπερδυναμικό 270 mV σε 20 mA/cm<sup>2</sup> και μικρή κλίση Tafel 68.5 mV/dec. Η εξαιρετική απόδοση του ετερογενή καταλύτη σε στήριξη αφρού νικελίου, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο για τη συνολική διάσπαση του νερού, αποδείχθηκε και από την χαμηλή εφαρμοζόμενη τάση κυψέλης που ήταν 1.54 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup> ξεπερνώντας και τον καταλύτη IrO<sub>2</sub>||Pt/C. <sup>[135]</sup>

#### 5.2.4 Καταλύτες νιτριδίων με βάση το Νικέλιο

Τα νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMNs) αποτελούν άλλη μία υποσχόμενη κατηγορία ηλεκτροκαταλυτών για την αντικατάσταση των υλικών με βάση τα ευγενή μέταλλα. Η μοναδική ηλεκτρονιακή δομή που έχουν τους επιτρέπει την κατάλληλη προσρόφηση των πρωτονίων πάνω στην επιφάνεια των νιτριδίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ιδιαίτερα σημαντικός τύπος TMN είναι τα νιτρίδια του νικελίου, καθώς έχει αφιερωθεί αρκετή μελέτη πάνω τους όπως θεωρητικές προσομοιώσεις και πειράματα με στόχο την ανάπτυξή του ως καταλύτες HER. <sup>[136]</sup>

Οι Li et al. χρησιμοποιώντας μια διαδικασία δύο βημάτων συγκαταβύθισης και νιτριδίωσης, συνέθεσαν νανοσωματίδια Ni<sub>3</sub>N (5-20 nm). Η απόδοση που παρουσίασαν τα νανοσωματίδια κατά την αντίδραση HER ήταν αξιοσημείωτη με υπερδυναμικό 50 mV για 10 mA/cm<sup>2</sup> σε διάλυμα KOH 1M, γεγονός που αποδίδεται στη μειωμένη ενέργεια δεσμού του υδρογόνου. Αρχικά η πηγή αζώτου που υιοθετήθηκε για την πλήρωση της νιτριδίωσης της στερεάς φάσης κατά την προετοιμασία των νιτριδίων του νικελίου, ήταν η αμμωνία. Ωστόσο, η χρήση αμμωνίας έχει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η απαίτηση υψηλής θερμοκρασίας και ότι είναι επικίνδυνη και μη φιλική για το περιβάλλον. Ως εκ τούτου αναζητήθηκαν πιο βιώσιμες και πράσινες μέθοδοι για την νιτριδίωση, με χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς την παρουσία αμμωνίας. Η τεχνική με χρήση πλάσματος κινείται προς αυτή τη κατεύθυνση, καθώς απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες, είναι αποτελεσματική και γενικότερα η νιτριδίωση του νικελίου γίνεται με ηπιότερο τρόπο. <sup>[137]</sup>

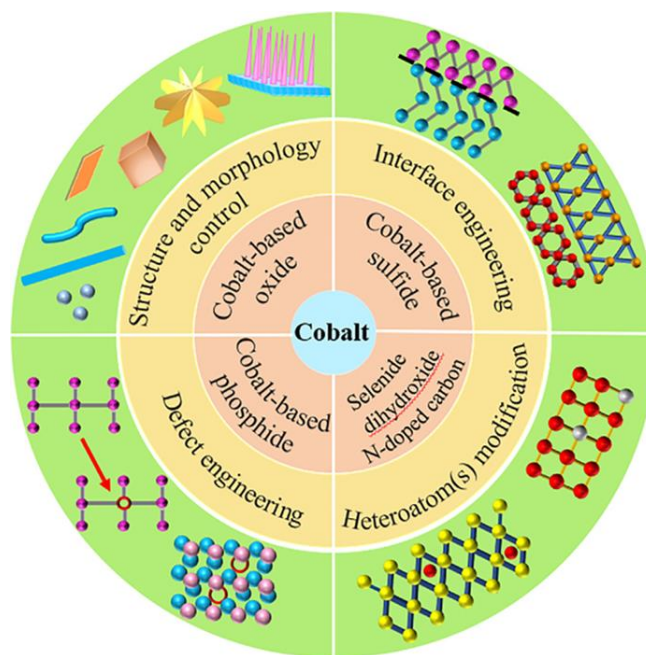
Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα νιτριδίου του νικελίου με εξαιρετική απόδοση είναι αυτή του καταλύτη Ni<sub>3</sub>N/MoO<sub>2</sub>. Οι Wang et al. συνέθεσαν νανοφύλλα Ni<sub>3</sub>N/MoO<sub>2</sub> μέσω μιας προσέγγισης in situ μηχανικής διεπαφής, η οποία αγγίζει σε απόδοση τον καταλύτη Pt/C για την HER με υπερδυναμικό 21 mV για 10 mA/cm<sup>2</sup>. Η απόδοση αυτή θεωρείται η υψηλότερη που έχει καταγραφεί για τους καταλύτες νιτριδίων με βάση κάποιο μέταλλο σε αλκαλικό μέσο. Κατά την κατάλυση της HER, τα MoO<sub>2</sub> και Ni<sub>3</sub>N έχουν διαφορετικούς ρόλους, καθώς επιταχύνουν την υδρόλυση και την εκρόφηση του υδρογόνου αντίστοιχα. Ο σχεδιασμός και η κατανόηση των διεπιφανειακών συστημάτων μπορεί να προσφέρει νέες ευκαιρίες και δυνατότητες στην ορθολογική ανάπτυξη καταλυτών για την HER αλλά και όχι μόνο <sup>[138]</sup>. Στον Πίνακα 5.2 αποτυπώνονται οι επιδόσεις των καταλυτών με βάση το νικέλιο κυρίως για την αντίδραση HER.

Πίνακας 5.2: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Ni για τη παραγωγή υδρογόνου. [129] [136]

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
NiO/NF	70	-	-	65	-	-	[130]
Ni(OH) <sub>2</sub> nanoparticles/NF	137			134		24 h	[131]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /NF	223	260	1.45	68	50	24 h	[132]
NiSe/Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF-12	92	260	1.60	101.2	69.2	50000 s	[133]
Ni <sub>2</sub> P-Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub> /NF	102	-	1.69	83	109	40 h	[134]
Mo-doped Ni <sub>2</sub> P	81	270	1.54	53.4	68.5	10 h	[135]
Ni <sub>3</sub> N	50	-	-	-	-	-	[137]
Ni <sub>3</sub> N/MoO <sub>2</sub> nanosheets/NF	21	-	-	46	-	110 h	[138]
Ni-C-N	83	-	-	100	-	25 h	[139]
Ni(OH) <sub>2</sub> @Ni/CC	68	-	-	97	-	40 h	[140]
Ni/Graphene	50	-	-	45	-	120 h	[141]
Ni/NiFe LDH	92			72		24 h	[142]
Ni-B <sub>0.54</sub> film	135	-	-	88	-	-	[143]
Ni <sub>2</sub> P-NiP <sub>2</sub> polymorphs	59.7	-	-	58.8	-	-	[144]
Co-Ni-B-O nanosheets	140	-	-	116	-	-	[145]
Mo-doped Ni <sub>3</sub> N/Ni porous nanosheets	45	-	-	45	-	-	[146]

### 5.3 Καταλύτες με βάση το Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι ένα 3D μέταλλο, το οποίο βρίσκεται σε αφθονία πάνω στη Γη και έχει προσελκύσει την προσοχή των επιστημόνων λόγω της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των υλικών με βάση αυτό, τόσο για την αντίδραση HER, όσο και για την OER. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το κοβάλτιο έναντι των υλικών που χρησιμοποιούν ευγενή μέταλλα, είναι εκτός από το χαμηλό κόστος και την αφθονία, η εναρμονισμένη μικροδομή και η ευέλικτη σύζευξη. Κάποιοι από τους καταλύτες με βάση το κοβάλτιο που ξεχωρίζουν είναι φωσφίδια, οξειδία, φωσφορικά, LDHs, σουλφίδια και σεληνίδια όπου η δραστηριότητα και η σταθερότητα τους είναι συγκρίσιμη με αυτή των ευγενών μετάλλων. Ωστόσο η ευρεία εφαρμογή τους αντιμετωπίζει κάποιες προκλήσεις που έχουν να κάνουν με τη σύνθεση και των περιορισμένο αριθμών ενεργών θέσεων στην επιφάνειά τους. Για το λόγο αυτό, το τελευταίο διάστημα έχουν εφαρμοστεί διάφορες στρατηγικές με στόχο την αύξηση των εκτιθέμενων ενεργών θέσεων, την ECSA, τη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την διάχυση αερίου. Οι στρατηγικές αυτές περιλαμβάνουν στήριξη των καταλυτών σε πορώδη αγωγίμα υποστρώματα όπως Vulcan XC-72, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO) κ.α. [147] [148] [149]



Σχήμα 5.3: Καταλύτες με βάση το Κοβάλτιο για τη συνολική διάσπαση του νερού. <sup>[149]</sup>

### 5.3.1 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Κοβάλτιο

Τα οξείδια με βάση το κοβάλτιο και ειδικότερα το  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , λόγω των άφθονων οξειδοαναγωγικών θέσεων και της αντοχής στη διάβρωση σε αλκαλικά μέσα παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα για την OER και ευνοϊκή διάσπαση του νερού. Ωστόσο η δραστηριότητά τους για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου απέχει πολύ από αυτή που απαιτείται στις διάφορες εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ανάπτυξη οξειδίων του κοβαλτίου που να ανταποκρίνονται ταυτόχρονα στις απαιτήσεις HER/OER. <sup>[149]</sup>

Οι Wang et al. συνέθεσαν νανοφύλλα οξειδίου του Co-Fe ενισχυμένα με Zr πάνω σε αφρό Νικελίου ( $\text{CoFeZr-O}$ ). Το Zr έπαιξε ρόλο στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση γύρω από τις θέσεις των Fe και Co, δημιουργώντας περισσότερες ενεργές θέσεις και βελτιώνοντας την ενέργεια προσρόφησης με αποτέλεσμα να ενισχυθούν οι δραστηριότητες των HER και OER. Τα υπερδυναμικά που πέτυχε ο καταλύτης ήταν 248 και 104 mV για τις OER και HER αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό της κυψέλης που απαιτήθηκε ήταν 1.63 V. <sup>[150]</sup>

Σε μία άλλη εργασία οι Wu et al. ανέπτυξαν τον υβριδικό καταλύτη  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}$  ενισχυμένο με N πάνω σε αφρό νικελίου ( $\text{N-Co}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{NF}$ ). Η ενίσχυση με N και η ισχυρή σύζευξη με το  $\text{Co}_3\text{O}_4$  και τον C είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθούν τα ποσοστά μεταφοράς ηλεκτρονίων, να δημιουργηθούν περισσότερες ατελείς θέσεις, κενές θέσεις οξυγόνου, καθώς επίσης και να πραγματοποιηθεί γρήγορη μεταφορά μάζας και άνοιγμα περισσότερων προσβάσιμων ενεργών θέσεων. Τα υπερδυναμικά που πέτυχε ο καταλύτης για 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ήταν 42 mV για την HER και 96 mV για την OER με δυναμικό κυψέλης 1.40 V, τιμές οι οποίες επιβεβαιώνουν την εξαιρετική απόδοση του καταλύτη όχι μόνο για την HER αλλά και για την συνολική διάσπαση του νερού. <sup>[151]</sup>

### 5.3.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Κοβάλτιο

Τα σουλφίδια με βάση το κοβάλτιο ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CoS}_2$ , κ.λπ.) λόγω των χαρακτηριστικών που διαθέτουν ως ημιαγωγοί και των μικρότερων ενεργειακών χάσμάτων μεταξύ των ζωνών, έχουν

ανώτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σύγκριση με αυτή των οξειδίων. Επιπλέον οι βιομιμητικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους, δηλαδή η ικανότητα δέσμευσης των πρωτονίων και ηλεκτρονίων σε μόρια  $H_2$  με παραπλήσια θερμοδυναμική ενέργεια, δίνουν την δυνατότητα για την ευρύτερη υιοθέτησή τους ως οικονομικά αποδοτικοί καταλύτες για την υδρόλυση και υποψήφιοι αντικαταστάτες των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα. Παρόλα αυτά τα καθαρά σουλφίδια του κοβαλτίου θεωρείται ότι στερούνται της απαιτούμενης ικανότητας να υδρολύουν το νερό, ειδικά σε αλκαλικά και ουδέτερα μέσα. Για την ενίσχυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των σουλφιδίων του κοβαλτίου έχουν προταθεί διάφορα μέσα όπως ο έλεγχος της μορφολογίας, η μηχανική φάσης/διεπαφής και ο ηλεκτρονιακός συντονισμός.<sup>[149]</sup>

Η κρυσταλλική δομή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών. Το τελευταίο διάστημα η μηχανική επαφής χρησιμοποιείται ευρέως έτσι ώστε να ρυθμιστεί η διάταξη των νανοδομών και να βελτιστοποιηθεί η ηλεκτροκαταλυτική απόδοση. Οι Ho et al. μελετώντας την επίδραση της κρυσταλλικής δομής του σουλφιδίου  $Co_9S_8$  πάνω στην απόδοση της HER, παρατήρησαν ότι η ενίσχυση της εξαγωνικής φάσης close-packed (HCP) του  $Co_9S_8$  με σίδηρο παρουσίασε πολύ ανώτερη απόδοση σε σύγκριση με την face-centered κυβική κρυσταλλική φάση του  $Co_9S_8$ . Το υπερδυναμικό για την HER μετρήθηκε 44.1 mV για 10 mA/cm<sup>2</sup>. Οι υπολογισμοί με DFT έδειξαν ότι η ενίσχυση με σίδηρο βελτίωσε την προσρόφηση του  $H_2O$  κατά τη διεργασία Volmer, χωρίς να επιδράσει άμεσα στην καταλυτική αντίδραση, αλλά υποβοηθώντας την αντίδραση στις ενεργές θέσεις του κοβαλτίου με συνέπεια την πολύ υψηλή απόδοση κατά την αντίδραση HER.<sup>[152]</sup>

Οι Liu et al. σχεδίασαν έναν 1D πορώδη κοίλο ραβδοειδή καταλύτη ( $Co_4S_3/Mo_2C-N$  SC) αποτελούμενο από  $Co_4S_3$  και  $Mo_2C$  στηριγμένα σε N, S ενισχυμένα με C χρησιμοποιώντας μια στρατηγική ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης. Ο καταλύτης παρουσίασε άριστη απόδοση με δυναμικό κυψέλης 1.62 V σε 10 mA/cm<sup>2</sup>. Για την αντίδραση HER το υπερδυναμικό που απαιτήθηκε ήταν 82.5 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και κλίση Tafel 61.8 mV/dec ενώ για την αντίδραση OER το υπερδυναμικό ήταν 268 mV και η κλίση Tafel 61.2 mV/dec.<sup>[153]</sup>

### 5.3.3 Καταλύτες φωσφιδίων με βάση το Κοβάλτιο

Οι καταλύτες φωσφιδίων με βάση το κοβάλτιο θεωρούνται εξαιρετικοί καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου, χάρις τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την προσρόφηση του υδρογόνου που λαμβάνει τιμές παραπλήσιες με αυτές του Pt, ο καταλυτικός μηχανισμός υδρογόνωσης, οι άφθονες αλλαγές σθένους, καθώς και η απλή διαδικασία προετοιμασίας τους. Τα βελτιστοποιημένα φωσφίδια κοβαλτίου παρέχουν εξαιρετική καταλυτική ισχύ τόσο για την HER, όσο και για την OER σε ένα μεγάλο εύρος pH. Το Co και ο P γίνονται δέκτες υδροξυλίων και πρωτονίων αντίστοιχα, με τον P να παρουσιάζει μια πλούσια ηλεκτρονιακή κατάσταση στον δεσμό Co-P, καθώς έχει υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα. Τα ανιόντα φωσφόρου παγιδεύουν τα πρωτόνια έτσι ώστε να προωθηθεί η παραγωγή  $H_2$  και η ηλεκτροχημική εκρόφηση του  $O_2$ , ενώ παράλληλα το φορτισμένο κοβάλτιο προσροφά υδροξυλομάδες για να ολοκληρωθεί η μετατροπή του υδριδίου του κοβαλτίου. Παρόλα αυτά, τα φωσφίδια με βάση το κοβάλτιο αντιμετωπίζουν δυσκολία στη διάσπαση του νερού στο αρχικό στάδιο σε αλκαλικό περιβάλλον. Επίσης έχουν ισχυρή ικανότητα δέσμευσης του H, με συνέπεια να εμποδίζεται η επακόλουθη διεργασία εκρόφησης των ενδιάμεσων προϊόντων του H, επιβραδύνοντας την ηλεκτροχημική κινητική της συνολικής διαδικασίας υδρόλυσης.<sup>[149]</sup>

Οι Guan et al. κατασκεύασαν νανοσωματίδια CoP επικαλυμμένα με κέλυφος άνθρακα, πλούσια σε ατέλειες (CoP/DCS), εξαλείφοντας του δραστικούς δεσμούς C-N από τα αρωματικά μόρια. Οι



υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι οι πλούσιοι σε ατέλειες άνθρακες βελτιστοποιούν τη δομή της ζώνης CoP συνδέοντας μη συζευγμένα ηλεκτρόνια στον φώσφορο αντί για το κοβάλτιο. Εξαιτίας της βελτιωμένης εγγενούς δραστηριότητας του CoP, της γρήγορης μεταφοράς μάζας και της σταθερότητας που προσφέρει ο πορώδης άνθρακας, ο καταλύτης πέτυχε άριστη απόδοση για την HER με υπερδυναμικό 88 mV για 10 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ για την OER το υπερδυναμικό ήταν 251 mV. Επιπλέον απαίτησε πολύ χαμηλό δυναμικό κυψέλης με τιμή 1.49 V. <sup>[154]</sup>

Οι Zhu et al. με στόχο τη κατασκευή ενός διλειτουργικού καταλύτη για τη συνολική διάσπαση του νερού, προετοίμασαν τον ετεροδομημένο καταλύτη CoP/Fe-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> εφαρμόζοντας ελεγχόμενες στρατηγικές ανακατασκευής επιφανειών και κατασκευής ετεροδομής. Οι υπολογισμοί DFT και τα πειράματα έδειξαν ότι η ολοκλήρωση με σίδηρο προώθησε το σχηματισμό των ενεργών κέντρων Co(IV)-O και τον αυτοτερματισμό της επιφανειακής αναδιαμόρφωσης μέσω του συνδυασμού των ατόμων Fe και S. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας σταθερής και δραστηκής δομής του Co με υψηλό σθένος, ευνοώντας την απόδοση της αντίδρασης OER πετυχαίνοντας εξαιρετικά χαμηλό υπερδυναμικό 156 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup>. Επίσης χαμηλό ήταν και το υπερδυναμικό που απαιτήθηκε για την αντίδραση HER με τιμή 62 mV, ενώ το δυναμικό κυψέλης του αλκαλικού ηλεκτρολύτη μετρήθηκε 1.68 V. <sup>[155]</sup>

#### 5.3.4 Καταλύτες σεληνιδίων με βάση το Κοβάλτιο

Μια άλλη κατηγορία ηλεκτροκαταλυτών με βάση το κοβάλτιο, που παρουσιάζουν αποτελεσματική καταλυτική δραστηριότητα για τις αντιδράσεις HER/OER είναι αυτή των σεληνιδίων. Οι Jahangir et al. συνέθεσαν νανοδομημένα φίλμ Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης και κατέγραψαν υψηλή απόδοση για τη συνολική διάσπαση του νερού σε αλκαλικό μέσο. Ο καταλύτης έδειξε σταθερότητα για περισσότερο από 12 h και υψηλή Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα (99.62%). Η κλίση Tafel για την HER μετρήθηκε 59.1 mV/dec και 32.6 mV/dec για την OER σε 10 mA/cm<sup>2</sup>, τιμές οι οποίες είναι χαμηλότερες από αυτές των οξειδίων των ευγενών μετάλλων. Επίσης το δυναμικό κυψέλης που απαιτήθηκε για τη διάσπαση του νερού ήταν 1.6 V. Η εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα σε συνδυασμό με την ικανοποιητική σταθερότητα και την εύκολη διεργασία παρασκευής του καταλύτη, τον καθιστούν πολλά υποσχόμενο για χρήση σε τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού ως αντικαταστάτη των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα. <sup>[156]</sup>

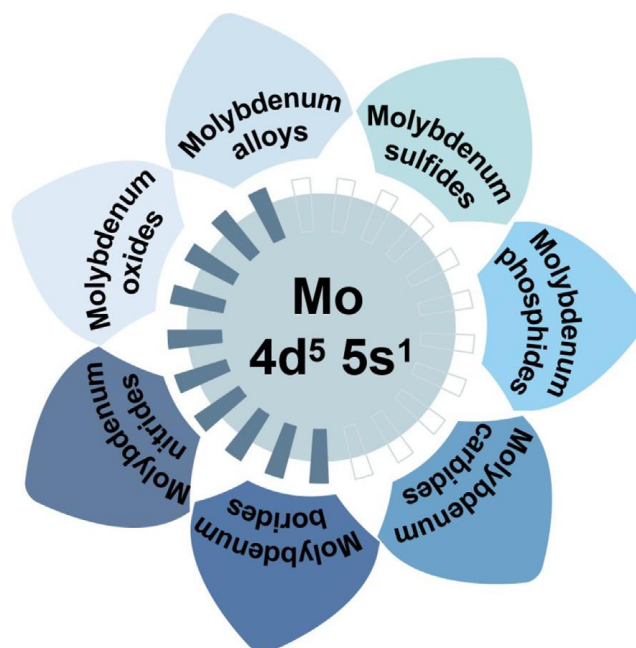
Οι Xing et al. σε μια προσπάθεια να κατασκευάσουν ένα σεληνίδιο με βάση το κοβάλτιο με βασικά χαρακτηριστικά την υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα για την παραγωγή υδρογόνου, σχεδίασαν 2D νανοφύλλα FeSe<sub>2</sub>/CoSe μέσω υδροθερμικής μεθόδου και διεργασίας σελινοποίησης. Το αποτέλεσμα ήταν να προκύψει ένας ηλεκτροκαταλύτης με πολύ χαμηλό υπερδυναμικό για την HER, 72 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε αλκαλικό μέσο και 183 mV για την OER. Σε ένα σύστημα δύο ηλεκτροδίων το δυναμικό του κελιού που απαιτήθηκε ήταν 1.48 V για 10 mA/cm<sup>2</sup>. Η υψηλή απόδοση του καταλύτη οφείλεται στα σεληνίδια των δύο μετάλλων τα οποία εκτός από τη συνεργιστική τους δράση και την άφθονη μεταλλικότητα, καταφέρνουν να διατηρούν την 2D δομή και την μεγάλη δραστηκή επιφάνεια ύστερα από την σελινοποίηση και την οξείδωση. Επιπλέον, παρείχαν περισσότερες ηλεκτροχημικά ενεργές θέσεις για τις αντιδράσεις και προώθησαν την απελευθέρωση των αέριων προϊόντων και τη μεταφορά φορτίου μεταξύ καταλύτη και ηλεκτρολύτη <sup>[157]</sup>. Στον Πίνακα 5.3 συνοψίζονται οι αποδόσεις των προαναφερθέντων καταλυτών καθώς και άλλων με βάση το κοβάλτιο που παρουσιάζουν εξαιρετικές επιδόσεις.

Πίνακας 5.3: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Co για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου.<sup>[147]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
CoFeZr-O/NF	104	248	1.63	-	54.2	-	[150]
N-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C@NF	42	96	1.40	56	89	24 h	[151]
Fe@Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> -hcp	44.1	-	-	146	-	-	[152]
Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub> /Mo <sub>2</sub> C-N SC	82.5	268	1.62	61.8	61.2	10 h	[153]
CoP/DCS	88	251	1.49	56	81.6	72 h	[154]
CoP/Fe-Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	62	156	1.68	-	41.7	150 h	[155]
Co <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	472	290	1.60	59.1	32.6	12 h	[156]
FeSe <sub>2</sub> /CoSe	72	183	1.48	54.3	48	40 h	[157]
Co <sub>2</sub> P/CoP nanorods	87	310	1.65	60.3	73.2	24 h	[158]
CoFe LDH	166	260	1.63	95	40	35 h	[159]
CoP CC	86	300	1.68	70	124	10 h	[160]
CoP NS/C	292	140	-	59	64	24 h	[161]
p-CoSe <sub>2</sub> /CC	138	243	-	83	82	20 h	[162]
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	299	217	1.66	110	67	20 h	[163]
Ni-Co-P/NF	107	270	-	46	76	20 h	[164]
CoMoNiS	166	113	1.54	85	58	20 h	[165]

#### 5.4 Καταλύτες με βάση το Μολυβδαίνιο (Mo)

Άλλη μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση αποτελούν οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Μολυβδαίνιο, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως η ρυθμιζόμενη δομή και η άριστη απόδοσή τους. Το Mo έχοντας παρόμοια δομή με αυτή του Pt (d-electron), κάνει τους καταλύτες με βάση το Mo να έχουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και πολύ υψηλή σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH σε αλκαλικό περιβάλλον κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Αυτό τους δίνει την δυνατότητα να εφαρμοστούν σε πολλές πρακτικές εφαρμογές ακόμα και σε βιομηχανικές συνθήκες. Σε βιομηχανικές εφαρμογές οι καταλύτες Mo θα πρέπει να πληρούν κάποιες από τις εξής απαιτήσεις: i) να οδηγούν μεγάλες πυκνότητες ρεύματος ( $> 1000 \text{ mA/cm}^2$ ) σε χαμηλά υπερδυναμικά ii) να έχουν άφθονες και ομοιόμορφα κατανεμημένες ενεργές θέσεις ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες iii) να έχουν υψηλή σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα iv) να δείχνουν ανοχή στις υψηλές συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών v) να έχουν χαμηλό κόστος και να μπορούν να ανακυκλωθούν. Οι επιθυμητές αυτές ιδιότητες μπορούν να επιτευχθούν με την εισαγωγή άλλων μεταλλικών ή μη μεταλλικών στοιχείων σχηματίζοντας με το Mo κράματα ή ενώσεις. Τα στοιχεία αυτά μπορούν να ρυθμίσουν αποτελεσματικά τις επιφανειακές ιδιότητες και την ηλεκτρονιακή δομή του Mo μειώνοντας το ενεργειακό φράγμα της ηλεκτρόλυσης του νερού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα κράματα με βάση το Mo, τα σουλφίδια, τα σεληνίδια, τα καρβίδια, τα βορίδια, τα νιτρίδια και τα οξειδία, τα οποία έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια και έχουν αναφερθεί εξαιρετικές αποδόσεις για τις HER και OER σε αρκετές τιμές pH.<sup>[172]</sup>



Σχήμα 5.4: Σχηματική περιγραφή των υλικών με βάση το Mo.<sup>[172]</sup>

#### 5.4.1 Καταλύτες κραμάτων με βάση το Μολυβδαίνιο

Σε έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη το Mo έχει περιορισμένη ενέργεια σύνδεσης με το υδρογόνο. Χρησιμοποιώντας κράματα με άλλα στοιχεία η ηλεκτροχημική απόδοση του καταλύτη μπορεί να αλλάξει λόγω του φαινομένου πρόσδεσης που προκαλείται από τον σχηματισμό ετεροατομικών δεσμών και του φαινομένου καταπόνησης που προκαλείται από την αλλαγή στο μήκος δεσμού, προωθώντας έτσι την καταλυτική διαδικασία. Τα κράματα του Mo που έχουν μελετηθεί εκτενώς είναι τα διμερή και τριμερή Ni-Mo. Σε μελέτη που έγινε για να συγκριθεί η δραστηριότητα κατά την HER των διάφορων διμερών κραμάτων, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα πιο δραστικά κατά σειρά είναι Ni-Mo > Co-Mo > Fe-Mo. Σε αντίστοιχη μελέτη για την δραστηριότητα των τριμερών κραμάτων κατά την HER σε αλκαλικό διάλυμα, βρέθηκε ότι η σειρά δραστηριότητας είναι κατά σειρά Ni-Mo-Fe > Ni-Mo-Cu > Ni-Mo-Zn > Ni-Mo-Co > Ni-Mo-W > Ni-Mo-Cr. Το κράμα Ni-Mo-Fe επέδειξε μακράς διάρκειας σταθερότητα, αντοχή στη διάβρωση και στη φθορά. Όσον αφορά την καταλυτική του δραστηριότητα για την HER, είναι παρόμοια με αυτή του Ni-Mo, υποδεικνύοντας ότι η μερική αντικατάσταση του Mo με Fe είναι εφικτή χωρίς να μειωθεί σημαντικά η δραστηριότητα, προσδίδοντας παράλληλα τις προαναφερθείσες ιδιότητες. <sup>[172]</sup>

#### 5.4.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Μολυβδαίνιο

Ένα από τα πιο τυπικά σουλφίδια μετάλλων μετάπτωσης είναι το νανοδομημένο MoS<sub>x</sub> (όπου x = 2 ή 3). Ιδιαίτερα το MoS<sub>2</sub>, λόγω της υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων (>200 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), της υψηλής δραστηριότητας, της εξαιρετικής οπτικής και των μηχανικών ιδιοτήτων θεωρείται ως ένας υποψήφιος αντικαταστάτης των καταλυτών λευκόχρυσου. <sup>[172]</sup>

Οι Yang et al. αξιοποιώντας την ικανότητα του ατμού του κόκκινου φωσφόρου, κατέλαβαν το ενδιάμεσο κενό μεταξύ των στρωμάτων S-Mo-S με 2H-MoS<sub>2</sub> καταφέροντας να δημιουργήσουν μια μοναδική πολύ σταθερή 1T-2H MoS<sub>2</sub> ετεροδομή. Ο φώσφορος εκτός του ότι αύξησε την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του MoS<sub>2</sub>, ενσωματώθηκε στο πλέγμα του MoS<sub>2</sub> που είχε ως αποτέλεσμα την



μερική μετάβασή του από τη φάση 2H σε 1T, βελτιώνοντας έτσι την αγωγιμότητα και τις εκτιθέμενες ενεργές θέσεις. Ο καταλύτης παρουσίασε πολύ καλή ηλεκτροχημική καταλυτική δραστηριότητα για την HER, η οποία επιβεβαιώθηκε από την μικρή κλίση Tafel 65 mV/dec και από την υψηλή τιμή TOF  $1314 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$  σε 250 mV υπερδυναμικό. <sup>[173]</sup>

Οι Wen et al. θέλοντας να φτιάξουν έναν διλειτουργικό καταλύτη για τη συνολική διάσπαση του νερού, συνέθεσαν τον ιεραρχικά άμορφο υπερυδρόφιλο/υπεραερόφοβο καταλύτη  $\text{CoMoS}_x$  σε στήριξη αφρό νικελίου ( $\text{CoMoS}_x/\text{NF}$ ) μέσω μιας in situ αντίδρασης αποσύνθεσης. Ο καταλύτης έδωσε πυκνότητα ρεύματος  $500 \text{ mA/cm}^2$  σε χαμηλό δυναμικό 1,89 V, διατηρώντας το σταθερό για πάνω από 100 h. Η βελτιωμένη δραστηριότητα για τις HER και OER οφείλεται στα ιόντα Co. <sup>[174]</sup>

#### 5.4.3 Καταλύτες φωσφιδίων/φωσφορικών με βάση το Μολυβδαίνιο

Τα φωσφορικά με βάση το Mo χρησιμοποιούνται ευρέως για τη διάσπαση του νερού, καθώς έχουν υψηλή αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα και χαρακτηριστές μετάλλου. Τα θεμελιώδη δομικά στοιχεία των φωσφορικών με βάση το Mo αποτελούν μια δομή τριγωνικού πρίσματος, γεφυρωμένα μέσω μεταλλικών/ομοιοπολικών δεσμών. Τα ανιόντα φωσφόρου δεσμεύουν τα κατιόντα υδρογόνου στον ηλεκτρολύτη και την διεργασία HER, παράγοντας υδρογόνο και αυξάνοντας την δραστηριότητα της HER. Ωστόσο, η εισαγωγή του φωσφόρου, λόγω της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα και να περιορίσει σημαντικά τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Έτσι λοιπόν, η ρύθμιση της αναλογίας ατόμων μετάλλου και φωσφόρου μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα των φωσφορικών με βάση το Mo. Οι ενώσεις οι οποίες είναι πλούσιες σε μέταλλα είναι συνήθως πολύ αγωγίμες, ενώ οι ενώσεις πλούσιες σε φώσφορο παρουσιάζουν ημιαγωγίμες ιδιότητες. Το φωσφίδιο του μολυβδαινίου ( $\text{MoP}$ ) είναι ένας αποτελεσματικός και διαδεδομένος καταλύτης υδρογονοαποθείωσης (HDS), του οποίου όμως η διαδικασία σύνθεσης αποτελείται από πολλά βήματα γεγονός που εμποδίζει την εμπορευματοποίησή του. Για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να βρεθεί μια απλή και γρήγορη μέθοδος σύνθεσης. <sup>[172]</sup>

Οι Shen et al. συνέθεσαν πορώδεις συστοιχίες νανοιφάδων  $\text{MoP}$  σε στήριξη αφρό νικελίου ( $\text{MoP}/\text{NF}$ ), το οποίο μπορούσε άμεσα να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο αποφεύγοντας την υψηλή αντίσταση που προκαλείται από το συνδετικό υλικό. Οι άφθονες εκτεθειμένες ενεργές θέσεις και το εξαιρετικά διασκορπισμένο  $\text{MoP}$  επέτρεψε την ταχεία απελευθέρωση φυσαλίδων προσδίδοντας στον καταλύτη εξαιρετική δραστηριότητα για τις HER και OER. Το υπερδυναμικό του καταλύτη για την HER ήταν 114 mV και για την OER 265 mV σε  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Το δυναμικό που απαιτήθηκε στην κυψέλη ηλεκτρόλυσης ήταν 1.62 V σε  $10 \text{ mA/cm}^2$ , το οποίο παρέμεινε σταθερό για περισσότερες από 20 h. Η εξαιρετική απόδοση του καταλύτη αποδίδεται στον συνδυασμό μεταξύ των πορώδων συστοιχιών νανοιφάδων με τον αφρό νικελίου, αλλά και στη συνεργιστική επίδραση μεταξύ του  $\text{MoP}$  και των οξειδίων της επιφάνειας. <sup>[175]</sup>

#### 5.4.4 Καταλύτες καρβιδίων με βάση το Μολυβδαίνιο

Σύμφωνα με έρευνες τα καρβίδια του μολυβδαινίου ( $\text{MoC}$ ) θεωρούνται πολύ δραστικοί καταλύτες για τις HER και OER. Η εξαιρετική δραστηριότητα που παρουσιάζουν, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή των καταλυτών ευγενών μετάλλων, οφείλεται στην υβριδοποίηση μεταξύ των d-τροχιάκων του Mo και των p-τροχιακών του C, καθώς και στην ηλεκτρονιακή δομή ζώνης-d. Το  $\text{MoC}$  αποτελείται από τρεις δεσμούς, στους οποίους συμπεριλαμβάνεται ένας μεταλλικός δεσμός (αναδιάταξη του δεσμού μετάλλου-μέταλλου), ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του μετάλλου και του C και ένας ιοντικός δεσμός όπου γίνεται ανταλλαγή φορτίων μεταξύ μετάλλου και C. Τα άκореστα άτομα Mo και C με τις άφθονες ενεργές θέσεις δρουν ευεργετικά κατά την επαφή του ηλεκτρολύτη με τον καταλύτη,

καθιστώντας το καρβίδιο ιδιαίτερα δραστικό κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Ωστόσο, τα περισσότερα καρβίδια του Mo αντιμετωπίζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως η κακή αγωγιμότητα και οι ανεπαρκείς ενεργές θέσεις, που αποδίδονται στη δυσκολία που αντιμετωπίζουν να πετύχουν ομοιόμορφη ενανθράκωση και την αναπόφευκτη συσσωμάτωση στις υψηλές θερμοκρασίες. [172]

Οι Zhou et al. συνέθεσαν κβαντικές κυβικές κουκκίδες MoC ομοιόμορφα ενσωματωμένες σε πορώδη άνθρακα ενισχυμένο με N (MoC@NC). Η σύνθεση του καταλύτη έγινε με τη μέθοδο sol-gel και στη συνέχεια ακολούθησε πυρόλυση. Το υλικό από άνθρακα χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή της μορφολογίας και της αγωγιμότητας του MoC καθώς και για την αποτελεσματική αποτροπή της συσσωμάτωσης. Επιπλέον, η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ MoC και NC προκάλεσε ανακατανομή φορτίου με αποτέλεσμα να τροποποιηθεί σε μεγάλο βαθμό η ηλεκτρονιακή δομή των ενεργών θέσεων και να αυξηθεί η καταλυτική δραστικότητα. Ο καταλύτης χρειάστηκε χαμηλό υπερδυναμικό για την HER (160 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup>) παρουσιάζοντας άριστο ρυθμό παραγωγής H<sub>2</sub> σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη. [176]

#### 5.4.5 Καταλύτες βοριδίων με βάση το Μολυβδαίνιο

Τα βορίδια του μολυβδαινίου (Mo<sub>2</sub>B, α-MoB, β-MoB and MoB<sub>2</sub>), λόγω της αξιοσημείωτης χημικής ανθεκτικότητας, της καλής μεταλλικής αγωγιμότητας και της υψηλής ηλεκτροχημικής δραστικότητας έχουν τραβήξει την προσοχή των ερευνητών. Τα βορίδια αυτά κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν αυτά με μοριακή αναλογία Mo/B < 0,5. Τα βορίδια πλούσια σε βόριο δείχνουν τη δομή του 3D πλαισίου χωρίς δεσμούς μετάλλου-μέταλλου. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα βορίδια με αναλογία Mo/B > 2. Τα βορίδια πλούσια σε μέταλλα παρουσιάζουν μεταλλική δομή χωρίς δεσμούς βορίου-βόριο. Τέλος στη τρίτη κατηγορία ανήκουν τα βορίδια με αναλογία 0,5 ≤ Mo/B ≤ 2. Τα βορίδια αυτά περιέχουν όλους τους πιθανούς δεσμούς, με τα άτομα του βορίου να δημιουργούν συνήθως μια υποδομή χαμηλών διαστάσεων. [172]

Οι Park et al. κατασκεύασαν ένα ιδιαίτερα δραστικό βορίδιο (Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub>) με την ίδια περιεκτικότητα σε B όσο το MoB<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας μία μέθοδο ροής κασσίτερου (tin-flux). Ο καταλύτης περιείχε ένα επίπεδο στρώμα τύπου γραφενίου και ένα κυματοειδές στρώμα τύπου φωσφορενίου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα α-MoB και β-MoB έχουν παρόμοια δραστικότητα για την HER και ίδιες υπομονάδες βορίου, εύκολα καταλαβαίνει κανείς ότι το Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub> παρουσιάζει συγκρίσιμη δραστικότητα και δομή με τη μάζα MoB<sub>2</sub>. Το υπερδυναμικό που απαιτήθηκε για την HER ήταν 270 mV σε 3.5 mA/cm<sup>2</sup>, τιμή πολύ κοντά με αυτή του MoB<sub>2</sub> (260 mV) με την επιφάνεια του Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub> όμως, να είναι πέντε φορές μεγαλύτερη. Περαιτέρω αναλύσεις που έγιναν μέσω των DFT υπολογισμών έδειξαν ότι το MoB<sub>2</sub> περιείχε ένα μόνο στρώμα βορίου τύπου γραφενίου, ενώ το Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub> περιείχε επιπλέον ένα κυματοειδές στρώμα βορίου τύπου φώσφορου με χαμηλή δραστικότητα και ως εκ τούτου λιγότερες ενεργές θέσεις σε σχέση με το MoB<sub>2</sub>. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι η υψηλή δραστικότητα HER οφείλεται στις ενεργές θέσεις της υπομονάδας βορίου τύπου γραφενίου, όπου συνδυάζονται περισσότερες μεταλλικές ενώσεις με μονομεταλλικά βορίδια και συνεπώς αυξάνουν σημαντικά τις δραστικότητες των HER και OER. [177]

#### 5.4.6 Καταλύτες νιτριδίων με βάση το Μολυβδαίνιο

Στα νιτρίδια του μολυβδαινίου τα άτομα του αζώτου ενσωματώνονται στις διάμεσες θέσεις μεταξύ των ατόμων Mo αλλάζοντας τη δομή και το ηλεκτρονιακό περιβάλλον γύρω από τα θετικά φορτισμένα άτομα Mo, κάτι που οδηγεί σε συρρίκνωση τη ζώνης d, που έχει ως αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση

της αντοχής του δεσμού μετάλλου και υδρογόνου (Mo-H). Η ηλεκτρονιακή ανακατανομή που συμβαίνει στα νιτρίδια του Mo ευνοεί την ταχύτερη μεταφορά φορτίου, κάνοντας τα πιο αγωγίμα και καταλυτικά αποδοτικά σε σχέση με τα οξειδία και υδροξείδια του μολυβδαινίου. Για το λόγο αυτό, θεωρούνται αρκετά ελκυστικοί καταλύτες για την HER. Επιπλέον, τα νιτρίδια Mo παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτραρνητικότητα προκαλώντας τον ισχυρό δεσμό Mo-H και την αποδυνάμωση του ρυθμού σχηματισμού του H<sub>2</sub>. Μεταξύ των αμέταλλων N και P, τα οποία ανήκουν στην ίδια ομάδα και συνεπώς έχουν παρόμοια ηλεκτρονιακή δομή, το P είναι πιο ηλεκτραρνητικό δημιουργώντας ακόμα πιο ισχυρούς δεσμούς μετάλλου και υδρογόνου. Ως εκ τούτου η αντικατάστασή του από N κρίνεται επωφελής για την αποδυνάμωση αυτών των δεσμών M-H. Ωστόσο, τα περισσότερα υβριδοποιημένα νανοφύλλα καρβιδίων/νιτρίδιων του μολυβδαινίου έχουν μεγάλα μεγέθη περιορίζοντας την δραστηριότητα της HER. <sup>[172]</sup>

Οι Fu et al. προ-αλληλεπίδρασαν πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG-4000) με μελαμίνη (MA), όπου ακολούθησε συναρμολότητα με PMo<sub>12</sub> για να σχηματιστούν πρόδρομα νανοφύλλα 2D PMo<sub>12</sub>-MA. Στη συνέχεια με ελεγχόμενη πυρόλυση με PH<sub>3</sub>, προέκυψε μία 2D πορώδης ετεροσύνδεση MoP-Mo<sub>2</sub>N με μεγάλη εκτιθέμενη επιφάνεια. Η πυρόλυση της MA στην πρόδρομη ουσία απελευθέρωσε αέρια που περιείχαν άζωτο και σχηματίστηκε ένα πορώδες στρώμα άνθρακα, το οποίο επέτρεψε άφθονες ενεργές θέσεις για τον καταλύτη MoP/Mo<sub>2</sub>N επιδεικνύοντας βέλτιστη ικανότητα προσρόφησης H<sub>2</sub> και άριστη δραστηριότητα κατά την HER σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH. <sup>[178]</sup>

Για την αποτελεσματική ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού προς υδρογόνο και οξυγόνο σε ουδέτερες συνθήκες (καθαρό νερό ή θαλασσίνο νερό), μπορούν να εισαχθούν στα νιτρίδια του μολυβδαινίου νανοσωματίδια Ni. Το νικέλιο προάγει την προσφορά πρωτονίων σε ουδέτερες συνθήκες και έτσι τα μεταλλικά νιτρίδια είναι σε θέση να προσφέρουν ένα μονοπάτι για την παραγωγή H<sub>2</sub> από το θαλασσίνο νερό. Οι Zhang et al. κατασκεύασαν συστοιχίες νανοσυρμάτων νιτρίδιου Ni-Mo τροποποιημένες με μεταλλικά νανοσωματίδια Ni (Ni/NiMoN) προσδίδοντας στο ηλεκτρόδιο έναν υπερυδρόφοβο χαρακτήρα, όπου οι παραγόμενες φυσαλίδες υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση μπορούσαν να απομακρυνθούν από το ηλεκτρόδιο. Η συνεργιστική επίδραση μεταξύ των συστατικών των νανοσυρμάτων Ni/NiMoN είχε ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη απόδοση κατά την HER με υπερδυναμικό μόλις 37 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> σε ουδέτερες συνθήκες. <sup>[179]</sup>

#### 5.4.7 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Μολυβδαίνιο

Τα οξειδία με βάση το μολυβδαίνιο (TMOs) εφαρμόζονται ευρέως για την OER, λόγω του χαμηλού κόστους, τις πλούσιες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και την καλή χημική σταθερότητα. Ωστόσο, η χαμηλή τους απόδοση κατά την HER δεν επιτρέπει την επιλογή τους για την ηλεκτρόλυση του νερού. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, έχουν γίνει μεγάλες προσπάθειες για την βελτίωση της απόδοσης της HER μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου, τον έλεγχο της κατάστασης σθένους, την βελτιστοποίηση των συστατικών, την κατασκευή ετεροδομής, την ενίσχυση και τα κράματα. <sup>[172]</sup>

Οι Tang et al. σχεδίασαν ένα πορώδες υβρίδιο NiMoO<sub>4-x</sub>/MoO<sub>2</sub> συνδυάζοντας μια στρατηγική κενών οξυγόνου και την συνεργιστική επίδραση της νανοδιεπαφής μεταξύ NiMoO<sub>4-x</sub> και MoO<sub>2</sub>. Οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι τα ηλεκτρόνια που γειτνιάζουν με τις κενές θέσεις οξυγόνου μπορούν να απεντοπιστούν γύρω από τα κοντινά ιόντα Mo<sup>5+</sup> και να ενισχύσουν την προσρόφηση των μορίων νερού στα κέντρα χαμηλού συντονισμού των Mo<sup>5+</sup> έτσι ώστε να διασπαστούν. Από την άλλη η νανοδιεπαφή προσφέρει άφθονα κανάλια μεταφοράς φορτίου ενώ παράλληλα επιταχύνει την βελτιστοποίηση της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης. Επιπλέον, τα μεταλλικά νανοσωματίδια νικελίου έχουν την ικανότητα να διαμορφώνουν τις επιφανειακές καταστάσεις των ενεργών κέντρων, να

μειώνουν την ενέργεια σχηματισμού του νερού και την προσρόφηση του  $\text{OH}^-$  στα ενεργά κέντρα με αποτέλεσμα την μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτρόλυσης του νερού σε αλκαλικές συνθήκες. Ο καταλύτης κατάφερε να πετύχει αξιοσημείωτες επιδόσεις, με υπερδυναμικό 41 mV σε 10 mA/cm<sup>2</sup> και κλίση Tafel 31 mV/dec για την HER, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την OER ήταν 233 mV και 69 mV/dec για την ίδια πυκνότητα ρεύματος. Το δυναμικό της κυψέλης που απαιτήθηκε για την ηλεκτρόλυση του νερού σε 10 mA/cm<sup>2</sup> ήταν μόνο 1.56V <sup>[180]</sup>.

Πίνακας 5.4: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Mo για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου. <sup>[172]</sup>

Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
CoMoS <sub>x</sub> /NF	89	345	1.74	94	-	-	[174]
MoP/NF	114	265	1.62	54.6	56.6	20 h	[175]
MoC@NC	160	-	-	55	-	-	[176]
MoP/Mo <sub>2</sub> N	89	-	-	78	-	-	[178]
Ni/NiMoN	37	-	-	51	-	-	[179]
NiMoO <sub>4-x</sub> /MoO <sub>2</sub>	41	233	1.56	31	69	1000 min	[180]
CoS/MoS <sub>2</sub>	73	229	1.53	59	31	100 h	[181]
MoP/NF	114	265	1.51	54.6	56.6	20 h	[182]
MoP/NiFeP	73	256	1.51	31	44	-	[183]
Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	160	280	1.57	71	57	18 h	[184]
Co-MoS <sub>2</sub> /BCCF-X	48	260	-	52	85	-	[185]
Ni/MoO <sub>2</sub> @CN	33	250	2.02	45	48	330 h	[186]
CoO/MoO <sub>x</sub>	40	230	1.53	44	-	6000 s	[187]

## 5.5 Καταλύτες με βάση το Μαγγάνιο (Mn)

Μία άλλη κατηγορία ηλεκτροκαταλυτών που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων είναι αυτοί με βάση το μαγγάνιο. Το μαγγάνιο βρίσκεται σε αφθονία πάνω στη Γη, είναι μη τοξικό και αβλαβές μεταβατικό στοιχείο, με πολυάριθμες καταστάσεις σθένους. Σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς καταλύτες Fe-N-C, το μαγγάνιο λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά το βαθμό γραφίτιοποίησης και της αντοχής στην οξείδωση της στήριξης άνθρακα, καθώς επίσης και να εξαλείψει το φαινόμενο Fenton, βελτιώνοντας έτσι αποτελεσματικά τη σταθερότητα του καταλύτη. Το φαινόμενο Fenton ή αλλιώς οξείδωση Fenton, είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα κάτω από όξινες συνθήκες και περιλαμβάνει την αντίδραση των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  και του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαιρετικά δραστικών ριζών υδροξυλίου ( $\text{OH}^\bullet$ ) με ισχυρή οξειδωτική ικανότητα. Οι ρίζες υδροξυλίου στην έναρξη των μεταγενέστερων αντιδράσεων προκαλούν την ανοργανοποίηση των οργανικών μορίων προς  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Οι καταλύτες με βάση το μαγγάνιο παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας διάφορες στρατηγικές βελτιστοποίησης που έχουν στόχο την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του αριθμού των ενεργών θέσεων. Έτσι τα υλικά αυτά είναι ικανά να παρουσιάσουν απόδοση που ξεπερνά τον εμπορικό καταλύτη Pt/C. Σήμερα, τα υλικά που χρησιμοποιούνται με βάση το μαγγάνιο είναι καταλύτες υψηλής δραστικότητας και χαμηλού κόστους όπως οξείδια του μαγγανίου ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  και  $\text{MnO}_2$ ), σουλφίδια του μαγγανίου ( $\text{MnS}$ ,  $\text{MnS}_2$ ) και σεληνίδια του μαγγανίου ( $\text{MnSe}$ ). <sup>[166]</sup>

### 5.5.1 Καταλύτες οξειδίων με βάση το Μαγγάνιο

Τα οξείδια του μαγγανίου έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών χάρις στην υψηλή δραστικότητα και το χαμηλό κόστος τους. Ειδικότερα το  $\text{MnO}_2$  είναι ένας κρύσταλλος ή μαύρη σκόνη με έως και 30 διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Ως φυσικό ορυκτό, έχει πολλά σθένη και μη στοιχειομετρική σύνθεση που το καθιστούν πιο περίπλοκο από τα απλά οξείδια. Στην κατάλυση διαφορετικοί κρυσταλλικοί τύποι  $\text{MnO}_2$  έχουν διαφορετικές καταλυτικές δραστικότητες. Επίσης,  $\text{MnO}_2$  του ίδιου κρυσταλλικού τύπου αλλά με διαφορετική δομή, εμφανίζουν συχνά διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες όπως οι 1D νανοδομές, κοίλες δομές, φυλλώδης δομές και γραμμικές δομές που μοιάζουν με ράβδους. [166]

Οι Zhao et al. ανέπτυξαν έναν διλειτουργικό καταλύτη που αποτελείται από δύο παχιές μονοστρωματικές συστοιχίες νανοφύλλων διοξειδίου του μαγγανίου ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) σε αφρό νικελίου, χρησιμοποιώντας μια in-situ μέθοδο. Οι καταλύτες αυτός διαθέτει άφθονες ενεργές θέσεις και εμφανίζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα την πολύ ισχυρή απόδοση τόσο για την HER, όσο και για την OER. Οι υπολογισμοί της DFT και η λεπτομερής ανάλυση της δομής έδειξαν ότι η υψηλή απόδοση οφείλεται στα εξαιρετικά λεπτά νανοφύλλα  $\delta\text{-MnO}_2$  που περιέχουν πολυάριθμες κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό ενεργών θέσεων  $\text{Mn}^{3+}$  προκαλώντας ιδιότητες ημιμεταλλικότητας και ισχυρή προσρόφηση  $\text{H}_2\text{O}$ . Τα υπερδυναμικά που απαιτήσε ο καταλύτης για  $10 \text{ mA/cm}^2$  ήταν 197 και 320 mV για τις HER και OER αντίστοιχα. [167]

Οι Wang et al. θέλοντας να κατασκευάσουν έναν καταλύτη με υψηλή απόδοση για τις αντιδράσεις HER/OER και συνολικά για τη ηλεκτρόλυση του νερού, έφτιαξαν ετερογενή νανοσωματίδια  $\text{Mn}_2\text{P-Mn}_2\text{O}_3$  ενισχυμένα με P,N πάνω σε ένα τρισδιάστατο πορώδες πλαίσιο από άνθρακα ( $\text{Mn}_2\text{P-Mn}_2\text{O}_3/\text{PNCf}$ ). Ο καταλύτης επέδειξε πολύ υψηλή σταθερότητα και ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικός κατά τις αντιδράσεις HER/OER σε αλκαλικό μέσο. Συγκεκριμένα το υπερδυναμικό για την HER ήταν 98 mV για  $10 \text{ mA/cm}^2$  και η κλίση Tafel 46 mV/dec. Ενώ για την OER το υπερδυναμικό ήταν 330 mV για  $100 \text{ mA/cm}^2$  με κλίση Tafel 86 mV/dec. Επίσης, η πυκνότητα ρεύματος δεν φάνηκε να μειώνεται σημαντικά ύστερα από 72 h δοκιμών. [168]

### 5.5.2 Καταλύτες σουλφιδίων με βάση το Μαγγάνιο

Τα σουλφίδια με βάση το μαγγάνιο έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου, σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και υπερπυκνωτές. Ωστόσο λίγοι καταλύτες με βάση το Mn έχουν αναφερθεί για τις αντιδράσεις HER και OER λόγω της κακής καταλυτικής απόδοσης. Το Mn συνήθως χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό για να συντονίσει την ηλεκτρονιακή δομή των ηλεκτροκαταλυτών. Ως εκ τούτου, η επίτευξη καταλυτών με βάση το μαγγάνιο που να επιτυγχάνουν εξαιρετικές επιδόσεις για τις HER/OER και για τη συνολική διάσπαση του νερού, αποτελεί πρόκληση.

Οι Zhu et al. σε μια προσπάθεια δημιουργίας ενός τέτοιου καταλύτη, χρησιμοποιώντας μια υδροθερμική και χημική επεξεργασία απόθεσης συνέθεσαν τον ηλεκτροκαταλύτη  $\text{Se-MnS/NiS}$ . Η ενίσχυση με Se αύξησε την ECSA ευνοώντας την ηλεκτροκατάλυση των HER/OER, ενώ παράλληλα η συνεργιστική επίδραση των ετεροσυνδέσεων του  $\text{Se-MnS/NiS}$  προώθησε την προσρόφηση ατόμων υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη. Το αποτέλεσμα ήταν, ο καταλύτης να απαιτήσει πολύ χαμηλά υπερδυναμικά για τις HER και OER με τιμές 56 και 211 mV αντίστοιχα για  $10 \text{ mA/cm}^2$  σε αλκαλικό μέσο. Επιπλέον το δυναμικό της κυψέλης που απαιτήθηκε ήταν επίσης χαμηλό με τιμή 1.47 V για  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Αξιοσημείωτη ήταν και η σταθερότητα που επέδειξε ο καταλύτης για 48 h. Τα χαρακτηριστικά αυτά κάνουν τον συγκεκριμένο καταλύτη ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την



ηλεκτρόλυση του νερού αλλά και υποψήφιο για να αντικαταστήσει τους ηλεκτροκαταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα.<sup>[169]</sup>

Οι Zhang et al. γνωρίζοντας ότι το κλειδί για έναν καταλύτη υψηλής απόδοσης είναι η γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων και η ύπαρξη άφθονων ενεργών θέσεων, σχεδίασαν μία ημικρυσταλλική νανοδομή  $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{MnS}_2$  γεφυρωμένη με άνθρακα και ενισχυμένη με S σε βάση MILN από το MIL-88B(Co/Mn)- $\text{NH}_2$ . Ο καταλύτης εκτός από τις πρόσθετες θέσεις αντίδρασης που απόκτησε εξαιτίας της διασποράς των μεταλλικών κέντρων, κατάφερε να επιτύχει γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ  $\text{Co}_3\text{S}_4$  και  $\text{MnS}_2$  μέσω της γέφυρας άνθρακα η οποία ενισχύθηκε με S. Επίσης, η ισχυρή ικανότητα των  $-\text{NH}_2$  και  $\text{S}^{2-}$  και η άριστη ικανότητα αλλαγής σθένους των δύο κέντρων των μετάλλων μετάπτωσης ήταν ο λόγος που ο καταλύτης κατάφερε να επιτύχει διπλό συνεργιστικό αποτέλεσμα, προωθώντας τη συνολική διάσπαση του νερού. Η υψηλή καταλυτική απόδοση για την HER αποδίδεται εκτός των άλλων και στο άμορφο συστατικό στο ημικρυσταλλικό  $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{MnS}_2$  με βάση το MILN. Ο διλειειτουργικός αυτός καταλύτης κατάφερε να πετύχει πολύ χαμηλό δυναμικό κυψέλης 1.56 V σε 20 mA/cm<sup>2</sup> και υψηλή σταθερότητα για 80 h<sup>[170]</sup>. Οι επιδόσεις του καταλύτη συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5 όπως και των υπολοίπων.

Πίνακας 5.5: Αποδόσεις των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Mn για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου.<sup>[166]</sup>

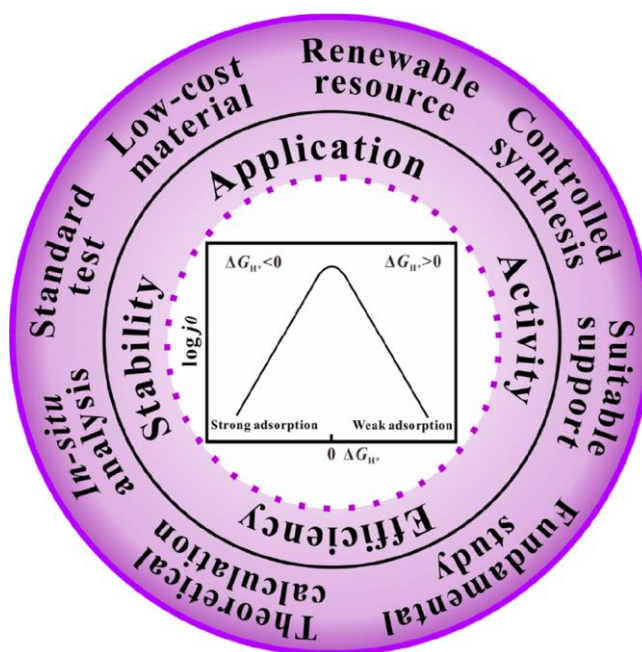
Catalyst	Overpotential (mV)		Cell Voltage (V)	Tafel Slope (mV/dec)		Stability	Ref.
	HER	OER		HER	OER		
NS-MnO <sub>2</sub> /NF	197	320	-	62	40	10 h	[167]
Mn <sub>2</sub> P-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PNCF	98	330	-	46	86	72 h	[168]
Se-MnS/NiS	56	211	1.47	-	-	48 h	[169]
MILN-Based Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> /MnS <sub>2</sub>	197	265	1.56	150	120	80 h	[170]
T(Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /MnS-O)/NF	116	228	1.54	54	46	50 h	[171]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στο σχεδιασμό ηλεκτροκαταλυτών για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου, προωθώντας στρατηγικές μηχανικής υλικών σε επίπεδο ατομικό, μοριακό και νανοκλίμακας. Το υδρογόνο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων καθώς δεν παράγει ρύπους κατά την καύση του και παρέχει καθαρή και ανανεώσιμη ενέργεια, η οποία αποτελεί εναλλακτική λύση. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελών για τη διάσπαση του νερού ως ένα αποδοτικό σύστημα μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας έχει συγκεντρώσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην παραγωγή του υδρογόνου. Ωστόσο οι υποτονικές κινητικές των αντιδράσεων HER και OER εξαιτίας των υψηλών υπερδυναμικών, μειώνουν την ενεργειακή απόδοση της ηλεκτρόλυσης με συνέπεια η παγκόσμια παραγωγή του υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού να περιορίζεται μόλις στο 4%. Για το λόγο αυτό απαιτείται ο σχεδιασμός αποτελεσματικών καταλυτών με στόχο την ελαχιστοποίηση των υπερδυναμικών και την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά την διάσπαση του νερού στις βιομηχανίες. Αυτό για να επιτευχθεί απαιτούνται θεμελιώδεις γνώσεις που πρέπει να αποκτηθούν πάνω σε μηχανιστικές λεπτομέρειες που έχουν να κάνουν με την συνεργιστική δομή, την μορφολογία και την σύνθεση των καταλυτών για τις αντιδράσεις HER και OER σε διαφορετικά μέσα, αλλά και η καλή κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων HER και OER.<sup>[5]</sup>

Οι ηλεκτροκαταλύτες ευγενών μετάλλων, μη ευγενών μετάλλων αλλά και NPs χωρίς μέταλλο μελετώνται συνεχώς με στόχο τη δημιουργία καταλυτών υψηλής απόδοσης HER και χαμηλού κόστους. Όσον αφορά τα ευγενή μέταλλα, έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος πάνω στην αποδοτικότητα της χρήσης τους μειώνοντας τα μεγέθη των σωματιδίων και δημιουργώντας πορώδεις δομές οι οποίες έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια, επιτυγχάνοντας έτσι αυξημένη διασπορά. Για τους καταλύτες μη ευγενών μεταβατικών μετάλλων έχουν επιτευχθεί σημαντικές ανακαλύψεις που σχετίζονται με την επινόηση καθαρών μετάλλων και κραμάτων τους, οξείδια, νιτρίδια, καρβίδια, χαλκονίδια, φωσφίδια και βορίδια με δραστηριότητες συγκρίσιμες με αυτές των καταλυτών με βάση το Pt. Αρκετή μελέτη και έρευνα έχει αφιερωθεί στο σχεδιασμό της δομής και την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση με βασικό σκοπό την επίτευξη των εξής στόχων: i) τη δημιουργία ειδικών αρχιτεκτονικών που εκθέτουν μεγάλη επιφάνεια από ενεργές θέσεις, ii) τον συνδυασμό αγωγίων στηρίξεων έτσι ώστε να επιταχύνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, iii) τη σύζευξη με άλλα υλικά πέραν του άνθρακα για το σχηματισμό ετεροδομών και ετεροδιεπαφών που σε συνεργασία μεταξύ τους θα προωθούν την κινητική της HER, iv) την ενίσχυση με ετεροάτομα για τη ρύθμιση της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης και τη βελτιστοποίηση της θερμοδυναμικής προσρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου πάνω στην επιφάνεια των καταλυτών.

Αν και έχει σημειωθεί τεράστια πρόοδος και πολλά επιτεύγματα, για να είναι βιώσιμη η παραγωγή υδρογόνου και να εφαρμοστεί στο εμπόριο η ηλεκτρόλυση του νερού, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν αρκετά βήματα ακόμα και να ξεπεραστούν οι παρακάτω προκλήσεις:



Σχήμα 6: Αρχές σχεδιασμού των ηλεκτροκαταλυτών HER μέσω διεπιστημονικών προσεγγίσεων. [6]

1<sup>η</sup> Πρόκληση: Πολλές στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για την κατασκευή αποτελεσματικών καταλυτών HER με βάση τα ευγενή μέταλλα, οι οποίοι φέρουν μικρή φόρτωση του μετάλλου. Ωστόσο οι διαδικασίες σύνθεσής τους είναι περίπλοκες και ακριβές, επιβαρύνοντας το τελικό προϊόν με υψηλό κόστος. Επιπλέον η απόδοση και η ποιότητα τους δεν επαρκούν για να καλύψουν τις βιομηχανικές και

εμπορικές απαιτήσεις. Για την επίλυση του προβλήματος αυτού είναι επιθυμητό να αναπτυχθούν ήπιες μέθοδοι που θα παράγουν καταλύτες με χαμηλή φόρτωση μετάλλων σε μεγάλη κλίμακα.

2<sup>η</sup> Πρόκληση: Αν και έχουν γίνει πολλές ανακαλύψεις πάνω στην ανάπτυξη των καταλυτών HER μη ευγενών μεταβατικών μετάλλων, οι περισσότεροι από αυτούς παρουσιάζουν χαμηλότερες επιδόσεις σε σύγκριση με τους καταλύτες λευκόχρυσου, συμπεριλαμβανομένων της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, της ανθεκτικότητας, της χημικής και καταλυτικής σταθερότητας σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, θα πρέπει να βελτιωθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υπαρχόντων καταλυτών με βάση τα στοιχεία μετάπτωσης, αλλά και ενδεχομένως να εξερευνηθούν νέοι τα επόμενα χρόνια. Ιδανικότερα, οι καταλύτες αυτοί θα κατασκευάζονται από φθηνά υλικά και στοιχεία που είναι άφθονα πάνω στη γη.

3<sup>η</sup> Πρόκληση: Οι υπολογισμοί DFT χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των ενδιάμεσων προϊόντων και των ενεργών θέσεων των καταλυτών με σκοπό τον σχεδιασμό καταλυτών HER υψηλής απόδοσης. Ωστόσο, τα θεωρητικά μοντέλα ενδέχεται να αποκλίνουν από την πραγματικότητα καθώς μπορεί να μην αντικατοπτρίζουν τις πραγματικές καταλυτικές συνθήκες. Επίσης, οι θεμελιώδεις καταλυτικοί μηχανισμοί των καταλυτών με βάση τα στοιχεία μετάπτωσης εξακολουθούν να είναι αμφιλεγόμενες, λόγω του ότι οι περισσότερες από τις τρέχουσες θεωρίες στηρίζονται στην κλασσική θεωρία των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα. Ειδικότερα, οι θεωρίες που περιγράφουν τις δραστηριότητες και τον μηχανισμό της HER σε αλκαλικά μέσα, είναι πολύ διφορούμενες προς το παρόν. Η απόκτηση γνώσης για τους μηχανισμούς της HER δεν είναι μόνο επιστημονικής σημασίας αλλά και καθοριστικό για τον ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών υψηλής απόδοσης. Δυστυχώς, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη σε βάθος, εντατικής και συστηματικής μηχανιστικής έρευνας σε ατομικό επίπεδο για τους περισσότερους καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί και ιδιαίτερα για τους σύνθετους.

4<sup>η</sup> Πρόκληση: Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τη συνολική απόδοση του καταλύτη και συνεπώς και την κλίση Tafel, είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων. Έχει παρατηρηθεί πως ακόμη και με πολύ ενεργές εκτιθέμενες θέσεις πάνω στην επιφάνεια, κάποιοι καταλύτες παρουσιάζουν περιορισμένη καταλυτική απόδοση εξαιτίας της εγγενούς χαμηλής αγωγιμότητας. Επιπλέον, οι ηλεκτροκαταλύτες που βασίζονται σε NPs αντιμετωπίζουν θέματα αντίστασης επαφής μεταξύ των NP αλλά και μεταξύ των καταλυτών και του συλλέκτη ρεύματος. Για τη μείωση αυτού του προβλήματος έχει προταθεί η σύζευξη καταλυτών σωματιδιακού τύπου με πολύ αγωγίμο υπόστρωμα, όπου δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ιόντων άνθρακα και μετάλλων. Επίσης, η εισαγωγή μητρών άνθρακα εκτός του ότι είναι αρκετά επωφελής για την κατασκευή NPs με μικρά μεγέθη και την αποφυγή του φαινομένου της συσσωμάτωσης, ενισχύει την σταθερότητα του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις και τον προστατεύει από τη διάβρωση. Όπως γίνεται αντιληπτό, η ενσωμάτωση ηλεκτροκαταλυτών σε κατάλληλες στηρίξεις όπως νανοϊνες άνθρακα, νανοφύλλα άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, αφρούς άνθρακα/αεροπήγματα, πορώδη υλικά από άνθρακα, γραφένιο, ύφασμα από άνθρακα, καθώς και άλλα αγωγίμα υλικά αυξάνει την απόδοση της HER.

5<sup>η</sup> Πρόκληση: Οι περισσότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών HER είναι *ex situ*, με συνέπεια οι πληροφορίες που παρέχουν να περιορίζονται στις μετρήσεις πριν και μετά την HER, χάνοντας σημαντικές πληροφορίες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης που αφορούν την εξέλιξη της μικροδομής των επιφανειακών ατομικών στρωμάτων και των ενδιάμεσων προϊόντων που απορροφούνται στην επιφάνεια των καταλυτών, οι οποίες είναι απαραίτητες για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού λειτουργίας. Επομένως είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν περισσότερες *in situ* τεχνικές χαρακτηρισμού της διεργασίας HER που θα είναι σε θέση να αποκαλύπτουν περισσότερες λεπτομέρειες για τον καταλυτικό μηχανισμό. Περισσότερες και



πληρέστερες έρευνες απαιτούνται επίσης και για τη δέσμευση του Η στους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων και η συμβολή του πάνω στην HER. Αν και οι θεωρητικοί υπολογισμοί δίνουν μια εικόνα για την ισχύ της δέσμευσης του Η, η θερμοδυναμική των αντιδράσεων των αερίων σε ιδανικά συστήματα θα μπορούσαν να αποκλίνουν από τις πραγματικές υγρές συνθήκες όπου εφαρμόζονται δυναμικά. Ως εκ τούτου είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν πειραματικές στρατηγικές που θα επιτυγχάνουν καλύτερη πρόσβαση σε πληροφορίες που σχετίζονται με τον δεσμό του Η.

6<sup>η</sup> Πρόκληση: Η απόδοση της ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού δεν καθορίζεται μόνο από τον καταλύτη της αντίδρασης HER αλλά και από τον καταλύτη της OER. Επομένως για την ευρεία εφαρμογή σε πρακτικές συσκευές, είναι απαραίτητο η ανάπτυξη συστημάτων με δύο ηλεκτρόδια που θα εγγυώνται την αποτελεσματική κατάλυση τόσο της ημιαντίδρασης HER όσο και της OER. Το πρόβλημα που τίθεται σε αυτή την περίπτωση είναι ότι λίγοι καταλύτες που δεν βασίζονται στα ευγενή μέταλλα μπορούν ταυτόχρονα να καταλύουν αποτελεσματικά και τους δύο τύπους αντιδράσεων. Οι περισσότεροι προωθητές της HER λειτουργούν καλύτερα σε όξινο περιβάλλον ενώ αυτοί της OER σε αλκαλικό. Ως εκ τούτου, η έρευνα και ο σχεδιασμός καταλυτών HER που θα δρουν και σε αλκαλικά μέσα είναι ζωτικής σημασίας για το επόμενο στάδιο της ηλεκτρόλυσης του νερού.

7<sup>η</sup> Πρόκληση: Η σύγκριση της απόδοσης των ηλεκτροκαταλυτών που ερευνώνται από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες θα πρέπει να γίνεται βάση τυποποιημένων μετρήσεων που θα έχουν καθιερωθεί. Η χρήση μεθόδων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες από τις επιστημονικές ομάδες είναι ιδιαίτερα επωφελής, καθώς η σύγκριση των καταλυτών γίνεται εύκολα δίνοντας την δυνατότητα να αξιολογηθεί άμεσα η βιωσιμότητα ενός καταλύτη αλλά και να βελτιωθεί ένα υφιστάμενο σύστημα. Ωστόσο στη πράξη κάτι τέτοιο είναι δύσκολο, εξαιτίας της διαφορετικής μάζας φόρτωσης των καταλυτών, των διαφορετικών στηρίξεων, των μεθόδων προετοιμασίας του ηλεκτροδίου, των συνθηκών αντίδρασης και του τρόπου με τον οποίο υπολογίζεται ο TOF. Για το λόγο αυτό συστήνεται έντονα στους ερευνητές να παρέχουν όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες σε μελλοντικές μελέτες σχετικά με την ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά, τον ηλεκτρολύτη, την ποσότητα φόρτωσης των καταλυτών, την κλίση Tafel, το υπερδυναμικό, την ανθεκτικότητα, την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, τις κανονικοποιημένες δραστηριότητες και στις δύο περιοχές των ηλεκτροδίων, την Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα, τον TOF κ.λπ. προκειμένου να προσδιοριστεί και να συγκριθεί η απόδοση οποιουδήποτε νέου καταλύτη. Επίσης, θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση αντιηλεκτροδίων με βάση το Pt, χωρίς να έχει γίνει διαχωρισμός του ηλεκτροδίου λειτουργίας στο διαμέρισμα της δεξαμενής από το αντιηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Ο λόγος είναι ότι οποιαδήποτε ανοδική ηλεκτροχημική διάλυση και επανειλημμένη απόθεση του Pt στην κάθοδο κατά τη διάρκεια των δοκιμών θα μπορούσαν να επηρεάσουν δραματικά τα πειραματικά αποτελέσματα. Έτσι λοιπόν, για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο μόλυνσης από Pt, συνίσταται ιδιαίτερα ο διαχωρισμός του ηλεκτροδίου εργασίας από το αντιηλεκτρόδιο του Pt να γίνεται με τη χρήση μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων ή να αντικαθίσταται το αντιηλεκτρόδιο Pt με ηλεκτρόδιο που είναι φτιαγμένο από υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα.

8<sup>η</sup> Πρόκληση: Εκτός από το υψηλό κόστος κατασκευής των ηλεκτροκαταλυτών HER, ένα άλλο σημαντικό εμπόδιο για την ευρεία εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης του νερού και την παραγωγή αερίου υδρογόνου, αποτελεί η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας. Μια πιθανή λύση αυτού του προβλήματος θα μπορούσε να αποτελέσει η ενσωμάτωση των συσκευών HER σε ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας όπως είναι τα φωτοβολταϊκά, οι ανεμογεννήτριες ή οι παλιρροϊκές γεννήτριες, δίνοντας τεράστια ώθηση για τη βιομηχανική εφαρμογή της HER.<sup>[6]</sup>

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Mingquan Yu, Eko Budiyo, and Harun Tuysuz (2021).** Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202103824 (1 of 24). <https://doi.org/10.1002/anie.202103824>
2. **Ιάκωβος Βασάλος, Ξενοφών Βερέκιος, Άγγελος Λάππας, Αγγελική Λεμονίδου (2005)** Περιβαλλοντική κατάλυση. Τόμος Β. Καταλυτική παραγωγή καυσίμων φιλικών προς το περιβάλλον.
3. **Anandajayarajan Udayakumar, Preethi Dhandapani, Senthilkumar Ramasamy, Chao Yan, Subramania Angaiah (2023).** Recent developments in noble metal-based hybrid electrocatalysts for overall water splitting. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05269-4>
4. **S. Shiva Kumar, V. Himabindu (2019).** Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies* 2 (2019) 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
5. **Shan Wang, Aolin Lu and Chuan-Jian Zhong (2021).** Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Wang et al. Nano Convergence* (2021) 8:4. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>
6. **Jing Zhu, Liangsheng Hu, Pengxiang Zhao, Lawrence Yoon Suk Lee and Kwok-Yin Wong (2020).** Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2020, 120, 851–918. [Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles | Chemical Reviews \(acs.org\)](https://doi.org/10.1021/acschemrev.1c00070)
7. **Mengtian Jin, Xian Zhang, Shuzhang Niu, Qun Wang, Runqing Huang, Ruihua Ling, Jiaqi Huang, Run Shi, Abbas Amini, and Chun Cheng (2022).** Strategies for Designing High-Performance Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts at Large Current Densities above 1000 mA cm<sup>-2</sup>. *ACS Nano* 2022, 16, 11577–11597. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02820>
8. **Alexandros Ch. Lazanas and Mamas I. Prodromidis (2023).** Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* 2023, 3, 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>
9. **Kai S. Exner (2021).** On the optimum binding energy for the hydrogen evolution reaction: How do experiments contribute? *Electrochem. Sci. Adv.* 2022;2:e2100101. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100101>
10. **Changqing Li and Jong-Beom Baek (2020).** Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega* 2020, 5, 31–40. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b03550>
11. **Zhibo Cui, Wensheng Jiao, ZeYi Huang, Guanzhen Chen, Biao Zhang, Yunhu Han, and Wei Huang (2023).** Design and Synthesis of Noble Metal-Based Alloy Electrocatalysts and Their Application in Hydrogen Evolution Reaction. *Small* 2023, 19, 2301465. <https://doi.org/10.1002/sml.202301465>
12. **Do Hyung Kweon, In-Yup Jeon and Jong-Beom Baek (2021).** Electrochemical Catalysts for Green Hydrogen Energy. *Adv. Energy Sustainability Res.* 2021, 2, 2100019. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100019>
13. **Fei Guo, Thomas J. Macdonald, Ana Jorge Sobrido, Longxiang Liu, Jianrui, and He (2023).** Recent Advances in Ultralow-Pt-Loading Electrocatalysts for the Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Sci.* 2023, 10, 2301098. <https://doi.org/10.1002/advs.202301098>

14. **Liu H, Yan Z, Chen X, Li J, Zhang L, Liu F, Fan G, Cheng F (2020).** Electrodeposition of Pt-decorated Ni(OH)<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> hybrid as superior bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Research* 2020:1–11. <https://doi.org/10.34133/2020/9068270>
15. **Chen X, Li D, Li Y, Zhan W, Huang C, Chen R, Wang W, Ni H, Chu PK (2022)** Short-brush NiFeOxHy films and the Pt derivative as high-performance electrode materials for efficient electrocatalytic water splitting. *Appl Surf Sci* 574:151636. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151636>
16. **Chen Z, Liu D, Gao Y, Zhao Y, Xiao W, Xu G, Ma T, Wu Z, Wang L (2022)** Corrosive-coordinate engineering to construct 2D-3D nanostructure with trace Pt as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Sci China Mater* 65:1217–1224. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1943-5>
17. **Xinyi Zhang, Yi Han, Wenwen Cai, Dan Zhang, Zuochao Wang, Hongdong Li, Yuyao Sun, Yanyun Zhang, Jianping Lai, and Lei Wang (2022)** Platinum Clusters Anchored Amorphous NiMo Hydroxide with Collaborative Electronic Transfer for Overall Water Splitting under High Current Density. *Adv. Mater. Interfaces* 2022, 9, 2102154. <https://doi.org/10.1002/admi.202102154>
18. **Feng Y, Li Z, Li S, Yang M, Ma R, Wang J (2022)** One stone two birds: vanadium doping as dual roles in self-reduced Pt clusters and accelerated water splitting. *J Energy Chem* 66:493–501. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.061>
19. **Yin D, Cao YD, Chai DF, Fan LL, Gao GG, Wang ML, Liu H, Kang Z (2022)** A WO<sub>x</sub> mediated interface boosts the activity and stability of Pt-catalyst for alkaline water splitting. *Chem Eng J* 431:133287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133287>
20. **Tran DT, Le HT, Luyen Doan TL, Kim NH, Lee JH (2019)** Pt nanodots monolayer modified mesoporous Cu@Cu<sub>x</sub>O nanowires for improved overall water splitting reactivity. *Nano Energy* 59:216–228. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.050>
21. **Yu X, Guo J, Li B, Xu J, Gao P, Hui KS, Hui KN, Shao H (2021)** Sub-nanometer Pt clusters on defective NiFe LDH nanosheets as trifunctional electrocatalysts for water splitting and rechargeable hybrid sodium-air batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 13:26891–26903. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03337>
22. **Anantharaj S, Karthick K, Venkatesh M, Simha TVSV, Salunke AS, Ma L, Liang H, Kundu S (2017)** Enhancing electrocatalytic total water splitting at few layer Pt-NiFe layered double hydroxide interfaces. *Nano Energy* 39:30–43. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.027>
23. **Jeong S, Mai HD, Nam KH, Park CM, Jeon KJ (2022)** Selfhealing graphene-templated platinum-nickel oxide heterostructures for overall water splitting. *ACS Nano* 16:930–938. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c08506>
24. **Yan Q, Yan P, Wei T, Wang G, Cheng K, Ye K, Zhu K, Yan J, Cao D, Li Y (2019)** A highly efficient and durable water splitting system: platinum sub-nanocluster functionalized nickel-iron layered double hydroxide as the cathode and hierarchical nickel-iron selenide as the anode. *J Mater Chem A* 7:2831–2837. <https://doi.org/10.1039/c8ta10789k>
25. **Zheng X, Cao Y, Han X, Liu H, Wang J, Zhang Z, Wu X, Zhong C, Hu W, Deng Y (2019)** Pt embedded Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>@NiOOH core-shell dendrite-like nanoarrays on nickel as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Sci China Mater* 62:1096–1104. | <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9413-5>
26. **Fu M, Zhang Q, Sun Y, Ning G, Fan X, Wang H, Lu H, Zhang Y, Wang H (2020)** Ni-Fe nanocubes embedded with Pt nanoparticles for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Int J Hydrog Energy* 45:20832–20842. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.170>
27. **Li C, Xu Y, Yang D, Qian X, Chai X, Wang Z, Li X, Wang L, Wang H (2019)** Boosting electrocatalytic activities of Ptbased mesoporous nanoparticles for overall water splitting by a facile Ni, P co-incorporation strategy. *ACS Sustain Chem Eng* 7:9709–9716. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01484>

28. **Guan Y, Liu Y (2021)** Pt modified Ni-Mo-based hydrates as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *New J Chem* 45:16313–16318. <https://doi.org/10.1039/d1nj02046c>
29. **Xu W, Chang J, Cheng Y, Liu H, Li J, Ai Y, Hu Z, Zhang X, Wang Y, Liang Q et al (2022)** A multi-step induced strategy to fabricate core-shell Pt-Ni alloy as symmetric electrocatalysts for overall water splitting. *Nano Res* 15:965–971. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3582-x>
30. **Zhao Y, Gao Y, Chen Z, Li Z, Ma T, Wu Z, Wang L (2021)** Trifluoromethane coupled with NiFe hydroxide synthesized via corrosion engineering to boost the cleavage of water molecule for alkaline water-splitting. *Appl Catal B Environ* 297:120395. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120395>
31. **Ye B, Jiang R, Yu Z, Hou Y, Huang J, Zhang B, Huang Y, Zhang Y, Zhang R (2019)** Pt (1 1 1) quantum dot engineered Fe-MOF nanosheet arrays with porous core-shell as an electrocatalyst for efficient overall water splitting. *J Catal* 380:307–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.038>
32. **Zhang H, Liu Y, Wu H, Zhou W, Kou Z, Pennycook SJ, Xie J, Guan C, Wang J (2018)** Open hollow Co-Pt clusters embedded in carbon nanoflake arrays for highly efficient alkaline water splitting. *J Mater Chem A* 6:20214–20223. <https://doi.org/10.1039/c8ta07101b>
33. **Chen J, Wang J, Chen J, Wang L (2017)** A bifunctional electrocatalyst of PtNi nanoparticles immobilized on three-dimensional carbon nanofiber mats for efficient and stable water splitting in both acid and basic media. *J Mater Sci* 52:13064–13077. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1410-1>
34. **Lu S, Zhu K, Fan D, Hu X (2022)** A novel PdC monolayer with fully dispersed Pd atoms and a rigid carbon backbone: an intrinsic versatile electrocatalyst for overall water splitting and the corresponding reverse reaction. *Phys Chem Chem Phys* 24:6811–6819. <https://doi.org/10.1039/d1cp05392b>
35. **Ipadeola AK, Ozoemena KI (2020)** Alkaline water-splitting reactions over Pd/Co-MOF-derived carbon obtained via microwave assisted synthesis. *RSC Adv* 10:17359–17368. <https://doi.org/10.1039/d0ra02307h>
36. **Zhang H, Jiang Q, Hadden JHL, Xie F, Riley DJ (2021)** Pd ionexchange and ammonia etching of a Prussian blue analogue to produce a high-performance water-splitting catalyst. *Adv Funct Mater* 31. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008989>
37. **Wang M, Zhang L, He Y, Zhu H (2021)** Recent advances in transition-metal-sulfide-based bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *J Mater Chem A* 9:5320–5363. <https://doi.org/10.1039/d0ta12152e>
38. **Zhang W, Jiang X, Dong Z, Wang J, Zhang N, Liu J, Xu GR, Wang L (2021)** Porous Pd/NiFeOx nanosheets enhance the pH universal overall water splitting. *Adv Funct Mater* 31:1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107181>
39. **Luo F, Zhang Q, Yu X, Xiao S, Ling Y, Hu H, Guo L, Yang Z, Huang L, Cai W et al (2018)** Palladium phosphide as a stable and efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Angew Chem Int Ed* 57:14862–14867. <https://doi.org/10.1002/anie.201810102>
40. **Butenko DS, Li S, Kotsyubynsky VO, Boychuk VM, Dubinko VI, Kolkovsky PI, Liedienov NA, Klyui NI, Han W, Zatonovsky IV (2021)** Palladium nanoparticles embedded in microporous carbon as electrocatalysts for water splitting in alkaline media. *Int J Hydrog Energy* 46:21462–21474. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.242>
41. **Qin Q, Jang H, Chen L, Li P, Wei T, Liu X, Cho J (2019)** Coupling a low loading of IrP<sub>2</sub>, PtP<sub>2</sub>, or Pd<sub>3</sub>P with heteroatomdoped nanocarbon for overall water-splitting cells and zinc-air batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:16461–16473. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21155>
42. **Pandey A, Mukherjee A, Chakrabarty S, Chanda D, Basu S (2019)** Interface engineering of an RGO/MoS<sub>2</sub>/Pd 2D heterostructure for electrocatalytic overall water splitting in alkaline medium. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:42094–42103. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13358>

43. **Guo J, Sun J, Sun Y, Liu Q, Zhang X (2019)** Electrodepositing Pd on NiFe layered double hydroxide for improved water electrolysis. *Mater Chem Front* 3:842–850. <https://doi.org/10.1039/C9QM00052F>
44. **Kaushik P, Kaur G, Ram Chaudhary G, Batra U (2021)** Cleaner way for overall water splitting reaction by using palladium and cobalt based nanocomposites prepared from mixed metallosurfactants. *Appl Surf Sci* 556:149769. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149769>
45. **Sun H, Zhang W, Li JG, Li Z, Ao X, Xue KH, Ostrikov KK, Tang J, Wang C (2021)** Rh-engineered ultrathin NiFe-LDH nanosheets enable highly-efficient overall water splitting and urea electrolysis. *Appl Catal B Environ* 284:119740. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119740>
46. **Cao D, Xu H, Cheng D (2020)** Construction of defect-rich RhCu nanotubes with highly active Rh<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> alloy phase for overall water splitting in all pH values. *Adv Energy Mater* 10:1–12. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903038>
47. **Wu X, Wang R, Li W, Feng B, Hu W (2021)** Rh<sub>2</sub>P nanoparticles partially embedded in N/P-doped carbon scaffold at ultralow metal loading for high current density water electrolysis. *ACS Appl Nano Mater* 4:2–9. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03126>
48. **Narwade SS, Mali SM, Sapner VS, Sathe BR (2020)** Graphene oxide decorated with Rh nanospheres for electrocatalytic water splitting. *ACS Appl Nano Mater* 3:12288–12296. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02762>
49. **Zhao J, Zhang W, Zhang J, Chen X, Wu Y, Li C, Zhang X, Yang F (2020)** The electropositive environment of Rh in Rh<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>/SWNTs for boosting trifunctional electrocatalysis. *Int J Hydrog Energy* 45:32050–32058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.283>
50. **Zhang W, Zhao J, Zhang J, Chen X, Zhang X, Yang F (2020)** Electronic asymmetric distribution of RhCu bimetallic nanocrystals for enhancing trifunctional electrocatalysis. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:10299–10306. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19980>
51. **Zhang B, Zhu C, Wu Z, Stavitski E, Lui YH, Kim TH, Liu H, Huang L, Luan X, Zhou L et al (2020)** Integrating Rh species with NiFe-layered double hydroxide for overall water splitting. *Nano Lett* 20:136–144. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b03460>
52. **Zhu K, Chen J, Wang W, Liao J, Dong J, Chee MOL, Wang N, Dong P, Ajayan PM, Gao S et al (2020)** Etching-doping sedimentation equilibrium strategy: accelerating kinetics on hollow Rh-doped CoFe-layered double hydroxides for water splitting. *Adv Funct Mater* 30:1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003556>
53. **Jiang X, Dong Z, Wang J, Zhang N, Xu GR, Zhang W, Lai J, Li Z, Wang L (2021)** Self-assembly of functionalized Echinopslike Rh porous nanostructure electrocatalysts for highly efficient seawater splitting. *J Mater Chem C* 9:8314–8322. <https://doi.org/10.1039/d1tc01722e>
54. **Chen MT, Duan JJ, Feng JJ, Mei LP, Jiao Y, Zhang L, Wang AJ (2022)** Iron, rhodium-codoped Ni<sub>2</sub>P nanosheets arrays supported on nickel foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J Colloid Interface Sci* 605:888–896. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.101>
55. **Fan R, Mu Q, Wei Z, Peng Y, Shen M (2020)** Atomic Ir-doped NiCo layered double hydroxide as a bifunctional electrocatalyst for highly efficient and durable water splitting. *J Mater Chem A* 8:9871–9881. <https://doi.org/10.1039/d0ta03272g>
56. **Gao W, Xu Q, Wang Z, Wang M, Ren X, Yuan G, Wang Q (2020)** Self-assembly of homointerface engineered IrCo<sub>0.14</sub> bracelet-like nanorings as efficient and stable bifunctional catalysts for electrochemical water splitting in acidic media. *Electrochim Acta* 337:135738. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135738>
57. **Chen J, Wang Y, Qian G, Yu T, Wang Z, Luo L, Shen F, Yin S (2021)** In situ growth of volcano-like FeIr alloy on nickel foam as efficient bifunctional catalyst for overall water splitting at high current density. *Chem Eng J* 421:129892. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129892>



58. **Zhang L, Jang H, Li Z, Liu H, Kim MG, Liu X, Cho J (2021)** SrIrO<sub>3</sub> modified with laminar Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> as a robust bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in acidic media. *Chem Eng J* 419:129604. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129604>
59. **Zhang Z, Xia Y, Ye M, Wen D, Zhang W, Peng W, Tian L, Hu W (2022)** Low Ir-content Ir/Fe@NCNT bifunctional catalyst for efficient water splitting. *Int J Hydrog Energy* 47:13371–13385. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.078>
60. **Fu L, Hu X, Li Y, Cheng G, Luo W (2019)** IrW nanobranches as an advanced electrocatalyst for pH-universal overall water splitting. *Nanoscale* 11:8898–8905. <https://doi.org/10.1039/c9nr01690b>
61. **Wu W, Liu J, Johannes N (2021)** Electrodeposition of Ir–Co thin films on copper foam as high-performance electrocatalysts for efficient water splitting in alkaline medium. *Int J Hydrog Energy* 46:609–621. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.268>
62. **Zhang J, Wang G, Liao Z, Zhang P, Wang F, Zhuang X, Zschech E, Feng X (2017)** Iridium nanoparticles anchored on 3D graphite foam as a bifunctional electrocatalyst for excellent overall water splitting in acidic solution. *Nano Energy* 40:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.054>
63. **Xie Y, Long X, Li X, Chang C, Qu K, Yang Z (2021)** The template synthesis of ultrathin metallic Ir nanosheets as a robust electrocatalyst for acidic water splitting. *Chem Commun* 57:8620–8623. <https://doi.org/10.1039/d1cc02349g>
64. **Pediredy S, Jimenez-Sandoval R, Ravva MK, Nayak C, Anjum DH, Jha SN, Katuri KP, Saikaly PE (2021)** Harnessing the extracellular electron transfer capability of *Geobacter sulfurreducens* for ambient synthesis of stable bifunctional single-atom electrocatalyst for water splitting. *Adv Funct Mater* 31:1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010916>
65. **Luo F, Guo L, Xie Y, Xu J, Qu K, Yang Z (2020)** Iridium nanorods as a robust and stable bifunctional electrocatalyst for pH-universal water splitting. *Appl Catal B Environ* 279:119394. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119394>
66. **Ren Z, Jin L, Deng L, Ming R, Zhang A, Zhou X, Chai B, Zhu (2019)** A silicon-doped iridium electrode prepared by magnetron-sputtering as an advanced electrocatalyst for overall water splitting in acidic media. *Sustain Energy Fuels* 3:2321–2328. <https://doi.org/10.1039/c9se00250b>
67. **Wang H, Chen ZN, Wu D, Cao M, Sun F, Zhang H, You H, Zhuang W, Cao R (2021)** Significantly enhanced overall water splitting performance by partial oxidation of Ir through Au modification in core-shell alloy structure. *J Am Chem Soc* 143:4639–4645. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12740>
68. **Kim Y, Yu A, Lee Y (2021)** Iridium-cobalt alloy nanotubes as abifunctional electrocatalyst for pH-universal overall water splitting. *Bull Korean Chem Soc* 42:1524–1533. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12382>
69. **Hu H, Kazim FMD, Ye Z, Xie Y, Zhang Q, Qu K, Xu J, Cai W, Xiao S, Yang Z (2020)** Electronically delocalized Ir enables efficient and stable acidic water splitting. *J Mater Chem A* 8:20168–20174. <https://doi.org/10.1039/d0ta07416k>
70. **Li X, Xue W, Mo R, Yang S, Li H, Zhong J (2019)** In situ growth of minimal Ir-incorporated Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O nanowire arrays on Ni foam with improved electrocatalytic activity for overall water splitting. *Chin J Catal* 40:1576–1584. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63414-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63414-5)
71. **Ren Z, Wang Y, Jiang H, Jiang H, Tian M, Liu Y, Han J, Fang H, Zhu Y (2022)** A novel bifunctional catalyst for overall water electrolysis: nano Ir: XMn(1-x)O<sub>y</sub>hybrids with L12-IrMn<sub>3</sub>phase. *Chem Commun* 58:685–688. <https://doi.org/10.1039/d1cc06062g>
72. **Zhang S, Zhang X, Shi X, Zhou F, Wang R, Li X (2020)** Facile fabrication of ultrafine nickel-iridium alloy nanoparticles/graphene hybrid with enhanced mass activity and stability for overall water splitting. *J Energy Chem* 49:166–173. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.02.022>

73. **Wu X, Feng B, Li W, Niu Y, Yu Y, Lu S, Zhong C, Liu P, Tian Z, Chen L et al (2019)** Metal-support interaction boosted nitrogen doped graphene for highly efficient water electrolysis in acidic and alkaline media. *Nano Energy* 62:117–126. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.034>
74. **Xu Y, Chai X, Liu M, Ren T, Yu S, Wang Z, Li X, Wang L, Wang H (2020)** Two-dimensional NiIr@N-doped carbon nanocomposites supported on Ni foam for electrocatalytic overall water splitting. *Chem - A Eur J* 26:14496–14501. <https://doi.org/10.1002/chem.202003473>
75. **Yi L, Feng B, Chen N, Li W, Li J, Fang C, Yao Y, Hu W (2021)** Electronic interaction boosted electrocatalysis of iridium nanoparticles on nitrogen-doped graphene for efficient overall water splitting in acidic and alkaline media. *Chem Eng J* 415:129034. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129034>
76. **Yao W, Jiang X, Li Y, Zhao C, Ding L, Sun D, Tang Y (2021)** N-doped graphene anchored ultrasmall Ir nanoparticles as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Green. Energy Environ*:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.01.011>
77. **Luo F, Hu H, Zhao X, Yang Z, Zhang Q, Xu J, Kaneko T, Yoshida Y, Zhu C, Cai W (2020)** Robust and stable acidic overall water splitting on Ir single atoms. *Nano Lett* 20:2120–2128. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00127>
78. **Huang B, Ma Y, Xiong Z, Xiao Z, Wu P, Jiang P, Liang M (2021)** Polyoxometalate-derived Ir/WO<sub>x</sub>/rGO nanocomposites for enhanced electrocatalytic water splitting. *Energy Environ Mater* 4:681–686. <https://doi.org/10.1002/eem2.12150>
79. **Ziyi Xu, Meiling Fan, Shifeng Tan, Rui Wang, Wenmao Tu, Xiege Huang, Hongfei Pan, Haining Zhang, Haolin Tang (2024)** Electronic structure optimizing of Ru nanoclusters via Co single atom and N, S co-doped reduced graphene oxide for accelerating water electrolysis *Journal of Colloid and Interface Science* 657 (2024) 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.038>
80. **Cen J, Shen PK, Zeng Y (2022)** Ru doping NiCoP hetero-nanowires with modulated electronic structure for efficient overall water splitting. *J Colloid Interface Sci* 610:213–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.028>
81. **Maiti A, Srivastava SK (2021)** Ru-doped CuO/MoS<sub>2</sub> nanostructures as bifunctional water-splitting electrocatalysts in alkaline media. *ACS Appl Nano Mater* 4:7675–7685. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00791>
82. **Yan S, Liao W, Zhong M, Li W, Wang C, Pinna N, Chen W, Lu X (2022)** Partially oxidized ruthenium aerogel as highly active bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in both alkaline and acidic media. *Appl Catal B Environ* 307:121199. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121199>
83. **Yang B, Du Y, Shao M, Bin D, Zhao Q, Xu Y, Liu B, Lu H (2022)** MOF-derived RuCoP nanoparticles-embedded nitrogendoped polyhedron carbon composite for enhanced water splitting in alkaline media. *J Colloid Interface Sci* 616:803–812. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.119>
84. **Cen J, Jiang E, Zhu Y, Chen Z, Tsiakaras P, Shen PK (2021)** Enhanced electrocatalytic overall water splitting over novel onepot synthesized Ru–MoO<sub>3-x</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–NiFe layered double hydroxide on Ni foam. *Renew Energy* 177:1346–1355. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.005>
85. **Pei Y, Guo S, Ju Q, Li Z, Zhuang P, Ma R, Hu Y, Zhu Y, Yang M, Zhou Y et al (2020)** Interface engineering with ultralow ruthenium loading for efficient water splitting. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:36177–36185. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09593>
86. **Zhang J, Zhao Z, Wang R, Du P, He X, Zhang X, Yang J, Liu W, Huang K, Pan X et al (2021)** Molten-salt thermosynthesis of amorphous RuCoFe nanosheets as bifunctional catalysts for electrochemical water splitting. *Appl Phys A Mater Sci Process* 127:1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04756-7>
87. **Yang K, Xu P, Lin Z, Yang Y, Jiang P, Wang C, Liu S, Gong S, Hu L, Chen Q (2018)** Ultrasmall Ru/Cu-doped RuO<sub>2</sub> complex embedded in amorphous carbon skeleton as highly active

- bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Small* 14:1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.201803009>
88. **Wu D, Chen D, Zhu J, Mu S (2021)** Ultralow Ru incorporated amorphous cobalt-based oxides for high-current-density overall water splitting in alkaline and seawater media. *Small* 17:1–9. <https://doi.org/10.1002/sml.202102777>
  89. **Tuo Y, Liu W, Chen C, Lu Q, Zhou Y, Zhang J (2021)** Constructing RuCoOx/NC nanosheets with low crystallinity within ZIF-9 as bifunctional catalysts for highly efficient overall water splitting. *Chem - An Asian J* 16:2511–2519. <https://doi.org/10.1002/asia.202100629>
  90. **Liu J, Zheng Y, Jiao Y, Wang Z, Lu Z, Vasileff A, Qiao SZ (2018)** NiO as a bifunctional promoter for RuO<sub>2</sub> toward superior overall water splitting. *Small* 14:1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.201704073>
  91. **Fan Z, Jiang J, Ai L, Shao Z, Liu S (2019)** Rational design of ruthenium and cobalt-based composites with rich metal-insulator interfaces for efficient and stable overall water splitting in acidic electrolyte. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:47894–47903. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15844>
  92. **Yao Q, Huang B, Zhang N, Sun M, Shao Q, Huang X (2019)** Channel-rich RuCu nanosheets for pH-universal overall water splitting electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed* 58:13983–13988. <https://doi.org/10.1002/anie.201908092>
  93. **Xue Y, Yan Q, Bai X, Xu Y, Zhang X, Li Y, Zhu K, Ye K, Yan J, Cao D et al (2022)** Ruthenium-nickel-cobalt alloy nanoparticles embedded in hollow carbon microtubes as a bifunctional mosaic catalyst for overall water splitting. *J Colloid Interface Sci* 612:710–721. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.001>
  94. **Zhao M, Li H, Li W, Li J, Yi L, Hu W, Li CM (2020)** Rudoping enhanced electrocatalysis of metal–organic framework nanosheets toward overall water splitting. *Chem - A Eur J* 26:1709117096. <https://doi.org/10.1002/chem.202002072>
  95. **Wang D, Chen Y, Fan L, Xiao T, Meng T, Xing Z, Yang X (2022)** Bulk and surface dual modification of nickel-cobalt spinel with ruthenium toward highly efficient overall water splitting. *Appl Catal B Environ* 305:121081. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121081>
  96. **Wu Y, Yao R, Zhao Q, Li J, Liu G (2022)** La-RuO<sub>2</sub> nanocrystals with efficient electrocatalytic activity for overall water splitting in acidic media: synergistic effect of La doping and oxygen vacancy. *Chem Eng J* 439:135699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135699>
  97. **Zhang J, Lian J, Jiang Q, Wang G (2022)** Boosting the OER/ORR/HER activity of Ru-doped Ni/Co oxides heterostructure. *Chem Eng J* 439:135634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135634>
  98. **Li W, Feng B, Yi L, Li J, Hu W (2021)** Highly efficient alkaline water splitting with Ru-doped Co–V layered double hydroxide nanosheets as a bifunctional electrocatalyst. *ChemSusChem* 14:730–737. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002509>
  99. **Ye L, Zhang Y, Guo B, Cao D, Gong Y (2021)** Ru doping induces the construction of a unique core-shell microflower self-supporting electrocatalyst for highly efficient overall water splitting. *Dalton Trans* 50:13951–13960. <https://doi.org/10.1039/d1dt02341a>
  100. **Liu Z, Zha M, Wang Q, Hu G, Feng L (2020)** Overall watersplitting reaction efficiently catalyzed by a novel bi-functional Ru/Ni<sub>3</sub>N-Ni electrode. *Chem Commun* 56:2352–2355. <https://doi.org/10.1039/c9cc09187d>
  101. **Yang J, Shao Q, Huang B, Sun M, Huang X (2019)** pH-universal water splitting catalyst: Ru-Ni nanosheet assemblies. *iScience* 11:492–504. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.01.004>
  102. **Liu H, Zhang R, Chen L, Wang L, Guo Y, Yang Y (2021)** Synergistic coupling of nickel boride with Ru cluster as a highly active multifunctional electrocatalyst for overall water splitting and glucose electrolysis. *Adv Sustain Syst* 5:1–8. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000184>
  103. **Ai L, Wang Y, Luo Y, Tian Y, Yang S, Chen M, Jiang J (2022)** Robust interfacial Ru-RuO<sub>2</sub> heterostructures for highly efficient and ultrastable oxygen evolution reaction and overall water



- splitting in acidic media. *J Alloys Compd* 902:163787. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163787>
104. **Ding J, Shao Q, Feng Y, Huang X (2018)** Ruthenium-nickel sandwiched nanoplates for efficient water splitting electrocatalysis. *Nano Energy* 47:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.017>
  105. **Fan Z, Liao F, Shi H, Liu Y, Shao M, Kang Z (2020)** Highly efficient water splitting over a RuO<sub>2</sub>/F-doped graphene electrocatalyst with ultra-low ruthenium content. *Inorg Chem Front* 7:2188–2194. <https://doi.org/10.1039/d0qi00095g>
  106. **Bingyan Xiong, Lisong Chen, and Jianlin Shi (2018)** Anion-Containing Noble-Metal-Free Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Catal.* 2018, 8, 3688–3707. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04286>
  107. **Nannan Yuan, Qianqian Jiang, Jie Li, Jianguo Tang (2019)** A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction. *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 4294–4309. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.08.006>
  108. **Mayur A. Gaikwad, Vishal V. Burungale, Dhanaji B. Malavekar, Uma. V. Ghorpade, Umesh P. Suryawanshi, Suyoung Jang, Xinyao Guo, Seung Wook Shin, Jun-Seok Ha, Mahesh P. Suryawanshi, and Jin Hyeok Kim (2024)** Self-Supported Fe-Based Nanostructured Electrocatalysts for Water Splitting and Selective Oxidation Reactions: Past, Present, and Future. *Adv. Energy Mater.* 2024, 2303730. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303730>
  109. **Nan Zhang, Chunru Wang, Feng Zhao, Kuo Han, Yejin Ma, Yue Li, Jian Liu (2021)** Self-healing  $\gamma$ -FeOOH decorated onto MoS<sub>2</sub> nanosheets for boosting the hydrogen evolution in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* 297 (2021) 120456 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120456>
  110. **Pravin Babar, Komal Patil, Dong Min Lee, Vijay Karade, Kuldeep Gour, Sambhaji Pawar, Jin Hyeok Kim (2021)** Cost-effective and efficient water and urea oxidation catalysis using nickel-iron oxyhydroxide nanosheets synthesized by an ultrafast method. *Journal of Colloid and Interface Science* 584 (2021) 760–769. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.108>
  111. **Lan Hui, Yurui Xue, Dianzeng Jia, Huidi Yu, Chao Zhang, and Yuliang L (2018)** Multifunctional Single-Crystallized Carbonate Hydroxides as Highly Efficient Electrocatalyst for Full Water splitting. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800175. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800175>
  112. **Lan Hui, Dianzeng Jia, Huidi Yu, Yurui Xue and Yuliang Li (2019)** Ultrathin Graphdiyne-Wrapped Iron Carbonate Hydroxide Nanosheets toward Efficient Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 2618–2625. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01887>
  113. **Na Zhang, Qing Zhang, Chen Xu, Yang Li, Jian-Yong Zhan, Liang Wu, Yufeng Liu, Yong-Zheng Fang, Zhifu Liu (2021)** Optional construction of Cu<sub>2</sub>O@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CC architecture as a robust multifunctional photoelectronic catalyst for overall water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. *Chemical Engineering Journal* 426 (2021) 131192. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131192>
  114. **Mayur A. Gaikwad, Vishal V. Burungale, Dhanaji B. Malavekar, Uma. V. Ghorpade, Umesh P. Suryawanshi, Suyoung Jang, Xinyao Guo, Seung Wook Shin, Jun-Seok Ha, Mahesh P. Suryawanshi, and Jin Hyeok Kim (2024)** Self-Supported Fe-Based Nanostructured Electrocatalysts for Water Splitting and Selective Oxidation Reactions: Past, Present, and Future. *Adv. Energy Mater.* 2024, 2303730. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303730>
  115. **P.T. Babar, A.C. Lokhande, H.J. Shim, M.G. Gang, B.S. Pawar, S.M. Pawar, Jin Hyeok Kim (2019)** SILAR deposited iron phosphate as a bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 534 (2019) 350–356 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.015>
  116. **Qing Qin, Haeseong Jang, Ping Li, Bing Yuan, Xien Liu, and Jaephil Cho (2019)** Tannic Acid-Derived N-, P-Codoped Carbon-Supported Iron-Based Nanocomposite as an Advanced

- Trifunctional Electrocatalyst for the Overall Water Splitting Cells and Zinc–Air Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1803312 <https://doi.org/10.1002/aenm.201803312>
117. **Xiaotong Ding, Yuguo Xia, Qiannan Li, Shun Dong, Xiuling Jiao, and Dairong Chen (2019).** Interface Engineering of Co(OH)<sub>2</sub>/Ag/FeP Hierarchical Superstructure as Efficient and Robust Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 8, 7936–7945 <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19623>
  118. **Libo Wu, Luo Yu, Fanghao Zhang, Brian McElhenny, Dan Luo, Alamgir Karim, Shuo Chen, and Zhifeng Re (2021)** Heterogeneous Bimetallic Phosphide Ni<sub>2</sub>P-Fe<sub>2</sub>P as an Efficient Bifunctional Catalyst for Water/Seawater Splitting. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2006484 <https://doi.org/10.1002/adfm.202006484>
  119. **Hui Li, Shilong Yang, Wei Wei, Mingmei Zhang, Zhifeng Jiang, Zaoxue Yan, Jimin Xie (2022)** Chrysanthemum-like FeS/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterostructure nanoarray as a robust bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 608 (2022) 536–548 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.121>
  120. **Caichi Liu, Dongbo Jia, Qiuyan Hao, Xuerong Zheng, Ying Li, Chengchun Tang, Hui Liu, Jun Zhang and Xueli Zheng (2019)** P-Doped Iron–Nickel Sulfide Nanosheet Arrays for Highly Efficient Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 27667–27676 <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04528>
  121. **Zihan Li, Kaihang Wang, Xiao Tan, Xin Liu, Guixue Wang, Guangwen Xie, Luhua Jiang (2021)** Defect-enriched multistage skeleton morphology Ni-Fe-P-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterogeneous catalyst on Ni foam for efficient overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* 424 (2021) 130390 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130390>
  122. **Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam (2019)** Facile electrodeposition of ternary Ni-Fe-Co alloy nanostructure as a binder free, cost-effective and durable electrocatalyst for high-performance overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 547 (2019) 407–420 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.098>
  123. **Hao Liua, Cong Xic, Jinghua Xind, Guoliang Zhanga, Shaofei Zhanga, Zhijia Zhanga, Qin Huang, Jianxin Lia, Hui Liuc, Jianli Kang (2021)** Free-standing nanoporous NiMnFeMo alloy: An efficient non-precious metal electrocatalyst for water splitting. *Chemical Engineering Journal* 404 (2021) 126530 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126530>
  124. **Ghasem Barati Darband, Mahmood Aliofkhazraei, Suyeon Hyun, and Sangaraju Shanmugam (2020)** Pulse Electrodeposition of a Superhydrophilic and Binder-Free Ni–Fe–P Nanostructure as Highly Active and Durable Electrocatalyst for Both Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 48, 53719–53730 <https://doi.org.proxy.eap.gr/10.1021/acsami.0c13648>
  125. **Cheng-Ting Hsieh, Chun-Lung Huang, Yu-An Chen, Shih-Yuan Lu (2020)** NiFeMo alloy inverse-opals on Ni foam as outstanding bifunctional catalysts for electrolytic water splitting of ultra-low cell voltages at high current densities. *Applied Catalysis B: Environmental* 267 (2020) 118376 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118376>
  126. **Bo Zhong, Bei Cheng, Yanbing Zhu, Rui Ding, Panyong Kuang, Jiaguo Yu (2023)** Hierarchically porous nickel foam supported Fe-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> electrode for high-current–density alkaline water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 629 (2023) 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.007>
  127. **Hao Sun, Yuxiang Min, Wenjuan Yang, Yuebin Lian, Ling Lin, Kun Feng, Zhao Deng, Muzi Chen, Jun Zhong, Lai Xu, and Yang Peng (2019)** Morphological and Electronic Tuning of Ni<sub>2</sub>P through Iron Doping toward Highly Efficient Water Splitting. *ACS Catal.* 2019, 9, 10, 8882–8892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02264>
  128. **Yuting Li, Xinghong Bao, Daisong Chen, Zhigang Wang, Nikita Dewangan, Mengqiu Li, Ze Xu, Juan Wang, Sibudjing Kawi, and Qin Zhong (2019)** A Minireview on Nickel-Based

- Heterogeneous Electrocatalysts for Water Splitting. *ChemCatChem* 2019, 11, 5913–5928. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1002/cctc.201901682>
129. **Noureen Amir Khan, Gul Rahman, Tung M, Nguyen, Anwar Ul Haq Ali Shah, Cham Q. Pham, Minh Xuan Tran, Dang Le Tri Nguyen (2023)** Recent Development of Nanostructured Nickel Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Topics in Catalysis* (2023) 66:149–181. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01706-2>
  130. **He B, Kuang Y, Hou Z, Zhou M, Chen X (2018)** Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution activity of nickel foam by low-temperature-oxidation. *J Mater Res* 33(2):213–224 <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.446>
  131. **Song C, Zhou X, Yoo SJ, Wang Y, Zhang Z, Zhang X, Kim JG, Zhang W (2021)** Highly electrochemically-active surface area of Ni(OH)<sub>2</sub> with petal structure in situ grown on conductive Ni foam for efficient hydrogen evolution reaction. *Surf Interface Anal* 53(12):1020–1026. <https://doi.org/10.1002/sia.7002>
  132. **Yuting Li, Yunfei Bu, Xiaoyang Chen, Tenglong Zhu Juan Wang, Sibudjing Kawi and Qin Zhong (2019)** Facile Dynamic Synthesis of Homodispersed Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Nanosheets as a High-Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting. *ChemCatChem* 2019, 11, 1320–1327. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801960>
  133. **Fangfang Zhang, Yu Pei, Yuancai Ge, Hang Chu, Steven Craig, Pei Dong, Jun Cao, Pulickel M. Ajayan, Mingxin Ye, and Jianfeng Shen (2018)** Controlled Synthesis of Eutectic NiSe/Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> Self-Supported on Ni Foam: An Excellent Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Adv. Mater. Interfaces* 2018, 5, 1701507. <https://doi.org/10.1002/admi.201701507>
  134. **Yaotian Yan, Jinghuang Lin, Kai Bao, Tianxiong Xu, Junlei Qi, Jian Cao, Zhengxiang Zhong, Weidong Fei, Jicai Feng (2019)** Free-standing porous Ni<sub>2</sub>P-Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> heterostructured arrays for efficient electrocatalytic water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 552 (2019) 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.064>
  135. **Q. Wang, H. Zhao, F. Li, W. She, X. Wang, L. Xu, H. Jiao, J. (2019)** Mo-doped Ni<sub>2</sub>P hollow nanostructures: highly efficient and durable bifunctional electrocatalysts for alkaline water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 7636–7643. <https://doi.org/10.1039/C9TA01015G>
  136. **Cun Hu, Chao Lv, Ning Zeng, Aojie Liu, Yanan Liu, Li Hu, Peilong Li, Yong Yao, Jinguang Cai, and Tao Tang (2023)** Recent Advances in Ni-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Technol.* 2023, 11, 2201048. <https://doi.org/10.1002/ente.202201048>
  137. **Tingting Wang, Miao Wang, Hao Yang, Mingquan Xu, Chuandong Zuo, Kun Feng, Miao Xie, Jun Deng, Jun Zhong, Wu Zhou, Tao Cheng and Yanguang Li (2019)** Weakening hydrogen adsorption on nickel via interstitial nitrogen doping promotes bifunctional hydrogen electrocatalysis in alkaline solution. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 3522–3529. <https://doi.org/10.1039/C9EE01743G>
  138. **S. Niu, Y. Fang, J. Zhou, J. Cai, Y. Zang, Y. Wu, J. Ye, Y. Xie, Y. Liu, X. Zheng, W. Qu, X. Liu, G. Wang, Y. Qian, J. (2019)** Manipulating the water dissociation kinetics of Ni<sub>3</sub>N nanosheets via in situ interfacial engineering. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 10924. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1039/C9TA03249E>
  139. **Guo J, Shang W, Hu J, Xin C, Cheng X, Wei J, Zhu C, Liu W, Shi Y (2022)** Synergistically enhanced single-atom nickel catalysis for alkaline hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 14(26):29822–29831. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c05817>
  140. **Xing Z, Gan L, Wang J, Yang X (2017)** Experimental and theoretical insights into sustained water splitting with an electrodeposited nanoporous nickel hydroxide@ nickel film as an electrocatalyst. *J Mater Chemistry A* 5(17):7744–7748. <https://doi.org/10.1039/C7TA01907F>
  141. **Qiu HJ, Ito Y, Cong W, Tan Y, Liu P, Hirata A, Fujita T, Tang Z, Chen M (2015)** Nanoporous graphene with single-atom nickel dopants: an efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen production. *Angew Chem Int Ed* 54(47):14031–14035. <https://doi.org/10.1002/anie.201507381>

142. **Cai Z, Bu X, Wang P, Su W, Wei R, Ho JC, Yang J, Wang X (2019)** Simple and cost effective fabrication of 3D porous core-shell Ni nanochains@ NiFe layered double hydroxide nanosheet bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *J Mater Chem A* 7(38):21722–21729. <https://doi.org/10.1039/C9TA07282A>
143. **P. Zhang, M. Wang, Y. Yang, T. Yao, H. Han, L. Sun, Nano Energy (2016)** Electroless plated Ni-Bx films as highly active electrocatalysts for hydrogen production from water over a wide pH range. *Nano Energy* 2016, 19, 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.020>
144. **T. Liu, A. Li, C. Wang, W. Zhou, S. Liu, L. Guo (2018).** Interfacial Electron Transfer of Ni<sub>2</sub>P-NiP<sub>2</sub> Polymorphs Inducing Enhanced Electrochemical Properties. *Adv. Mater.* 2018, 30,1803590. <https://doi.org/10.1002/adma.201803590>
145. **T. He, J. M. V. Nsanzimana, R. Qi, J.-Y. Zhang, M. Miao, Y. Yan, K. Qi, H. Liu, B. Y. Xia, J.(2018)** Synthesis of amorphous boride nanosheets by the chemical reduction of Prussian blue analogs for efficient water electrolysis. *Mater. Chem. A* 2018, 6, 23289. <https://doi.org/10.1039/C8TA09609K>
146. **Y. Liu, J. Zhang, Y. Li, Q. Qian, Z. Li, G. Zhang, (2021).** Realizing the Synergy of Interface Engineering and Chemical Substitution for Ni<sub>3</sub>N Enables its Bifunctionality Toward Hydrazine Oxidation Assisted Energy-Saving Hydrogen Production. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2103673. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103673>
147. **E. Loni, A. Shokuhfar, M. H. Siadati. (2021)** Cobalt-Based Electrocatalysts for Water Splitting: An Overview. *Catalysis Surveys from Asia* (2021) 25:114–147. <https://doi.org/10.1007/s10563-021-09329-5>
148. **Xiang Peng, Xun Jin, Biao Gao, Zhitian Liu, Paul K. Chu (2021)** Strategies to improve cobalt-based electrocatalysts for electrochemical water splitting. *Journal of Catalysis* 398 (2021) 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.04.003>
149. **Mingjie Sun, Riyue Ge, Sean Li, Liming Dai, Yiran Li, Bin Liu, Wenxian Li (2024)** The component-activity interrelationship of cobalt-based bifunctional electrocatalysts for overall water splitting: Strategies and performance. *Journal of Energy Chemistry* 91 (2024) 453–474. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.12.033>
150. **Liangliang Huang, Dawei Chen, Gan Luo, Ying-Rui Lu, Chen Chen, Yuqin Zou, Chung-Li Dong, Yafei Li, and Shuangyin Wang (2019).** Zirconium-Regulation-Induced Bifunctionality in 3D Cobalt-Iron Oxide Nanosheets for Overall Water Splitting. *Adv.Mater.*2019, 31, 1901439. <https://doi.org/10.1002/adma.201901439>
151. **Yuan Ha, Lingxia Shi, Ziliang Chen, and Renbing Wu (2019)** Phase-Transited Lysozyme-Driven Formation of Self-Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C Nanomeshes for Overall Water Splitting *Adv.Sci.*2019, 6, 1900272 <https://doi.org/10.1002/advs.201900272>
152. **Bin Tian, Ligang Sun, and Derek H (2023)** Experimental and Mechanistic Study of Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution of a New Crystallographic Phase. *Adv. Funct. Mater.*2023, 33, 2210298. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210298>
153. **Yali Liu, Xiaohu Lu, Chengliang Zhou, Shuo Du, Deshuai Zhen, Bo Chen, Ji Li, Qian Wu, Yorhykazcu Iru, Dongchu Chen (2020).** A modulated electronic state strategy designed to integrate active HER and OER components as hybrid heterostructures for efficient overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* 260 (2020) 118197. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118197>
154. **J. Wu, Z.-F. Wang, T. Guan, G. Zhang, J. Zhang, J. Han, S. Guan, N. Wang, J. Wang, K. Li (2023)** Optimizing band structure of CoP nanoparticles via rich-defect carbon shell toward bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Carbon Energy.* 5 (2023) e268. <https://doi.org/10.1002/cey2.268>
155. **Xinhong Chen, Yumeng Cheng, Yunzhou Wen, Yaya Wang, Xiao Yan, Jun Wei, Sisi He, and Jia Zhou (2022)** CoP/Fe-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> for Highly Efficient Overall Water Splitting with Surface Reconstruction and Self-Termination.



156. **Jahangir Masud, Abdurazag T. Swesi, Wipula P. R. Liyanage, and Manashi Nath (2016)** Cobalt Selenide Nanostructures: An Efficient Bifunctional Catalyst with High Current Density at Low Coverage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 17292–17302. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04862>
157. **X. Xing, C. Wu, G. Yang, T. Tong, Y. Wang, D. Wang, F.C. Robles Hernandez, Z. Ren, Z. Wang, J. Bao (2022).** FeSe<sub>2</sub>/CoSe nanosheets for efficient overall water splitting under low cell voltages. *Materials Today Chemistry* 26 (2022) 101110. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101110>
158. **Songa M, Hea Y, Zhanga M, Zhenga X, Wanga Y, Zhanga J, Hana X, Zhong C, Hu W, Deng Y (2018)** Controllable synthesis of Co<sub>2</sub>P nanorods as high-efficiency bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J Power Sources* 402:345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.042>
159. **Liu PF, Yang S, Zhang B, Yang HG (2016)** Defect-rich ultrathin cobalt–iron layered double hydroxide for electrochemical overall water splitting. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:34474. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1021/acsami.6b12803>
160. **Cheng Y, Liao F, Shen W, Liu L, Jiang B, Li Y, Shao M (2017)** Carbon cloth supported cobalt phosphide as multifunctional catalysts for efficient overall water splitting and zinc–air batteries. *Nanoscale* 9:18977. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1039/C7NR06859J>
161. **Li H, Ke F, Zhu J (2018)** MOF-derived ultrathin cobalt phosphide nanosheets as efficient bifunctional hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nanomaterials* 8(89):1–12. <https://doi.org/10.3390/nano8020089>
162. **Zhou W, Lu J, Zhou K, Yang L, Ke Y, Tang Z, Chen S (2016)** CoSe<sub>2</sub> nanoparticles embedded defective carbon nanotubes derived from MOFs as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* 28:143–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.040>
163. **Zhang C, Bhoyate S, Kahol PK, Siam K, Poudel TP, Mishra SR, Gupta RK (2018)** Highly efficient and durable electrocatalyst based on nanowires of cobalt sulfide for overall water splitting. *ChemNanoMat* 4(12):1240–1246. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800301>
164. **Zhou W, Lu J, Zhou K, Yang L, Ke Y, Tang Z, Chen S (2016)** CoSe<sub>2</sub> nanoparticles embedded defective carbon nanotubes derived from MOFs as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* 28:143–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.040>
165. **Yang Y, Yao H, Yu Z, Islam SM, He H, Yuan M, Yue Y, Xu K, Hao W, Sun G, Li H, Ma S, Zapol P, Kanatzidis MG (2019)** Hierarchical nanoassembly of MoS<sub>2</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni as a highly efficient electrocatalyst for overall water splitting in a wide pH range. *J Am Chem Soc* 141:10417–10430. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1021/jacs.9b04492>
166. **Jing Hu, Yuru Zhou, Yinan Liu, Zhichao Xu and Haijin Li (2023)** Recent Advances in Manganese-Based Materials for Electrolytic Water Splitting. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 6861. <https://doi.org/10.3390/ijms24076861>
167. **Yunxuan Zhao, Chao Chang, Fei Teng, Yufei Zhao, Guangbo Chen, Run Shi, Geoffrey I. N. Waterhouse, Weifeng Huang, and Tierui Zhang (2017)** Defect-Engineered Ultrathin  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Nanosheet Arrays as Bifunctional Electrodes for Efficient Overall Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700005. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700005>
168. **Xueqian Wang, Guo Huang, Zhiyi Pan, Shuai Kang, Shaojian Ma, Pei Kang Shen, Jinliang Zhu (2022)** One-pot synthesis of Mn<sub>2</sub>P–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous nanoparticles in a P, N -doped three-dimensional porous carbon framework as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131190. <https://doi-org.proxy.eap.gr/10.1016/j.cej.2021.131190>
169. **Jie Zhu, Mao Sun, Shujie Liu, Xianhu Liu, Kan Hua and Lei Wang (2019)** Study of active sites on Se–MnS/NiS heterojunctions as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 26975–26983. <https://doi.org/10.1039/C9TA10860B>

170. **Runzhi Zhang, Zebin Yu, Ronghua Jiang, Jun Huang, Yanping Hou, Fei Yang, Hongxiang Zhu, Boge Zhang, Yiyi Huang, Bo Ye (2021).** Dual synergistic effect of S-doped carbon bridged semi crystalline MILN-based Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/MnS<sub>2</sub> nanostructure in electrocatalytic overall water splitting. *Electrochim. Acta* 2021, 366, 137438–137441. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137438>
171. **Yong Zhang, Jiali Fu, Hui Zhao, Rijuan Jiang, Fang Tian, Renjie Zhang (2019)** Tremella-like Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS with ultrathin nanosheets and abundant oxygen vacancies directly used for high speed overall water splitting. *Appl. Catal. B* 2019, 257, 117899–117909. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117899>
172. **Xingyue Qian, Jing Fang, Jiawei Xia, Guangyu He, Haiqun Chen (2023)** Recent progress and perspective on molybdenum based electrocatalysts for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 48, Issue 67, 5 August 2023, Pages 26084–26106. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.228>
173. **Shuai Wang, Di Zhang, Bin Li, Chao Zhang, Zhiguo Du, Haoming Yin, Xiaofang Bi, and Shubin Yang (2018)** Ultrastable in-plane 1T-2H MoS<sub>2</sub> heterostructures for enhanced hydrogen evolution reaction. *Adv Energy Mater* 2018;8:1801345. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801345>
174. **Xinyao Shan, Jian Liu, Haoran Mu, Yao Xiao, Bingbao Mei, Wengang Liu, Gang Lin, Zheng Jiang, Liping Wen, Lei Jiang (2019)** An engineered superhydrophilic/superaerophobic electrocatalyst composed of the supported CoMoS<sub>x</sub> chalcogel for overall water splitting. *Angew Chem Int Ed* 2020;59:1659e65. <https://doi.org/10.1002/anie.201911617>
175. **Jiang Y, Lu Y, Lin J, Wang X, Shen Z. (2018)** A hierarchical MoP nanoflake array supported on Ni foam: a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small Methods* 2018;2:1700369. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700369>
176. **Zhou X, Tian Y, Luo J, Jin B, Wu Z, Ning X, et al. (2022).** MoC quantum dots@N-doped-carbon for low-cost and efficient hydrogen evolution reaction: from electrocatalysis to photocatalysis. *Adv Funct Mater* 2022;2201518. <https://doi.org/10.1002/adfm.202201518>
177. **Park H, Zhang Y, Scheifers JP, Jothi PR, Encinas A, Fokwa BPT. (2017)** Graphene- and phosphorene-like boron layers with contrasting activities in highly active Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub> for hydrogen evolution. *J Am Chem Soc* 2017;139:12915e8. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07247>
178. **Gu Y, Wu A, Jiao Y, Zheng H, Wang X, Xie Y, et al. (2020)** Twodimensional porous molybdenum phosphide/nitride heterojunction nanosheets for pH-universal hydrogen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed* 2021;60:6673e81. <https://doi.org/10.1002/anie.202016102>
179. **Shang L, Zhao Y, Kong XY, Shi R, Waterhouse GIN, Wen L, et al. (2020)** Underwater superaerophobic Ni nanoparticledecorated nickel-molybdenum nitride nanowire arrays for hydrogen evolution in neutral media. *Nano Energy* 2020;78:105375. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105375>
180. **Zhang Z, Ma X, Tang J. (2018)** Porous NiMoO<sub>4-x</sub>/MoO<sub>2</sub> hybrids as highly effective electrocatalysts for the water splitting reaction. *J Mater Chem* 2018;6:12361e9. <https://doi.org/10.1039/c8ta03047b>
181. **Talha Aqueel Ahmed A, Ho Lee C, Saad Ansari A, Pawar SM, Han J, Park S, et al. (2022)** Hybridized heterostructure of CoS and MoS<sub>2</sub> nanoparticles for highly-efficient and robust bifunctional water electrolysis. *Appl Surf Sci* 2022;592:153196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153196>
182. **Jiang Y, Lu Y, Lin J, Wang X, Shen Z. (2018)** A hierarchical MoP nanoflake array supported on Ni foam: a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small Methods* 2018;2:1700369. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700369>
183. **Calais JL.** Band structure of transition metal compounds. *Adv Phys* 1977;26:847e85. <https://doi.org/10.1080/00018737700101473>



184. **Saad A, Gao Y, Owusu KA, Liu W, Wu Y, Ramiere A, et al. (2021)** Ternary Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> as a superior bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small* 2022;18:e2104303. <https://doi.org/10.1002/sml.202104303>
185. **Xiong Q, Wang Y, Liu PF, Zheng LR, Wang G, Yang HG, et al. (2018)** Cobalt covalent doping in MoS<sub>2</sub> to induce bifunctionality of overall water splitting. *Adv Mater* 2018;30:1801450. <https://doi.org/10.1002/adma.201801450>
186. **Qian G, Chen J, Yu T, Liu J, Luo L, Yin S. (2022)** Three-phase heterojunction NiMo-based nano-needle for water splitting at industrial alkaline condition. *Nano-Micro Lett* 2021;14:20. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00744-x>
187. **Yan X, Tian L, Atkins S, Liu Y, Murowchick J, Chen X. (2016)** Converting CoMoO<sub>4</sub> into CoO/MoO<sub>x</sub> for overall water splitting by hydrogenation. *ACS Sustainable Chem Eng* 2016;4:3743e9. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00383>