

พฤติกรรมโพลาริเซชันของวัสดุขั้วไฟฟ้าในการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส

Polarization Behavior of Electrode Materials in Hydrogen Electrolysis

ณัฐริสา สายแฉั่ว (Nattira Saipaew)* พนมกร ขวาทอง (Panomkorn Kwakhong)**

อภิชาติ อาจนาศีว (Apichart Artnaseaw)** ชัยภัทร เครือหงส์ (Chaiyaput Kruehong)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาพฤติกรรมโพลาริเซชันของวัสดุขั้วไฟฟ้าและอิทธิพลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส โดยทำการตรวจวัดสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีแอโนดิกและแคโทดิกโพลาริเซชัน ผลการทดลองพบว่าสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าสามารถอธิบายประสิทธิภาพการเกิดไฮโดรเจนเมื่อใช้เส้นใยนาโนคาร์บอน สแตนเลส และไททาเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าในสารละลาย H_3PO_4 และ KOH ที่ความเข้มข้น 8 wt%, 10 wt% และ 12 wt % ได้ และบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของเส้นใยนาโนคาร์บอนสามารถเกิดได้ดีกว่า สแตนเลส และไททาเนียม อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดสอบที่ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น แก๊สออกซิเจนจะเกิดได้ดีเมื่อใช้ขั้วสแตนเลสเป็นแอโนดในสารละลาย KOH และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ดีเมื่อทำหน้าที่เป็นแคโทดในสารละลาย H_3PO_4

ABSTRACT

This research aims to study polarization behavior of electrode materials and electrolyte solutions for hydrogen electrolysis. Potentiostat was used in order to record anodic and cathodic signal and describe the ability of electrode materials, carbon-nanofiber stainless steel and titanium, on hydrogen electrolysis process. Effect of electrolyte concentration was investigated in H_3PO_4 and KOH solutions at 8 wt%, 10 wt% and 12 wt%. It was found that carbon-nanofiber electrode shows higher reaction rate than stainless steel and titanium in all of conditions. However, reaction rate of O_2 and H_2 production was increased when stainless steel was used as anode in H_3PO_4 and cathode in KOH electrolyte solutions at high voltage, respectively.

คำสำคัญ: ขั้วไฟฟ้า เส้นใยนาโนคาร์บอน ไฮโดรเจนอิเล็กโทรลิซิส

Key Words: Electrode, Carbon-nanofiber, Hydrogen electrolysis

* มหัทธนี วัฒนศิริกุล ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

การผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส แม้จะยังไม่แพร่หลายในอุตสาหกรรมเท่ากระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซธรรมชาติ (Steam reforming) แต่ข้อได้เปรียบของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเพียงก๊าซออกซิเจนและไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ซึ่งต่างจากกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซธรรมชาติที่ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปนออกมาด้วย ในทางทฤษฎี กระบวนการอิเล็กโทรลิซิสต้องใช้พลังงานในการออกซิไดส์ไฮดรอกซิลไอออนไปเป็นออกซิเจนประมาณ 1.23 V แต่ในทางปฏิบัติกลับต้องให้พลังงานสูงกว่าทฤษฎี คือ ประมาณ 1.80 – 2.00 V (Viswanath et al., 2004; Kim et al., 2006) เนื่องจากการทดลองจริง เกิดการสูญเสียพลังงานในกระบวนการผลิตได้หลายทาง เช่น จากการต่อวงจรไฟฟ้า การออกแบบระบบ ฟองก๊าซที่เกิดในระบบ สารละลายที่ใช้ และชนิดของวัสดุขั้วไฟฟ้า เป็นต้น ทางเลือกหนึ่งในการลดการสูญเสียพลังงาน คือ เลือกใช้วัสดุขั้วไฟฟ้าที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยารีดักชันของน้ำที่ขั้วแคโทดกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลไอออนไปเป็นออกซิเจนที่ขั้วแอโนด ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดจะเกิดช้ากว่า ดังนั้นจึงควรเลือกขั้วแอโนดที่มีความหนาแน่นของกระแส (Current density) สูงจะช่วยลดความต้านทานที่เกิดขึ้นในระหว่างทำการทดลอง การเกิดโพลาไรซ์จากความต้านทานจะต่ำลงและช่วยลดการสูญเสียพลังงานได้ (Zeng and Zhang, 2010) โดยทั่วไป นิยมใช้นิกเกิลเป็นขั้วไฟฟ้าแต่นิกเกิลกลับเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีปริมาณมากและจับตัวรวมกันที่ขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้ความต้านทานของระบบเพิ่มขึ้น เนื่องจากฟองก๊าซขัดขวางการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย ความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าจึงลดลง (Mauer et al., 2007) ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสจึงมีผู้สรรหาวัสดุขั้วไฟฟ้าชนิดใหม่มาแทนที่

ข้อดีของนิกเกิล อย่างเช่นขั้วไฟฟ้าที่มีโครงสร้างระดับนาโน ซึ่งมีคุณสมบัติเด่นในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrocatalyst) ได้ด้วยตัวเอง Gong et al. (2009) ได้นำจุดเด่นของโครงสร้างนาโนมาพิจารณาและพบว่าท่อนาโนคาร์บอนเหมาะสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction) และ Kostov et al. (2005) พบว่า การใช้ท่อนาโนคาร์บอนในการแยกน้ำด้วยความร้อน (Thermal spitting of water) สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าแกรไฟต์ หากใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าต้องใช้พลังงานเพื่อให้ระบบมีความร้อนถึง 2,000 K ในขณะที่ ท่อนาโนคาร์บอนใช้ความร้อนเพียง 1,000 K ก็สามารถแยกน้ำได้ Dubey et al. (2010) ศึกษาความหนาแน่นของกระแสแลกเปลี่ยน (Exchange current density) ที่สมดุลของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสในสารละลายอัลคาร์โล โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนเปรียบเทียบกับการใช้แกรไฟต์เป็นขั้วแอโนด พบว่าอัตราการผลิตไฮโดรเจนด้วยท่อนาโนคาร์บอนสูงเป็น 2 เท่าของแกรไฟต์ แม้ว่าจะมีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าอยู่บ้าง (Gong et al., 2009; Kostov et al., 2005; Dubey et al., 2010) แต่ข้อมูลเหล่านี้ยังจำกัดอยู่ในสารละลายเบสเท่านั้น และข้อมูลเปรียบเทียบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในสารละลายประเภทอื่นยังมีน้อยและประเด็นเกี่ยวกับสารละลายเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส หากใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถแตกตัวเป็นสารประกอบไอออนิกได้ ก็จะสามารถลดปริมาณพลังงานที่ป้อนเข้าไปในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ได้ (Stojic et al., 2007; Marceta Kaninski et al., 2004)

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดและเบส ซึ่งมีผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าของไททาเนียม เหล็กกล้าไร้สนิม และเส้นใยนาโนคาร์บอน ภายใต้สิ่งแวดล้อมของการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส โดยอาศัยการเก็บข้อมูลพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนทิออสแตตซึ่ง

คาดว่าจะทำให้ได้องค์ความรู้พื้นฐานและสามารถเลือกวัสดุที่มีความเหมาะสมกับสิ่งแวดล้อมในการผลิตและสามารถนำไปใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสได้

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

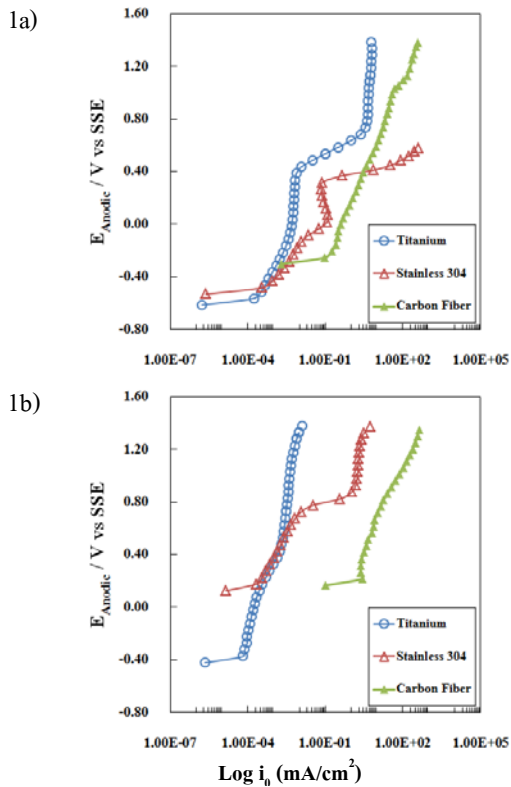
ชิ้นงานเส้นใยนาโนคาร์บอนสามารถเตรียมได้โดยการรีฟลักซ์ในสารละลายผสมของ $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ อัตราส่วน 3:1(v:v) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เป็นกลางก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (Wu et al., 2011) การศึกษาพฤติกรรมโพลาไรเซชันสามารถทำได้โดยนำแผ่นเส้นใยนาโนคาร์บอน สแตนเลส และไททาเนียมมาตัดเป็นชิ้นงานขนาด $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ แล้วเคลือบด้วยอีพอกซี เพื่อให้เหลือพื้นที่ผิวสัมผัสเท่ากับ 1 cm^2 เพียงด้านเดียวแล้วนำชิ้นงานไปโซนิเคตด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในน้ำ 5 นาที และตามด้วยเอทานอล 3 นาที จากนั้นนำมาต่อกับเครื่องโพเทนทิโอสแตต (Reference 600 Potentiostat) เพื่อทำอิเล็กโทรลิซิสแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้แพตตินัมเป็นขั้วตรงข้าม (counter electrode) Ag/AgCl มาตรฐาน เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) และชิ้นงานที่เตรียมไว้เป็นขั้วทำงาน (working electrode) โดยใช้สารละลาย KOH และ H_3PO_4 ที่ความเข้มข้น 8 wt%, 10 wt%, 12 wt% ตามลำดับ เป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อทำการทดลองเสร็จล้างชิ้นงานด้วยน้ำและเอทานอลแล้วผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

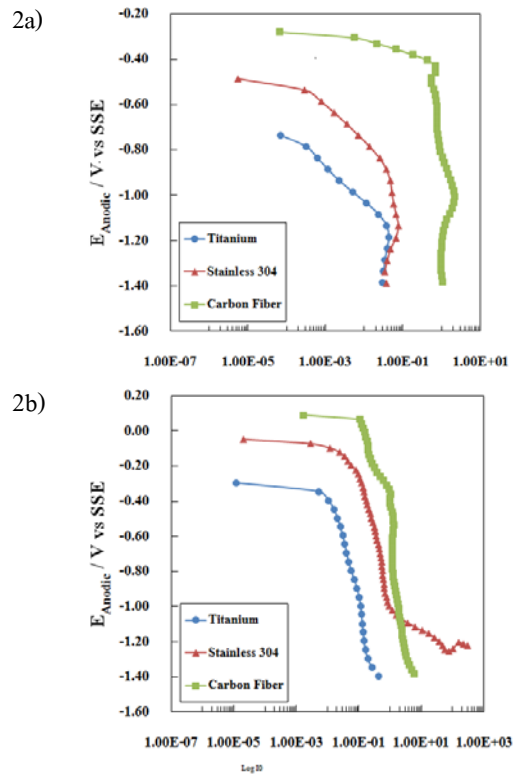
ผลการทดลองจากวิธีการโพลาไรเซชันของขั้วไฟฟ้าในสารละลายต่างๆ เมื่อพิจารณาศักย์ไฟฟ้า (แกน y) ที่ค่าเดียวกัน หากพบว่าความหนาแน่นของกระแส (แกน x) ของขั้วไฟฟ้ามีค่ามาก สามารถอธิบายได้ว่าขั้วไฟฟ้านั้นว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลายนั้นๆ มากกว่า ซึ่งผลการทดลองค่าแอนอดิก

โพลาไรเซชันของขั้วไฟฟ้าในสารละลาย KOH 8 wt% 10 wt% และ 12 wt% รูปที่ 1a) บ่งบอกว่า ช่วงตั้งแต่เริ่มให้กระแสไฟฟ้าไปจนถึงช่วงที่ศักย์ไฟฟ้าไม่เกิน 0.3224 V ความว่องไวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนคาร์บอน มากกว่าสแตนเลสและไททาเนียม เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 0.3224 เป็นต้นไป ค่าความไวของขั้วจะเปลี่ยนเป็นสแตนเลสว่องไวมากกว่าเส้นใยนาโนคาร์บอนและไททาเนียม รูปที่ 2a) เป็นผลการทำแอนอดิกของขั้วไฟฟ้าในสารละลาย H_3PO_4 พบว่าความว่องไวของขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอนมากกว่าสแตนเลสและไททาเนียม ในทุกช่วงศักย์ไฟฟ้า รูปที่ 1b) เป็นผลการทำแคโทดิกในสารละลาย KOH ทุกความเข้มข้น พบว่าความไวต่อปฏิกิริยาของขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอนมากกว่าสแตนเลสและไททาเนียม ในทุกช่วงศักย์ไฟฟ้า รูปที่ 2b) เป็นผลของการทำแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าในสารละลาย H_3PO_4 พบว่าความไวของขั้วไฟฟ้าถูกแบ่งเป็น 2 ช่วงเหมือนในรูปที่ 1a) คือ ช่วงที่ศักย์ไฟฟ้าสมบูรณ์ไม่เกิน 1.107 V ความไวต่อปฏิกิริยาของขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอนมากกว่าสแตนเลสและไททาเนียม ส่วนช่วงที่ศักย์ไฟฟ้าสมบูรณ์สูงกว่า 1.107 V ความไวต่อปฏิกิริยาของสแตนเลสมากกว่าเส้นใยนาโนคาร์บอนและไททาเนียม ตามลำดับ

ผลการทดลองในภาพรวมแล้ว ความไวของขั้วไฟฟ้าเป็นดังนี้ ขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอนมากกว่าสแตนเลสและไททาเนียม เนื่องจากขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอนมีคุณสมบัติพิเศษเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวเอง และมีพื้นที่สัมผัสสารละลายได้มากกว่าโลหะ สารละลายสามารถแทรกเข้าไปในเส้นใยได้จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะทั่วไป แต่เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงๆ โลหะสแตนเลสสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเนื่องจากสแตนเลสประกอบด้วยธาตุหลายชนิดที่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสได้ เช่น เหล็ก นิกเกิล โครเมียม และคาร์บอน เป็นต้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jiang et al. (2010) ที่รายงานว่า Ni-Fe-C สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส น้ำทะเลให้เกิดได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเพียง 65 mV โดยใช้ขั้ว



รูปที่ 1 แอนดิกโพลาริแกรม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสของเส้นใยนาโนคาร์บอน สแตนเลส และไททาเนียมในสารละลายสารละลาย 8 wt% KOH (1a) และ 8 wt% H₃PO₄ (1b)



รูปที่ 2 แคโทดิกโพลาริแกรม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสของเส้นใยนาโนคาร์บอน สแตนเลส และไททาเนียมในสารละลายสารละลาย 8 wt% KOH (2a) และ 8 wt% H₃PO₄ (2b)

แคโทดที่ทำจากเหล็ก (A3 steel) เคลือบด้วย Ni-Fe-C Shervedani and Madram (2007) ศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดซึ่งถูกเคลือบด้วยผลิตภัณฑ์นาโนของ Ni₆₂Fe₃₅C₃ พบว่า Ni₆₂Fe₃₅C₃ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนในสารละลายอัลคาร์ไลน์ได้ Song and Meng (2010) พบว่าปริมาณคาร์บอนมีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส เมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนในโครงสร้างผลึกขั้วไฟฟ้า Ni-Fe-C ขนาดของเกรนในโครงสร้างผลึกจะเล็กลง บริเวณที่ไวต่อปฏิกิริยา (active site) จะเพิ่มขึ้นและลดการเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสได้

สรุปผลการวิจัย

การผลิตไฮโดรเจนโดยเปรียบเทียบขั้วเส้นใยนาโนคาร์บอน เหล็กกล้าไร้สนิม และไททาเนียมบริสุทธิ์ ในสารละลายกรดและเบส ผลจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ 8 wt%, 10 wt%, 12 wt% มีแนวโน้มไปในทางเดียวกันคือ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาเคมีของขั้วไฟฟ้าจะเกิดได้ดีขึ้น เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลต์เท่ากัน พบว่าวัสดุที่ไวต่อปฏิกิริยามากที่สุดคือ เส้นใยนาโนคาร์บอน เนื่องจากลักษณะโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ สารละลายสามารถแทรกซึมเข้าไปสัมผัสทุกอนุภาคของเส้นใยได้ ต่างจากโลหะทั่วไปที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เฉพาะพื้นผิวโลหะที่สัมผัสสารละลายเท่านั้น และวัสดุที่มี

ความว่องไวต่อปฏิริยาน้อยสุด คือ ไททานเนียม เนื่องจากไททานเนียมเกิดออกไซด์เคลือบผิวได้ง่าย ออกไซด์นี้ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้โครงสร้าง ทำให้ทนต่อความเป็นกรดเบสได้สูงขึ้นจึงจำเป็นต้องให้พลังงานสูงเพื่อไปทำลายฟิล์มออกไซด์และเปิดพื้นผิวให้ไททานเนียมสัมผัสกับสารละลายได้โดยตรงจึงจะเริ่มทำปฏิริยาเคมีได้ ส่วนสแตนเลสนั้นแม้เกิดฟิล์มออกไซด์เหมือนไททานเนียมแต่สแตนเลสเป็นโลหะผสมของนิกเกิล โครเมียม เหล็ก และคาร์บอน ซึ่งสามารถช่วยเร่งปฏิริยาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าได้ได้ดีกว่าไททานเนียมบริสุทธิ์ และที่ศักย์ไฟฟ้าสูง สแตนเลสมีแนวโน้มการเกิดปฏิริยาคือการกัดกร่อนในกรณีที่สแตนเลสถูกใช้เป็นขั้วแอโนดจะเกิดปฏิริยาออกซิเดชันเพื่อผลิตออกซิเจนโดยใช้สารละลาย KOH ที่ค่าความต่างศักย์สูงกว่า 0.3224 V และกรณีที่สแตนเลสถูกใช้เป็นแคโทดสามารถเกิดปฏิริยารีดักชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนโดยใช้สารละลาย H_3PO_4 ที่ค่าความต่างศักย์สูงกว่า -1.107 V ตามลำดับ

ข้อเสนอแนะ

การทดลองเพื่อหาอิทธิพลของความเข้มข้นต่อการเกิดปฏิริยาของขั้วไฟฟ้านั้นควรใช้อัตราส่วนความเข้มข้นที่ต่างกันมากกว่าในการทดลองนี้ เนื่องจากเมื่อนำข้อมูลความเข้มข้นของสารละลาย 8 wt%, 10 wt%, 12 wt% มาสร้างกราฟเปรียบเทียบระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแส เส้นกราฟของทั้ง 3 ความเข้มข้นใกล้เคียงกันมากจนไม่สามารถบอกเป็นอัตราส่วนความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปนั้นมีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสเปลี่ยนไปอย่างไรได้ชัดเจน เมื่อโลหะสแตนเลสและไททานเนียมถูกแช่ในสารละลายและเกิดการกัดกร่อนทางเคมีอย่างต่อเนื่องส่งผลให้ในระยะยาวจะเกิดสนิมทำให้ต้องให้พลังงานเพิ่มขึ้นเพื่อเอาชนะความต้านทานจากสนิม และประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนจะต่ำลงเรื่อยๆ ส่วนเส้นใยนาโนคาร์บอนแม้จะมีช่วงที่เกิดปฏิริยาเคมีต่ำกว่าสแตนเลส แต่หากคำนึงถึงอายุการใช้งาน เส้นใยนาโนคาร์บอนจะมีอายุการใช้งาน

นานกว่าเพราะเส้นใยนาโนคาร์บอนไม่ใช่โลหะจึงไม่เกิดสนิม สามารถนำมาใช้ซ้ำได้บ่อยกว่า

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

เอกสารอ้างอิง

- Dubey, P. K., Sinha, A. S. K., Talapatra, S., Koratkar, N., Ajayan, P. M., & Srivastava, O.N. 2010. Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (9): 3945-3950.
- Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., & Dai, L. 2009. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. Science, 323 (5915): 760-764.
- Jiang, N., Meng, H.M., Song, L.J. & Yu, H.Y. 2010. Study on Ni-Fe-C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis. international journal of hydrogen energy, 35: 8056-8062.
- Kim, S., Koratkar, N., Karabacak, T., & Lu, T.M. 2006. Water electrolysis activated by Runanorod array electrodes. Applied Physics Letters, 88 (26): 263106.
- Kostov, M.K., Santiso, E. E., George, A. M., Gubbins, K. E., & Nardelli, M. B. 2005. Dissociation of Water on Defective Carbon Substrates. Physical Review Letters, 95 (13): 136105-136108.

- Marceta Kaninski, M. P., Maksic, A. D., Stojic, D. L., & Miljanic, S. S. 2004. Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen--cost reduction-analysis of the cathode. *Journal of Power Sources*, 131 (1-2): 107-111.
- Mauer, A. E., Kirk, D. W., & Thorpe, S. J. 2007. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. *Electrochimica Acta*, 52(11): 3505-3509.
- Shervedani, R.K. & Madram, A.R. 2007. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited $\text{Ni}_6\text{Fe}_3\text{C}_3$ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta*, 53(2): 426-33.
- Song, L.S. and Meng, H.M. 2010. Effect of carbon content on Ni-Fe-C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater. *international journal of hydrogen energy*, 35: 10060-10066.
- Stojic, D. L., Grozdic, T. D., Marceta Kaninski, M. P., & Stanic, V. D. 2007. Electrocatalytic effects of Mo-Pt intermetallics singly and with ionic activators. Hydrogen production via electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (13): 2314-2319.
- Viswanath, R. P. 2004. A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(11): 1191-1194.
- Wu, G.P et al. 2011. Direct electrochemical attachment of carbon nanotubes to carbon fiber surfaces. *Carbon* 49 (6): 2152-2155.
- Zeng, K., & Zhang, D. 2010. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3): 307-326.