

**Μελέτη της
φωτοηλεκτροχημικής
παραγωγής υδρογόνου
και ηλεκτρικής ενέργειας με
υβριδικές
ανόργανες/οργανικές
διατάξεις**

*Διδακτορική Διατριβή
υποβληθείσα στο Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών*

Αντωνιάδου Μαρία του Ιωάννη

Χημικός Μηχανικός

Πάτρα, 2012

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φωτοφυσικής – Φωτοχημείας του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της και συγκεκριμένα:

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα και αρωγό στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών, κ. *Π. Λιανό*, για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και αμέριστη υποστήριξή του όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, κ. *Δ. Κονταρίδη* για τη συμμετοχή του στην Τριμελή Συμβουλευτική επιτροπή και την πολύτιμη συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον καθηγητή του Γενικού Τμήματος Πανεπιστημίου Πατρών κ. *Κ. Πολίτη* για τη συμμετοχή του στην Τριμελή συμβουλευτική επιτροπή και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδινε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολογίας ΑΤΕΙ Πατρών και μέλος της Επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. *Ηλία Σταθάτο* για τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές και την ευχάριστη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών κ. *Ε. Βερύκιο*, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών κ. *Χρ. Κορδούλη* καθώς και τον Ερευνητή Α' του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών κ. *Σ. Νεοφυτίδη*, για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ την Καθηγήτρια Εφαρμογών του Τμήματος Ιχθυοκομίας Αλιείας ΑΤΕΙ Μεσολογγίου, κ. *Β. Μπεκιάρη*, για την βοήθεια και συνεισφορά της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον ευχαριστώ την Διδάκτορα του Γενικού Τμήματος κ. *Ν. Στρατάκη* για τη φιλία της και τη βοήθεια της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Γενικού Τμήματος κ. *Ν. Μπαλή* και κ. *Σ. Σφαέλου* για την ευχάριστη συνεργασία μας.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στην *οικογένειά* μου, αλλά και στο σύντροφό μου, *Γ. Μαρινάκο*, για την υπομονή, την πολύτιμη συνεισφορά, στήριξη και κατανόηση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης, να αναφέρω πως η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ)-Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . (Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου)

Μαρία Αντωνιάδου

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις.

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου, με φωτοαποικοδόμηση οργανικών αποβλήτων σε μία φωτοηλεκτροχημική (ΦΗΧ) κυψελίδα είναι μία ελκυστική διεργασία με διπλό περιβαλλοντικό όφελος: Τα απόβλητα καταναλώνονται και η ηλιακή ακτινοβολία μετατρέπεται σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως η ηλεκτρική και το υδρογόνο.

Οι κύριες συνιστώσες ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι: (α) το ηλεκτρόδιο ανόδου, το οποίο φέρει τον φωτοκαταλύτη και ονομάζεται «φωτοάνοδος». Όταν ο φωτοκαταλύτης είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός, η φωτοάνοδος παράγει ηλεκτρόνια, δηλαδή είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο και εκεί πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης, (β) το ηλεκτρόδιο καθόδου, το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή ένα υλικό το οποίο διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από την κάθοδο στην υγρή φάση. Αντιδράσεις αναγωγής πραγματοποιούνται στην κάθοδο, όπως για παράδειγμα, αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο, (γ) ο ηλεκτρολύτης, που προστίθεται προκειμένου να αυξηθεί η αγωγιμότητα και να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος.

Τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα απορροφώνται από την φωτοάνοδο, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν τις προς φωτοαποικοδόμηση ουσίες, απελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται στην υγρή φάση. Τα ηλεκτρόνια διοχετεύονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου. Η παραγωγή υδρογόνου συνοδεύεται από τη ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα, στο εξωτερικό κύκλωμα. Το μοριακό υδρογόνο σχηματίζεται υπό αναερόβιες συνθήκες ενώ παρουσία οξυγόνου, οδηγείται στο σχηματισμό νερού.

Η νανοκρυσταλλική τιτάνια (TiO_2), είναι ένας από τους καταλληλότερους φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων. Ωστόσο το TiO_2 αν και είναι ένας ικανός φωτοκαταλύτης με κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, βαρύνεται με το μειονέκτημα της απορρόφησης μόνο υπεριώδους ακτινοβολίας και έτσι στην παρούσα μελέτη έχουν γίνει προσπάθειες φωτοευαισθητοποίησής του με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος που απορροφούν στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας (π.χ. CdS).

Η ορατή ακτινοβολία απορροφάται από τον φωτοευαίσθητοποιητή, ο οποίος διεγείρεται και εφόσον το ενεργειακό επίπεδο του διεγερμένου ηλεκτρονίου είναι ηλεκτραρνητικότερο από τη στάθμη αγωγιμότητας του TiO_2 , μεταπηδά στο TiO_2 και συμμετέχει στην φωτοηλεκτροχημική διαδικασία. Η οπή που διαχωρίζεται από το διεγερμένο ηλεκτρόνιο, παραμένει στον φωτοευαίσθητοποιητή και συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδωσης.

Η ποιότητα και η αποτελεσματικότητα της καθόδου, παίζει εξίσου σπουδαίο ρόλο όπως και η απόδοση της ανόδου. Η κυψελίδα μπορεί να λειτουργήσει ακόμα και με ένα μεταλλικό σύρμα για κάθοδο. Όμως η απόδοση γίνεται κατά πολύ μεγαλύτερη όταν η κάθοδος έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, πράγμα που αντανακλάται άμεσα στον συντελεστή πληρότητας (fill factor) της κυψελίδας.

Βέλτιστη απόδοση της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας έχει επιτευχθεί με τη χρήση ηλεκτροδίου Carbon Cloth εμπλουτισμένου με νανοσωματίδια Pt (0.5mg Pt/cm^2).

Η φωτοηλεκτροχημική διαδικασία παρουσία φωτοκαταλύτη απαιτεί τη δημιουργία φορέων φορτίου, συγκεκριμένα ιόντων, η συγκέντρωση των οποίων επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα.

Για την έκλυση μοριακού υδρογόνου είναι απαραίτητη η παραγωγή ιόντων υδρογόνου μέσω της αντίδρασης οξειδωσης. Επομένως χημικές ουσίες που απελευθερώνουν ιόντα υδρογόνου κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση έχουν δώσει τη μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη εκτός από την αύξηση της αγωγιμότητας είναι επίσης απαραίτητο για την φωτοαποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Όταν η φωτοηλεκτροχημική διεργασία, πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον, οι μεγάλες συγκεντρώσεις OH^- εξασφαλίζουν τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων οπών και τον επιτυχή διαχωρισμό τους από τα ηλεκτρόνια.

Κυριότερες κατηγορίες αυτών των «θυσιαζόμενων» ενώσεων είναι οι αλκοόλες, τα σάκχαρα, οι πολυόλες και από τη δική μας μελέτη προκύπτει ότι συγκεκριμένα αιθανόλη και γλυκερόλη είναι οι πιο αποδοτικοί οργανικοί «ρύποι».

Abstract

In the present study a detailed investigation has been carried out in an attempt to obtain photoelectrochemical hydrogen and electricity production by using hybrid organic- inorganic structures. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical (PEC) cell is an attractive project with double environmental benefit: waste material can be consumed and solar radiation can be converted into useful forms of energy, such as electricity and hydrogen.

The main components of a PEC cell are: (a) the anode electrode, which carries the photocatalyst and thus it is usually named "photoanode". When the photocatalyst is an n-type semiconductor, the photoanode produces electrons, i.e. it is the negative electrode. Oxidation reactions take place at the photoanode, (b) the cathode electrode, which carries the electrocatalyst, i.e. a material which facilitates transfer of electrons from the cathode to the liquid phase. Reductive interactions take place at the cathode, for example reduction of hydrogen ions to molecular hydrogen, (c) the electrolyte, which is added in order to increase conductivity and define the pH.

Photons are absorbed by the photoanode, generating electron-hole pairs. Holes oxidize the photodegradable substance, liberating hydrogen ions which diffuse in the liquid phase. Electrons are channeled through an external circuit towards the cathode, where they reduce hydrogen ions producing hydrogen molecules. This production of hydrogen is accompanied by flow of electrons, i.e. an electric current, in the external circuit. Hydrogen is detected in the absence of oxygen, otherwise in its presence, hydrogen is retained regenerating water.

Nanocrystalline titania is the most successful photocatalyst for heterogeneous photocatalytic degradation of organic wastes. Even though, TiO_2 is a capable catalyst with suitable energy band gap, it is burdened with the disadvantage of the absorption by only UVA light. Thus in the present study there have been efforts for its photo-activation through smaller energy band gap semiconductors that absorb in the visible part of solar spectrum, for example, CdS.

CdS acts as titania sensitizer in the visible and at the same time prevents electron-hole recombination, since electrons are transferred to a separate nanoparticle.

The quality and efficiency of the cathode plays an equally important role as the performance of the anode. The cell can operate even with a single metal wire being used

as cathode. Nevertheless the performance is much higher when the cathode has a large active surface, a fact that is reflected on the fill factor of the cell.

The optimal performance of the photo-electrochemical cell has been achieved using Carbon Cloth electrode, loaded with nanoparticles Pt (0.5mg Pt/cm²).

The photoelectrochemical process, in the presence of a photocatalyst, requires the creation of charge carriers, more specifically ions, the concentration of which affects the ionic conductivity.

For the release of the molecular hydrogen, the production of hydrogen ions is first necessary through the oxidation reaction. Thus chemical substances that release hydrogen ions during the photo-catalytic oxidation have yielded the greatest hydrogen and electricity production. In the presence of high OH⁻ concentration, efficient hole scavenging and production of hydroxyl radicals is ensured. This is particularly important when an organic sacrificial agent is added, which is expected to be photodegraded during PEC cell operation.

Major categories of these sacrificial agents are alcohols, sugars and polyols and our research shows that specifically ethanol and glycerol are the most efficient organic “wastes”.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|---|---------|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | - 1 - |
| 1. Το Ενεργειακό Πρόβλημα | - 1 - |
| 2. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας..... | - 1 - |
| 3. Η Ηλιακή Ενέργεια..... | - 3 - |
| 4. Παραγωγή Υδρογόνου | - 5 - |
| 5. Φωτοηλεκτροκαταλυτικά – Φωτοκαταλυτικά Συστήματα | - 7 - |
| 6. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής..... | - 10 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ - ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ..... | - 13 - |
| Εισαγωγή | - 13 - |
| 1.1 Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας | - 14 - |
| 1.2 Ιδιότητες Ημιαγωγών | - 18 - |
| 1.3 Επαφή ημιαγωγών με άλλη φάση | - 26 - |
| 1.4 Ιδιότητες αποδοτικών ημιαγωγών..... | - 29 - |
| 1.5 Παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.. | - 32 - |
| 1.6 Μέθοδοι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας..... | - 38 - |
| 1.7 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ..... | - 47 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ..... | - 71 - |
| 2.1. Υλικά για Ηλεκτρόδια | - 71 - |
| 2.2 Φωτο-άνοδος | - 72 - |
| 2.3 Κάθοδος..... | - 77 - |
| 2.4 Ηλεκτρολύτης | - 79 - |
| 2.5 Μembrάνη αγωγής ιόντων | - 80 - |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 82 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ | - 87 - |
| 3.1 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Φωτοκαταλυτών | - 87 - |
| 3.2 Φωτεινή Πηγή Ακτινοβολίας..... | - 101 - |

| | |
|--|----------------|
| 3.3 Μέτρηση έντασης ακτινοβολίας..... | - 103 - |
| 3.4 Περιγραφή φωτοαντιδραστήρων | - 104 - |
| 3.5 Όργανα Πειραματικών Μετρήσεων..... | - 107 - |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 110 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ | - 113 - |
| 4.1. Μέθοδοι Παρασκευής Υμενίων TiO_2 | - 113 - |
| 4.2 Παρασκευή Ηλεκτροδίων Καθόδου | - 122 - |
| 4.3 Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών..... | - 124 - |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 142 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟ(ΗΛΕΚΤΡΟ)ΚΑΤΑΛΥΣΗ..... | - 145 - |
| 5.1 Μελέτη της επίδρασης του πάχους υμενίων TiO_2 | - 146 - |
| 5.2 Μελέτη της επίδρασης του πάχους υμενίων ZnO | - 152 - |
| 5.3 Μελέτη της επίδρασης του είδους του ηλεκτροκαταλύτη..... | - 157 - |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ..... | - 162 - |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 162 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟ(ΗΛΕΚΤΡΟ)ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ..... | - 165 - |
| 6.1. Επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη | - 165 - |
| 6.2 Μελέτη της επίδρασης των φωτοαποικοδομούμενων ουσιών..... | - 170 - |
| 6.3 Μελέτη των προϊόντων της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης | - 197 - |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ..... | - 202 - |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 203 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ TiO_2 | - 207 - |
| 7.1 Συνδυασμός ημιαγωγών..... | - 207 - |
| 7.2 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS/TiO_2 | - 208 - |
| 7.3 Σύστημα CdS/TiO_2-Pt | - 210 - |

| | | |
|---|---|----------------|
| 7.4 | Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS-ZnS και CdS-ZnS/TiO ₂ | - 220 - |
| 7.5 | Εναπόθεση Μετάλλων σε TiO ₂ | - 233 - |
| 7.6 | Το ζήτημα της φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού..... | - 237 - |
| | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | - 237 - |
| | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | - 238 - |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ | | |
| | ΕΡΕΥΝΑ..... | - 241 - |
| 8.1 | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | - 241 - |
| 8.2 | Προτάσεις για μελλοντική έρευνα | - 243 - |

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|---|--------|
| Σχήμα 1: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου σε..... | - 1 - |
| Σχήμα 2: Διαθέσιμες ποσότητες ΑΠΕ και παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, σε TW [2] | - 3 - |
| Σχήμα 3: Φασματική κατανομή του μήκους κύματος συναρτήσει του μήκους κύματος και της ενέργειας των φωτονίων[4] | - 4 - |
| Σχήμα 4: Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής H ₂ | - 7 - |
| Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης και | - 8 - |
| φωτοκαταλυτικής δράσης ενός ημιαγωγού..... | - 8 - |
| Σχήμα 1.1: Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα [4] | - 15 - |
| Σχήμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski [5]..... | - 16 - |
| Σχήμα 1.3: Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών [9]..... | - 19 - |
| Σχήμα 1.4: Ενεργειακές Ζώνες (Α) Μονωτή, (Β) Ημιαγωγού, (Γ) Αγωγού..... | - 20 - |
| Σχήμα 1.5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi σε (Α) Ενδογενή ημιαγωγό,..... | - 22 - |
| (Β) Εξωγενή ημιαγωγό και (Γ) Σε εξωγενή p τύπου ημιαγωγό..... | - 22 - |
| Σχήμα 1.6: Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και επίπεδο | - 22 - |
| Fermi σε σχέση με τη θερμοκρασία | - 22 - |
| Σχήμα 1.7: Ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα ημιαγωγού [1] | - 23 - |
| Σχήμα 1.8: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού [5]..... | - 25 - |
| Σχήμα 1.9: Σχηματικό διάγραμμα επαφής ημιαγωγού (Φ _{sc}) και μετάλλου | - 27 - |
| (Φ _M) και φράγμα Schottky [5] | - 27 - |
| Σχήμα 1.10: Σχηματισμός στοιβάδας φορτίου και κλίση των ζωνών με την επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη [5] | - 28 - |
| Σχήμα 1.11: Ενεργειακές καταστάσεις ημιαγωγών σε επαφή με ηλεκτρολύτες με pH=1 [13] | - 30 - |
| Σχήμα 1.12: Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood [18]..... | - 34 - |
| Σχήμα 1.13: Διάγραμμα λογαριθμικού ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει | - 36 - |
| του αντίστροφου της θερμοκρασίας [18] | - 36 - |
| Σχήμα 1.14: Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της | - 37 - |
| μάζας του φωτοκαταλύτη [18] | - 37 - |
| Σχήμα 1.15: Διαγράμματα ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει (α) της έντασης, (β) του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας[18]..... | - 38 - |
| Σχήμα 1.16: (α)Απεικόνιση επαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού σε φωτοκαταλυτική διεργασία και (β) Μέταλλο ως ηλεκτρόδιο καθόδου σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία..... | - 39 - |
| Σχήμα 1.17: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε (α) φωτοκαταλυτική διεργασία και (β) σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία [49]..... | - 41 - |
| Σχήμα 1.18: Σύνθεση διαφορετικών μορίων ημιαγωγών [50] | - 42 - |
| Σχήμα 1.19: Ενεργειακές θέσεις στο σύστημα TiO ₂ /CdS [51]..... | - 43 - |
| Σχήμα 1.20: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού διέγερσης ενός..... | - 45 - |
| φωτοευαίσθητοποιημένου ημιαγωγού από το ορατό φως | - 45 - |
| Σχήμα 1.21: (α) Σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού χάσματος του TiO ₂ χωρίς καμία πρόσμιξη, (β) οι νέες επιφανειακές στάθμες που σχηματίζονται..... | - 47 - |
| μετά τον εμπλουτισμό και (γ) η μείωση του ενεργειακού χάσματος [78] | - 47 - |
| Σχήμα 1.22: Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού..... | - 48 - |
| Σχήμα 1.23: Σχηματική παράσταση μεταβολής πυκνότητας | - 49 - |
| φορτίου στη διεπιφάνεια..... | - 49 - |

| | |
|---|---------|
| Σχήμα 1.24: Σχηματική αναπαράσταση της διπλοστοιβάδας Helmholtz και γραφική παράσταση της πτώσης του δυναμικού (φ) κατά μήκος της διπλοστοιβάδας. | - 51 - |
| Σχήμα 1.25: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και αντίστοιχη μεταβολή δυναμικού με την απόσταση στα τρία πρότυπα..... | - 54 - |
| Σχήμα 1.26: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος τριών ηλεκτροδίων για μέτρηση της υπέρτασης μεμονωμένου ημιστοιχείου (WE) [79] | - 62 - |
| Σχήμα 1.27: Κατανομή δυναμικού στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη [84]... | - 63 - |
| Σχήμα 1.28: Ενεργειακό διάγραμμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη σε κατάσταση ισορροπίας (α) και κατά την επιβολή αρνητικού (β) και θετικού (γ) δυναμικού..... | - 64 - |
| Σχήμα 1.29: Χαρακτηριστικό διάγραμμα I-V ενός ηλεκτροχημικού κελιού..... σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολίας (α) και τα χαρακτηριστικά του μεγέθη (β) [14]..... | - 65 - |
| Σχήμα 1.30: Γραφική παράσταση απεικόνισης του FF [49] | - 67 - |
| Σχήμα 2.1: Κρυσταλλικές δομές TiO_2 (μεγάλες σφαίρες είναι τα ανιόντα οξυγόνου και μικρές τα κατιόντα Ti)..... | - 73 - |
| Σχήμα 2.2: Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής TiO_2 [6] | - 73 - |
| Σχήμα 2.3: Ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικού κελιού [65]..... | - 78 - |
| Σχήμα 2.4: Φωτοηλεκτροχημικά κελιά με (A) Μembrάνη Αγωγής Κατιόντων (ή πρωτονίων, Cation/Proton Exchange Membrane, CEM/PEM), (B) Μembrάνη Αγωγής Ανιόντων (Alkaline Exchange Membrane, AEM) και (C) Μembrάνη με αμφοτερικά χαρακτηριστικά (Bipolar Membrane, BPM) [83] | - 80 - |
| Σχήμα 2.5: Χημική δομή του Nafion® [73]..... | - 81 - |
| Σχήμα 3.1: Μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από υλικό πάχους db | - 87 - |
| Σχήμα 3.2: Σχηματική Απεικόνιση της διάταξης του φασματοφωτόμετρου ορατού – υπεριώδους [2]..... | - 89 - |
| Σχήμα 3.3: Φάσματα απορρόφησης για υμένα TiO_2/CdS , διαφανή (s-g) και μη διαφανή (P25)..... | - 90 - |
| Σχήμα 3.4: Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM)[8] | - 91 - |
| Σχήμα 3.5: Είδωλο AFM, από υμένο $\text{TiO}_2(\text{P25})$ | - 91 - |
| Σχήμα 3.6: Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο [1] | - 93 - |
| Σχήμα 3.7: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X για $\text{TiO}_2(\text{s-g})$ | - 94 - |
| Σχήμα 3.8: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)-είδωλο TiO_2 | - 95 - |
| Σχήμα 3.9: Εικόνες TEM για $\text{TiO}_2(\text{s-g})$ | - 96 - |
| Σχήμα 3.10: Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας ακτίνων X [17] | - 97 - |
| Σχήμα 3.11: Φασματοφωτόμετρο υπερέυθρου FTIR από την Perkin-Elmer (RX1) | - 100 - |
| Σχήμα 3.12: Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης γωνίας επαφής [2] | - 100 - |
| Σχήμα 3.13: Απεικόνιση της γωνίας επαφής μεταξύ μίας σταγόνας και μίας στερεής επιφάνειας [19]..... | - 101 - |
| Σχήμα 3.14: Φασματική κατανομή λάμπας Xe <u>Ένθετο:</u> Φασματική κατανομή ηλιακού φωτός [20]..... | - 102 - |
| Σχήμα 3.15: Φάσμα εκπομπής λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας..... | - 103 - |
| Σχήμα 3.16: Σχηματική απεικόνιση του Radiant Power/Energy Meter | - 103 - |
| Σχήμα 3.17: Σχηματική απεικόνιση λάμπας black light και αντιδραστήρα τριών ηλεκτροδίων..... | - 105 - |

| | |
|--|---------|
| Σχήμα 3.18: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα δύο θαλάμων και φωτοβολήση με χρήση λαμπτήρων black light..... | - 106 - |
| Σχήμα 3.19: Μορφή απλού κυλινδρικού φωτοαντιδραστήρα | - 106 - |
| Σχήμα 3.20: Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα κατασκευασμένη από Plexy Glass..... | - 107 - |
| Σχήμα 3.21: Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα με το ηλεκτρόδιο της καθόδου να βρίσκεται σε επαφή με μεμβράνη τύπου Nafion | - 107 - |
| Σχήμα 3.22: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας αέριου | - 108 - |
| χρωματογράφου με ανιχνευτή TCD..... | - 108 - |
| Σχήμα 3.23: Λειτουργία Χρωματογράφου κατά | - 109 - |
| τη διάρκεια δειγματοληψίας (LOAD) | - 109 - |
| Σχήμα 3.24: Λειτουργία Χρωματογράφου κατά | - 109 - |
| τη διάρκεια αποτύπωσης χρωματογραφήματος (INJECT) | - 109 - |
| Σχήμα 4.1: Συντακτική δομή Ισοπροποξειδίου του τιτανίου..... | - 114 - |
| Σχήμα 4.2: Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης στο μόριο αλκοξειδίου [20]. | - 115 - |
| Σχήμα 4.3: Συντακτική δομή του Triton X-100 [17,18]..... | - 116 - |
| Σχήμα 4.4: Οργάνωση των τασιενεργών μορίων Triton X-100 γύρω από σχηματιζόμενα μόρια TiO ₂ , μέσα σε διάλυμα..... | - 116 - |
| Σχήμα 4.5: Διαδικασία εναπόθεσης υμενίου σε FTO | - 117 - |
| Σχήμα 4.6: Ηλεκτρόδιο TiO ₂ με εμπορική Degussa P25 σε FTO [16] | - 119 - |
| Σχήμα 4.7: Φάσματα απορρόφησης υμενίων TiO ₂ παρασκευασμένα με τη μέθοδο sol-gel για (A) 3 στρώσεις υλικού, (B) 6 στρώσεις υλικού και (Γ) 9 στρώσεις υλικού..... | - 125 - |
| Σχήμα 4.8: Ανάκλαση και διαπερατότητα ακτινοβολίας μέσω ενός υμενίου[31]..... | - 126 - |
| Σχήμα 4.9: Κροσσοί συμβολής σε φάσματα απορρόφησης υμενίων TiO ₂ , παρασκευασμένα με τη μέθοδο sol-gel με πάχος 0.44μm(x3) και 1.02μm(x9) | - 128 - |
| Σχήμα 4.10: (1)Φάσμα απορρόφησης υμενίου TiO _{2(s-g)} (παρασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel) και (2)φάσμα εκπομπής λάμπας Black Light..... | - 129 - |
| Σχήμα 4.11: Φάσματα απορρόφησης σύνθετων ημιαγωγών (A) TiO _{2(s-g)} (x3)/CdS, (B) TiO _{2(s-g)} (x6)/CdS και (C) TiO _{2(s-g)} (x6)/ZnS | - 130 - |
| Σχήμα 4.12: Φάσματα απορρόφησης σύνθετων ημιαγωγών CdS-ZnS σε TiO _{2(P25)} σε διάφορες συγκεντρώσεις: (1) 100% Zn, (2) 75% Zn-25% Cd, | - 131 - |
| (3) 50% Zn-50%Cd, (4) 25% Zn-75% Cd και (5) 100% Cd..... | - 131 - |
| Σχήμα 4.13: Διάγραμμα XRD για (A) TiO _{2(sol-gel)} & (B) TiO _{2(P25)} | - 132 - |
| Σχήμα 4.14: Είδωλο AFM από υμένιο TiO _{2-bl} σε FTO [28]..... | - 133 - |
| Σχήμα 4.15: Είδωλο AFM από υμένιο TiO _{2(P25)} [34] | - 134 - |
| Σχήμα 4.16: Είδωλο AFM για (A) υμένιο TiO _{2-R} και (B) TiO _{2(s-g)} [28] | - 134 - |
| Σχήμα 4.17: Είδωλο TEM για υμένιο με (A) TiO _{2-R} και (B) TiO _{2(s-g)} | - 135 - |
| Σχήμα 4.18: Είδωλο TEM για υμένιο με TiO _{2-R} και στην κορυφή TiO _{2(s-g)} | - 135 - |
| Σχήμα 4.19: Είδωλο SEM υμενίου TiO _{2(P25)} (κάτοψη)[35] | - 136 - |
| Σχήμα 4.20: Είδωλο SEM υμενίου με 2 στρώσεις TiO _{2(s-g)} και | - 136 - |
| στην κορυφή TiO _{2(P25)} (Πλάγια όψη) [35]..... | - 136 - |
| Σχήμα 4.21: Είδωλο SEM υμενίου με 2 στρώσεις TiO _{2(s-g)} | - 137 - |
| Σχήμα 4.22: Είδωλο SEM υμενίου TiO _{2(P25)} /CdS (A) πλάγια όψη και (B) Κάτοψη [36]..... | - 137 - |
| Σχήμα 4.23: Ανάλυση με EDX της μεταβολής της συγκέντρωσης των Ti, Cd και S, ως συνάρτηση του βάθους του υμενίου [36] | - 138 - |
| Σχήμα 4.24: Δομή υμενίου ZnO με μικροσκοπία SEM | - 139 - |
| (Χρόνος παρασκευής: 30min, Επιβολή Δυναμικού: -0.8V)..... | - 139 - |
| Σχήμα 4.25: Είδωλα SEM υμενίων ZnO που παρασκευάστηκαν με επιβολή δυναμικού (-1V) για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης. | - 140 - |

| | |
|---|---------|
| Σχήμα 4.26: Είδωλα SEM υμενίων που παρασκευάστηκαν με επιβολή διαφορετικού δυναμικού και σταθερό χρόνο εναπόθεσης 30min | - 140 - |
| Σχήμα 4.27: Είδωλο SEM για υμένιο PPy παρασκευασμένο σε χρόνο εναπόθεσης 20min .- | 142 - |
| Σχήμα 5.1: Μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού για υμένια με πάχος (1) 500nm (2) 2μm (3) 8μm και (4) 6μm [5] | - 147 - |
| Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος προκύπτει από τη διαίρεση της τιμής του ρεύματος με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (12cm ²). | - 147 - |
| Σχήμα 5.2. Επίδραση UV ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος σε υμένιο TiO ₂ n-τύπου σε υπόστρωμα τιτανίου [16] | - 149 - |
| Σχήμα 5.3: Διαγράμματα I-V για ηλεκτρόδια (1) 500nm, (2) 800nm (3) 2.0μm, | - 151 - |
| (4) 1.2μm, (5) 6.0μm | - 151 - |
| Σχήμα 5.4: Διαγράμματα Δυναμικού-Ρεύματος υμενίου ZnO πάχους 2.3μm (1) στο σκοτάδι, (2) με ακτινοβολία και (3) με ακτινοβολία και προσθήκη αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη..... | - 153 - |
| Σχήμα 5.5: Διαγράμματα Δυναμικού-Ρεύματος υμενίου ZnO (1)πάχους 2.3μm και (2) πάχους 4μm | - 154 - |
| Σχήμα 5.6: Διαγράμματα I-V για υμένια ZnO πάχους (A) 500nm, (B) 2.3μm και (Γ) 4μm σε ηλεκτρολύτη ανόδου (0.5M) NaOH..... | - 155 - |
| Σχήμα 5.7: Διαγράμματα I-V για υμένια ZnO πάχους (A) 500nm, (B) 2.3μm και (Γ) 4μm σε ηλεκτρολύτη ανόδου (0.5M) NaOH με προσθήκη 20%κ.ο. Αιθανόλης..... | - 156 - |
| Σχήμα 5.8: Διάγραμμα J-V για διαφορετικά είδη ηλεκτροκαταλυτών | - 157 - |
| Σχήμα 5.9: Διαγράμματα JV για διαφορετικά ηλεκτρόδια καθόδου (A) Ag/TiO ₂ /FTO, (B) Pt/Φύλλο Pt, (Γ) Pt/CC και (Δ) Διάγραμμα JV vs. V που αντιστοιχεί στις τιμές των (A)-Καμπύλη 1, (B)-Καμπύλη 2 και (Γ)-Καμπύλη 3 [13] | - 160 - |
| Σχήμα 5.10: Διάγραμμα I-V για ηλεκτρόδια καθόδου (■) PPy/CC και (▲) Pt/CC..... | - 161 - |
| Σχήμα 6.1: Μεταβολή των άκρων του ενεργειακού χάσματος του TiO ₂ | - 166 - |
| συναρτήσει του pH [5] | - 166 - |
| Σχήμα 6.2: Μετρήσεις I-V vs. Ag/AgCl για ηλεκτρολύτες (■) (1M) NaOH, (□) (1M) Na ₂ SO ₄ , (▲) (1M) Na ₂ SO ₃ , (○) (1M) KOH, (●) (1M) LiOH, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης..... | - 167 - |
| Σχήμα 6.3: Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του NaOH (1) (0.1M) NaOH pH=12.24, (2) (0.2M) NaOH pH=12.44, (3) (0.5M) NaOH pH=12.58και (4) (1.0M) NaOH pH=12.8. (<u>Ενθετο:</u> Μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη)..... | - 168 - |
| Σχήμα 6.4: Διαγράμματα J-V για διαφορετικούς ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου. (1) Dark Current, (2) (1.0M) NaOH (No EtOH) vs. (1.0M) H ₂ SO ₄ , (3) (0.5M) NaOH/20%v. EtOH vs. 0.1M H ₂ SO ₄ , (4) (1.0M) NaOH/20%v. EtOH vs. (0.5M) H ₂ SO ₄ , (5) (1.0M) NaOH/20%v. EtOH vs. (1.0M) H ₂ SO ₄ | - 170 - |
| Σχήμα 6.5: Διαγράμματα μελέτης της επίδρασης του είδους της αλκοόλης..... | - 172 - |
| σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων..... | - 172 - |
| Σχήμα 6.6: Ενεργειακές θέσεις διάφορων αλκοολών και νερού [36,38]..... | - 172 - |
| Σχήμα 6.7: Μετρήσεις I-V σε σύστημα 2 ηλεκτροδίων με την προσθήκη αλκοολών στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1.0M) NaOH. Ο ηλεκτρολύτης καθόδου περιέχει (1.0M) H ₂ SO ₄ - | - 173 - |
| Σχήμα 6.8: Διαγράμματα J-V vs. Ag/AgCl, όπου οι καμπύλες 1-6 αντιστοιχούν σε (1) 0.0, (2) 0.1, (3) 1.0, (4) 5.0, (5) 10.0 και (6) 20.0 % κ.ο συγκέντρωση Αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες (a) και (b) αντιστοιχούν σε μετρήσεις στο σκοτάδι (a) απουσία αιθανόλης και (b) παρουσία 20%κ.ο. αιθανόλης. | - 174 - |
| Σχήμα 6.9: Μεταβολή στην πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J _{sc}), στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (V _{oc}) και στον παράγοντα πλήρωσης (FF) συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης..... | - 176 - |

| | |
|--|---------|
| Σχήμα 6.10: Καμπύλες (1) Πυκνότητας Ρεύματος (J_{sc}) και (2) Πυκνότητας Ισχύος (JxV), συναρτήσει του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε σύστημα δύο θαλάμων, με ηλεκτρολύτες (1.0M) NaOH, απουσία αιθανόλης | - 177 - |
| Σχήμα 6.11: Καμπύλες (1) Πυκνότητας Ρεύματος (J_{sc}) και (2) Πυκνότητας Ισχύος (JxV), συναρτήσει του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε σύστημα δύο θαλάμων, με ηλεκτρολύτες (1.0M) NaOH, παρουσία 20%κ.ο αιθανόλης | - 178 - |
| Σχήμα 6.12: Τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, συναρτήσει της % συγκέντρωσης EtOH στον ηλεκτρολύτη..... | - 180 - |
| ανόδου (1.0M) NaOH | - 180 - |
| Σχήμα 6.13: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου, απουσία οργανικού ρύπου στον ηλεκτρολύτη ανόδου | - 181 - |
| Σχήμα 6.14: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου, παρουσία 20% κ.ο EtOH στον ηλεκτρολύτη ανόδου | - 182 - |
| Σχήμα 6.15: Διαγράμματα J-V σε σύστημα 2 θαλάμων, όπου ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (1.0M) NaOH/20%v. EtOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1.0M) H ₂ SO ₄ | - 183 - |
| Σχήμα 6.16: Διαγράμματα J-V σε σύστημα 2 θαλάμων σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους, όπου ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (0.5M) NaOH/20%v. EtOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (0.5M) NaOH..... | - 184 - |
| Σχήμα 6.17: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης..... | - 185 - |
| Σχήμα 6.18: Χημικές Δομές πολυολών και σακχάρων που χρησιμοποιήθηκαν | - 186 - |
| Σχήμα 6.19: Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός κυψελίδας 3 ηλεκτροδίων με χρήση θυσιαστήριων ενώσεων πολυόλες και σάκχαρα (* οι συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε 9.5gr/L)..... | - 186 - |
| Σχήμα 6.20: Μεταβολή V_{oc} και J_{sc} συναρτήσει της % κ.ο. συγκέντρωση της γλυκερόλης στο κελί της ανόδου [31]..... | - 188 - |
| Σχήμα 6.21: Διαγράμματα JV για σύστημα (1) απουσία Γλυκερόλης και (2) παρουσία 0.65M Γλυκερόλης. Η Καμπύλη (1) έχει πολλαπλασιαστεί x10 για λόγους σύγκρισης με την Καμπύλη (2) [32] | - 189 - |
| Σχήμα 6.22: Μετρήσεις J-V σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτη (1.0M) NaOH, και φύλλο Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε (A) TiO ₂ ή (B) Pt/CC. Οι Καμπύλες στο Σχήμα (A) αντιστοιχούν σε μετρήσει (1)στο σκοτάδι, (2) απουσία οργανικού ρύπου και (3) παρουσία 0.65M Γλυκερόλης..... | - 190 - |
| Σχήμα 6.23: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης συναρτήσεις της συγκέντρωσης της γλυκερόλης στο κελί της ανόδου | - 191 - |
| Σχήμα 6.24: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης συναρτήσεις της συγκέντρωσης της ξυλιτόλης στο κελί της ανόδου | - 192 - |
| Σχήμα 6.26: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης (▲)της Γλυκερόλης, (●) της Ξυλιτόλης και (■) της Σορβιτόλης. <u>Ένθετο:</u> Η αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος..... | - 194 - |
| Σχήμα 6.27: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, σε σύστημα 2 ηλεκτροδίων..... | - 195 - |
| Σχήμα 6.28: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων..... | - 196 - |
| Σχήμα 6.29: Διάγραμμα παραγωγής μοριακού υδρογόνου (1) και ηλεκτρικής ενέργειας (2), συναρτήσει του χρόνου, σε ΦΗΧ κυψελίδα που περιέχει στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1M) NaOH/50%v. EtOH και στον ηλεκτρολύτη καθόδου (1M) H ₂ SO ₄ [40]..... | - 198 - |

| | |
|--|---------|
| Σχήμα 6.30: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου που περιέχει (1M) NaOH/20%v. EtOH. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε: (1) συνεχή ροή αέρα στο διάλυμα, (2) εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα το διάλυμα και (3) σε συνεχή ροή αργού. Για λόγους σύγκρισης οι μετρήσεις διορθώθηκαν με την αρχική τιμή του ρεύματος ($I_0, t=0$) [42] | - 199 - |
| Σχήμα 6.31: Φάσμα απορρόφησης του ηλεκτρολύτη (1M) NaOH/50%v. EtOH μετά από 20h φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας | - 200 - |
| Σχήμα 6.32: Πιθανή πορεία αντιδράσεων κατά την φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης [21] | - 201 - |
| Σχήμα 7.1: Θέσεις ζωνών στο σύστημα ημιαγωγών CdS/TiO ₂ [9] | - 208 - |
| Σχήμα 7.2: Διάγραμμα φάσματος απορρόφησης και παραγωγής ρεύματος, συναρτήσει του μήκους κύματος με τη χρήση φίλτρων περιθλάσεως | - 209 - |
| Σχήμα 7.3: Σχηματική απεικόνιση των μετρήσεων τάσης-πυκνότητας ρεύματος για διάφορους ηλεκτρολύτες και διάφορες προς οξειδωση ουσίες | - 210 - |
| Σχήμα 7.4: Ηλεκτρόδιο CdS/TiO ₂ -Pt | - 211 - |
| Σχήμα 7.5: Ρυθμός παραγωγής H ₂ συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά μήκη κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας. (A:400nm, B:420nm, Γ:440nm, Δ:450nm, E:470nm, ΣΤ:500nm)..... | - 213 - |
| Σχήμα 7.6: Διάγραμμα ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με τη χρήση φίλτρων περιθλάσεως (max value/ένταση ακτινοβολίας) και φάσματος απορρόφησης, συναρτήσει του μήκους κύματος..... | - 213 - |
| Σχήμα 7.7: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με χρήση διάφορων ηλεκτρολυτών (1) χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, (2) (0.1M) Na ₂ SO ₃ , (3) (0.1M) NaOH, (4) (0.2M) NaOH, (5) (0.5M) NaOH. Το διάλυμα σε όλες τις περιπτώσεις περιείχε 20%κ.ο. αιθανόλη | - 214 - |
| Σχήμα 7.8: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με προσθήκη στο διάλυμα (0.2M) H ₂ SO ₄ - | - 215 - |
| Σχήμα 7.9: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει της συγκέντρωσης | - 216 - |
| της αιθανόλης σε ηλεκτρολύτη (0.2M) NaOH. (1) 0%v. EtOH, (2) 10%v. EtOH, | - 216 - |
| (3) 20%v. EtOH, (4) 50% EtOH..... | - 216 - |
| Σχήμα 7.10: Φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη CdS/TiO ₂ (1)μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (2, ●) Κβαντική απόδοση του παραγόμενου μοριακού..... | - 217 - |
| υδρογόνου (3, ■)..... | - 217 - |
| Σχήμα 7.11: Ρυθμός παραγωγής μοριακού υδρογόνου παρουσία αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις και διέγερση με μονοχρωματική ακτινοβολία 470nm..... | - 219 - |
| Σχήμα 7.12: Ρυθμός παραγωγής μοριακού υδρογόνου για διαφορετικούς κύκλους εναπόθεσης CdS στο TiO ₂ . (0, 2, 5, 10 κύκλοι) σε διάλυμα που περιέχει (0.2M) NaOH/20%v. EtOH | - 219 - |
| Σχήμα 7.13: Σχηματική απεικόνιση φωτοαντιδραστήρα | - 220 - |
| Σχήμα 7.14: Φάσμα απορρόφησης για σύνθετους ημιαγωγούς (1) 100% ZnS/TiO ₂ , (2) (75%ZnS-25% CdS)/TiO ₂ , (3) (50%ZnS-50%CdS)/TiO ₂ , (4) (25%ZnS-75%CdS)/TiO ₂ , (5)100% CdS. Όλα τα φάσματα έχουν καταγραφεί με ηλεκτρόδιο TiO ₂ ως αναφορά.- | - 221 - |
| Σχήμα 7.15: Καμπύλες I-V με ακτινοβόληση με λάμπα Xe και ηλεκτρόδιο ανόδου: (1) TiO ₂ , (2) CdS/TiO ₂ και (3) (75% CdS-25% ZnS)/TiO ₂ . Ένθετο: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης με την συγκέντρωση του CdS (0 ηλεκτρολύτης ανόδου περιέχει (0.5M) NaOH/10%v.EtOH)..... | - 222 - |
| Σχήμα 7.16: Καμπύλες I-V με ακτινοβόληση με Black Light και ηλεκτρόδιο ανόδου: (1) TiO ₂ , (2) CdS/TiO ₂ και (3) (75% CdS-25% ZnS)/TiO ₂ . Ένθετο: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης με την συγκέντρωση του CdS (0 ηλεκτρολύτης ανόδου περιέχει (0.5M) NaOH/10%v.EtOH)..... | - 222 - |
| Σχήμα 7.17: Σύγκριση της απόκρισης του φωτορεύματος (1) και του φάσματος απορρόφησης (2) σε κυψελίδα όπου η φωτοάνοδος αποτελείται από..... | - 224 - |

| | |
|---|---------|
| (75% CdS-25% ZnS)/TiO ₂ | - 224 - |
| Σχήμα 7.18: εξέλιξη της παραγωγής ρεύματος υπό φωτοβολήση με ορατή ακτινοβολία για 20 ώρες. Οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου σε όλες τις περιπτώσεις ήταν (0.5M) NaOH. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε ηλεκτρόδια ανόδου: (1) TiO ₂ , παρουσία 5%v. EtOH στον ηλεκτρολύτη ανόδου, (2) (ZnS25%-CdS75%)/TiO ₂ , απουσία EtOH, (3) (ZnS25%-CdS75%)/TiO ₂ , παρουσία 5%v. EtOH..... | - 225 - |
| Σχήμα 7.19: Καμπύλες J-V για διαφορετική ένταση ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε (1) 10mW/cm ² , (2) 20mW/cm ² , (3) 50mW/cm ² , (4) 75mW/cm ² και (5) 100mW/cm ² | - 226 - |
| Σχήμα 7.20: Καμπύλες J-V, σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων για τη μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε: (1) 0%v. EtOH, (2) 0.1%v. EtOH, (3) 1%v. EtOH και (4) 5%v. EtOH..... | - 227 - |
| Σχήμα 7.21: Θέσεις ενεργειακών ζωνών ημιαγωγών σε αλκαλικό περιβάλλον..... | - 228 - |
| Σχήμα 7.22: Φάσματα απορρόφησης για ηλεκτρόδια που αντιστοιχούν : (1) Αγώγιμο γυαλί FTO, 2) TiO ₂ /FTO, (3) ZnS-CdS/TiO ₂ /FTO, (4) CdSe/ZnS-CdS/TiO ₂ /FTO (5) ZnS/CdSe/ZnS-CdS/TiO ₂ /FTO και (6) CdSe/TiO ₂ /FTO..... | - 229 - |
| Σχήμα 7.23: Διαγράμματα J-V σε φωτοστοιχείο καυσίμου που τα ηλεκτρόδια ανόδου αντιστοιχούν σε (1) TiO ₂ , (2) CdSe/TiO ₂ (3) (ZnS25%-CdS75%)/TiO ₂ (4) CdSe/(ZnS25%-CdS75%)/TiO ₂ και(5) ZnS /CdSe/(ZnS25%-CdS75%)/TiO ₂ | - 230 - |
| Σχήμα 7.24 : Καμπύλες I-V για φωτοανόδους που αντιστοιχούν σε: (1) 67% CdS-33% ZnS, (2) 100% CdS, (3) 25%CdS-75% ZnS και (4) 100% ZnS..... | - 232 - |
| Σχήμα 7.25: Μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει της περιεκτικότητας του ηλεκτροδίου ανόδου σε CdS | - 233 - |
| Σχήμα 7.26: Ενεργειακό διάγραμμα και οξειδοαναγωγικά δυναμικά [39,41,42]..... | - 234 - |
| Σχήμα 7.27: Διαγράμματα I-V σε κυψελίδα όπου τα ηλεκτρόδια ανόδου αποτελούνται (1) TiO ₂ , (2) Pt/TiO ₂ , (3) RuO ₂ /TiO ₂ και (4) NiO/TiO ₂ | - 235 - |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|---------|
| Πίνακας 1: Πρότυπα δυναμικά αναγωγής στους 25°C για υδατικά διαλύματα | - 57 - |
| Πίνακας 2: Τιμές δυναμικών των συνηθέστερων ηλεκτροδίων αναφοράς, Hg/Hg ₂ Cl ₂ και Ag/AgCl ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) [81]..... | - 58 - |
| Πίνακας 2.1: Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των κρυσταλλικών δομών ανατάση και ρουτηλίου [8] | - 74 - |
| Πίνακας 2.2: Μορφολογικά χαρακτηριστικά εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO ₂ | - 76 - |
| Πίνακας 2.3: Έργο εξόδου διάφορων στοιχείων του περιοδικού πίνακα..... | - 78 - |
| Πίνακας 4.1: Μέτρηση του πάχους των υμενίων συναρτήσει του δυναμικού και του χρόνου εναπόθεσης..... | - 141 - |
| Πίνακας 4.2: Μέτρηση του πάχους των υμενίων συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης..... | - 141 - |
| Πίνακας 5.1: Τιμές του πάχους διάφορων υμενίων TiO ₂ | - 147 - |
| Πίνακας 5.2: Τιμές του παράγοντα πλήρωσης για διαφορετικά είδη υμενίων [10]... - | 150 - |
| Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά φωτοηλεκτροχημικού συστήματος με διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων καθόδου | - 158 - |
| Πίνακας 6.1: Τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος και δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε συστήματα με χημική πόλωση, για διαφορετικά είδη ηλεκτρολυτών- | 169 - |
| Πίνακας 6.2: Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης (EtOH) στις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης..... | - 180 - |
| Πίνακας 6.3: Μετρήσεις J-V σε σύστημα δύο θαλάμων με μεμβράνη Nafion και προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόδου θυσιαστήριων ενώσεων από τις κατηγορίες πολυολών και σακχάρων (* οι συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε 9.5gr/L) | - 187 - |
| Πίνακας 6.4: Μετρήσεις J-V σε σύστημα δύο θαλάμων με μεμβράνη Nafion και προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόδου διάφορων αποβλήτων (1:λαμβάνεται από αραίωση διαλύματος αμμωνίας 25%) | - 197 - |
| Πίνακας 7.1: Μετρήσεις τάσης-πυκνότητας ρεύματος με ακτινοβόληση της κυψελίδας με ορατό φως και χρήση διάφορων ουσιών προς οξειδωση στο θάλαμο της ανόδου, ο οποίος περιέχει (1.0M) NaOH..... | - 209 - |
| Πίνακας 7.2: Μετρούμενη ένταση ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος του οποίου επιτρέπουν τη διέλευση φίλτρα περίθλασης..... | - 212 - |
| Πίνακας 7.3: Τιμές του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και κβαντική απόδοση για μονοχρωματική ακτινοβολία στα 470nm, συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει (0.2M) NaOH..... | - 218 - |
| Πίνακας 7.4: Τιμές Ρεύματος βραχυκυκλώματος και Δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε κυψελίδα δύο θαλάμων (όπου η άνοδος αποτελείται από (CdS-ZnS)/TiO ₂), συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CdS, υπό ακτινοβόληση σε ορατό και υπεριώδες φως..... | - 223 - |
| Πίνακας 7.5: Χαρακτηρισμός κυψελίδας για διαφορετική ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας..... | - 226 - |
| Πίνακας 7.6: Τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης με ροή O ₂ και Ag στο θάλαμο της ανόδου για 4 διαφορετικά είδη φωτοανόδων..... | - 236 - |

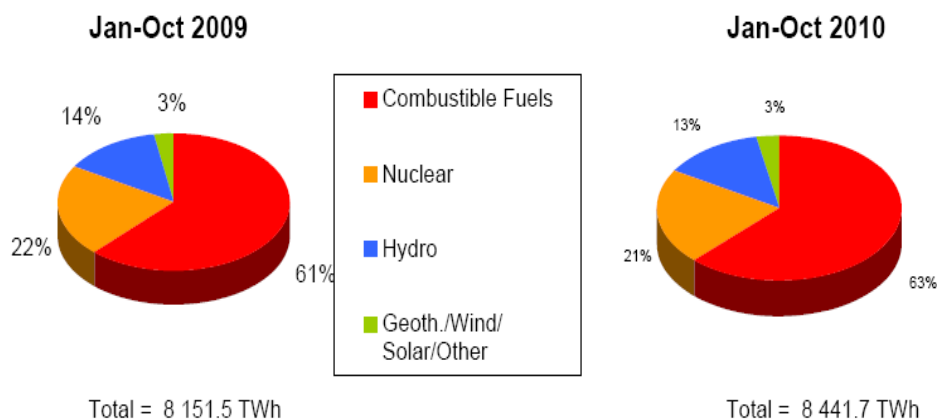
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Το Ενεργειακό Πρόβλημα

Η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την χρήση ενέργειας. Η μεγάλη και συνεχώς αυξανόμενη κατά κεφαλή κατανάλωση ενέργειας, καθώς και η αύξηση του πληθυσμού, έχουν σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με σημαντικά ποσοστά ρύπων που σε πολλές περιοχές του πλανήτη έχουν ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια.

Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, οι οποίες όμως τείνουν να εξαντληθούν στις επόμενες δεκαετίες.

Σύμφωνα με στατιστικές της Παγκόσμιας Εταιρείας Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) μέσα σε διάστημα ενός έτους (2009-10) παρατηρήθηκε αύξηση στην παραγωγή ενέργειας της τάξης του 3.6% με κυρίαρχες πηγές τα ορυκτά καύσιμα. [1]



Σχήμα 1: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου σε διάστημα ενός έτους [1]

Η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων κάνει επιτακτική την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικής οδού, δηλαδή με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

2. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), έχουν οριστεί οι ενεργειακές πηγές οι οποίες υπάρχουν εν αφθονία στο φυσικό μας περιβάλλον και προέρχονται έμμεσα και άμεσα

από την πηγή ενέργειας του ηλιακού συστήματος, δηλαδή τον Ήλιο. Αυτού του είδους μορφές ενέργειας, έχουν δύο βασικά χαρακτηριστικά. Είναι ανεξάντλητες και μπορούν να συμβάλουν στην μείωση της εξάρτησης από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους όπως επίσης είναι "καθαρές" μορφές ενέργειας χωρίς αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Τα κυριότερα είδη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας είναι τα εξής:

- Αιολική Ενέργεια: είναι η μορφή ενέργειας που παράγεται από την εκμετάλλευση του ανέμου. Ο συνηθέστερος τρόπος εκμετάλλευσης της είναι η χρήση ανεμογεννητριών, οι οποίες μετατρέπουν την ταχύτητα του ανέμου σε ηλεκτρική. Είναι καθαρή ενέργεια που δεν επιβαρύνει με ρύπους το περιβάλλον και έχει σημαντικά οικονομικά οφέλη.

Σημαντικό όμως μειονέκτημα είναι η άμεση εξάρτηση από την ταχύτητα και την αστάθεια των ανέμων.

- Γεωθερμική Ενέργεια: είναι η θερμική ενέργεια η οποία προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εξέρχεται στην επιφάνεια υπό μορφή ατμού ή θερμού νερού μέσω ηφαιστειακών εκροών, ρηγμάτων του υπεδάφους, κυκλοφορίας των υπόγειων υδάτων καθώς και από φυσικούς υδάτινους ταμιευτήρες υψηλής θερμοκρασίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση ιχθυοκαλλιεργειών και θερμοκηπίων παρουσιάζοντας όμως μειονεκτήματα, όπως εκπομπές αέριων ρύπων, επιβλαβή για το περιβάλλον.

- Υδροηλεκτρική Ενέργεια: στηρίζεται στην εκμετάλλευση και τη μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων, της δυναμικής ενέργειας του νερού των λιμνών και της κινητικής ενέργειας του νερού των ποταμών, σε ηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση υδροηλεκτρικών έργων (π.χ. φράγματα, αγωγοί, δεξαμενές). Είναι ήπια μορφή ενέργειας που δεν συνοδεύεται από εκπομπές ρύπων, μπορεί όμως να προκαλέσει μεταβολές στο μικροκλίμα της περιοχής που τα υδροηλεκτρικά έργα τοποθετούνται.

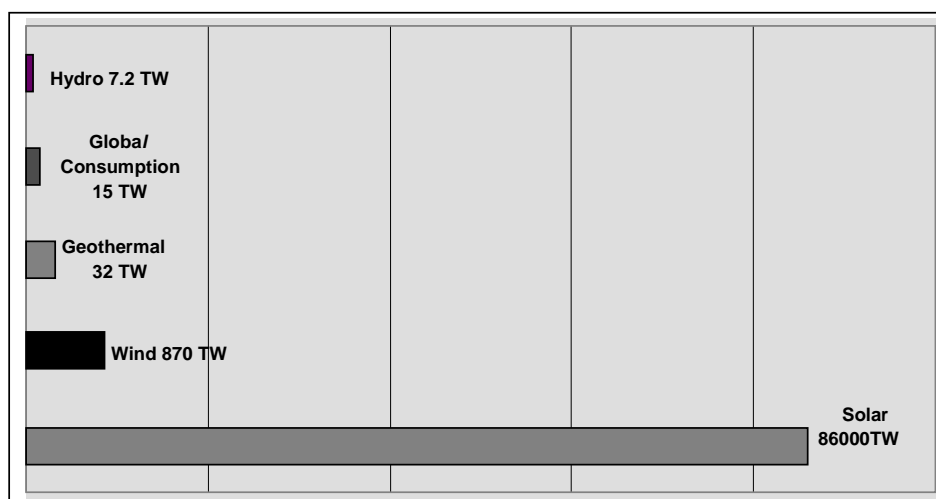
- Βιομάζα: είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, τη δασοκομία και συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών με την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας.

- Ηλιακή Ενέργεια: είναι το σύνολο των διάφορων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο. Η ηλιακή ενέργεια είναι πρωτογενής, ήπια, ανεξάντλητη πηγή ενέργειας και ως εκ τούτου η εκμετάλλευσή της δεν περιορίζεται ιδιαίτερα από την γεωγραφική της κατανομή.

Μπορούμε να αξιοποιήσουμε την ηλιακή ενέργεια με θερμικές ή φωτονικές διεργασίες, για παραγωγή είτε θερμότητας, είτε ηλεκτρικής ενέργειας. Ίσως η πιο καθαρή πηγή ενέργειας και η πιο πολλά υποσχόμενη λαμβάνοντας υπόψη ότι δίνει και έμμεσα γένεση σε άλλες τρεις ήπιες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (την υδροηλεκτρική, την αιολική και την ενέργεια από βιομάζα).

3. Η Ηλιακή Ενέργεια

Συγκρίνοντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μεταξύ τους αλλά και με την παγκόσμια κατανάλωση, παρατηρούμε ότι η ηλιακή είναι αυτή που έχει τις μεγαλύτερες διαθέσιμες ποσότητες και αυτός είναι άλλωστε και ο λόγος που τράβηξε το περισσότερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον (Σχήμα 2).



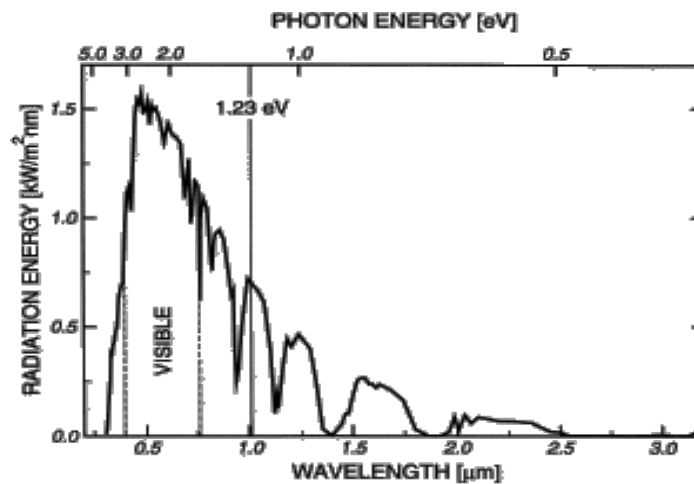
Σχήμα 2: Διαθέσιμες ποσότητες ΑΠΕ και παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, σε TW [2]

Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης, είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον Ήλιο.

Ο Ήλιος είναι ένας απλανής αστέρας, μεσαίου μεγέθους, όπου λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που επικρατούν, τα μόρια και τα άτομα των στοιχείων που τον συνθέτουν βρίσκονται σε κατάσταση νέφους θετικών και αρνητικών ιόντων. Οι ταχύτατα κινούμενοι, πυρήνες υδρογόνου, συσσωματώνονται και δημιουργούν πυρήνες του στοιχείου ηλίου. Η πυρηνική αυτή σύντηξη είναι ισχυρά εξώθερμη και τα τεράστια παραγόμενα ποσά ενέργειας εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Στην επιφάνεια της γης φτάνει μόνο ένα μέρος της ακτινοβολίας που προέρχεται άμεσα από τον Ήλιο

ενώ το υπόλοιπο είτε ανακλάται πίσω στο διάστημα, είτε απορροφάται από τα συστατικά της γης.

Από την ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης ένα ποσοστό, 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [3-5].



Σχήμα 3: Φασματική κατανομή του μήκους κύματος συναρτήσει του μήκους κύματος και της ενέργειας των φωτονίων[4]

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας και η μετατροπή της σε χρήσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους. Τις **θερμικές**, στις οποίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα και μπορεί να είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη, ή μέσω κατάλληλης επεξεργασίας στη συνέχεια να μετατραπεί σε μηχανική ή ηλεκτρική και τις **φωτονικές**, στις οποίες ένα κατάλληλο μέσο απορροφά φωτόνια και μετατρέπει την ενέργειά τους απευθείας, σε άλλες μορφές ενέργειας, όπως χημική ή ηλεκτρισμό.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες [6-8] :

1. Στα *Παθητικά Ηλιακά Συστήματα*, τα οποία λειτουργούν αυτόνομα και η συλλογή της ηλιακής ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα στηρίζεται στη λειτουργία του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα θερμοκήπιο, η είσοδος της ηλιακής ακτινοβολίας επιτρέπεται μέσω ενός διάφανου υλικού (π.χ. γυαλιού) και η θερμότητα εγκλωβίζεται στο εσωτερικό του χώρου. Συνήθως χρησιμοποιούνται στο βιοκλιματικό σχεδιασμό κτιρίων.

2. Στα *Ενεργητικά Ηλιακά Συστήματα*, τα οποία σε αντίθεση με τα παθητικά δεν εκμεταλλεύονται απλά τα φυσικά φαινόμενα μετάδοσης της θερμότητας, αλλά χρησιμοποιούν και μηχανικά μέσα . Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα διακρίνονται σε τεχνολογίες χαμηλής απόδοσης (δηλαδή χαμηλών ή μέσων θερμοκρασιών) και σε τεχνολογίες υψηλής απόδοσης (δηλαδή υψηλών θερμοκρασιών). Τα ηλιακά συστήματα χαμηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τους επίπεδους ηλιακούς συλλέκτες νερού ή κενού, ενώ τα ηλιακά συστήματα υψηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τα συστήματα συγκεντρωτικών συλλεκτών. Η πιο διαδεδομένη μορφή ενεργητικών ηλιακών συστημάτων είναι οι ηλιακοί θερμοσίφωνες.

3. Στα *Φωτοβολταϊκά Συστήματα*, δηλαδή σε διατάξεις οι οποίες αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παράγουν ηλεκτρεγερτική δύναμη. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιγράφεται ως η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων που συμβαίνει σε συγκεκριμένα υλικά όταν αυτά εκτεθούν σε φωτεινή ακτινοβολία. Κάτι τέτοιο παρατηρείται στα φυσικά στοιχεία που ανήκουν συνήθως στην ομάδα των ημιαγωγών. Η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων μεταφράζεται ως η δημιουργία δυναμικού μεταξύ των δημιουργούμενων πόλων.

4. Στα *Φωτοηλεκτροχημικά/Φωτοχημικά/Φωτοκαταλυτικά/Φωτοβιολογικά Συστήματα*, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε χημική ενέργεια, όπως γίνεται στη φωτοσύνθεση ή στη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο και να μετατρέψουν το υπόλοιπο σε ηλεκτρική ενέργεια (όπως και τα φωτοβολταϊκά συστήματα).

Η ταυτόχρονη, αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής και χημικής ενέργειας (υδρογόνο ως φορέα ενέργειας) που προσφέρει η τελευταία κατηγορία ηλιακών συστημάτων, είναι ο λόγος που την κάνει μία ελκυστική, πολλά υποσχόμενη λύση του ενεργειακού προβλήματος, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον τόσο σε πρακτικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο.

4. Παραγωγή Υδρογόνου

Το υδρογόνο (H_2) θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του.

Είναι το ελαφρύτερο στοιχείο στη φύση. Συγκεκριμένα στους $0^{\circ}C$, το υδρογόνο έχει πυκνότητα $0,0899 \text{ kg/m}^3$, περίπου δέκα φορές μικρότερη από την πυκνότητα του αέρα

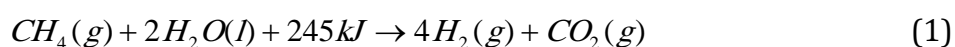
και για το λόγο αυτό δεν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, διότι σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της γης. Υπάρχει σε αφθονία, καθόσον αποτελεί το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του, ενώ στη γη είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο. Ωστόσο, συνήθως βρίσκεται υπό τη μορφή του οξειδίου του, του νερού, ή στους υδρογονάνθρακες, στα φυτά και γενικά στη βιομάζα. Για το λόγο, αυτό τίθεται το πρόβλημα της παραγωγής του. Το H_2 θεωρείται ιδανικός φορέας ενέργειας για τους παρακάτω λόγους:

- (1) Μπορεί να παραχθεί και να μετατραπεί σε ενέργεια με μεγάλες αποδόσεις.
- (2) Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό.
- (3) Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη χημική σύνθεση (π.χ. λιπασμάτων)
- (4) Είναι ανανεώσιμο καύσιμο.
- (5) Μπορεί να αποθηκευτεί με τις μορφές αερίου ή υγρού.
- (6) Μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών ή βυτιοφόρων.
- (7) Μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές ενέργειας πιο αποδοτικά και πιο εύκολα από άλλα καύσιμα.
- (8) Είναι ήπια μορφή ενέργειας, αφού η παραγωγή, η αποθήκευση, η μεταφορά και η χρήση του, συνήθως δεν επιβαρύνει με εκπομπές αερίων το περιβάλλον.

Σύμφωνα με τις διεργασίες με τις οποίες δημιουργείται το H_2 , οι μέθοδοι παραγωγής του χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες: [10-12]

- Θερμοχημικές μέθοδοι, που περιλαμβάνουν διαδικασίες όπως την αναμόρφωση με ατμό, την αεριοποίηση και πυρόλυση της βιομάζας και τη θερμοχημική διάσπαση του νερού.
- Ηλεκτροχημικές μέθοδοι, στις οποίες ανήκουν η ηλεκτρόλυση και φωτοηλεκτρόλυση του νερού.
- Φωτολυτικές μέθοδοι, στις οποίες ανήκει και η φωτοκατάλυση.
- Βιολογικές μέθοδοι, στις οποίες ανήκουν η αναερόβια χώνευση και ζύμωση από μικροοργανισμούς της βιομάζας.

Η πιο διαδεδομένη μέχρι σήμερα μέθοδος παραγωγής υδρογόνου και γενικότερα η πιο οικονομική, είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (π.χ. φυσικού αερίου).



Η χρήση όμως αυτής της τεχνολογίας, της οποίας το κύριο συστατικό είναι το μεθάνιο, αποτυγχάνει να δώσει μία φιλική προς το περιβάλλον λύση, εξαιτίας της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας για την αναμόρφωση του μεθανίου και τις επακόλουθες εκπομπές

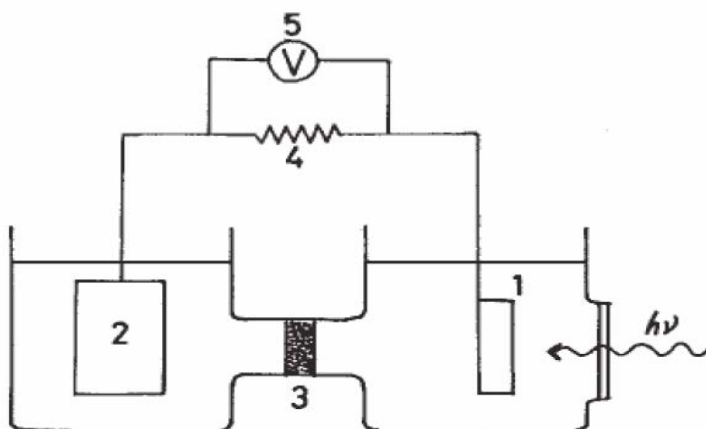
αέριων ρύπων. [9,13] Επίσης η χρήση ορυκτών καυσίμων και η μετατροπή τους σε άλλες μορφές ενέργειας δεν αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αφού υπάρχει το πρόβλημα της εξάντλησής τους

Έτσι το ενδιαφέρον στρέφεται στις μεθόδους εκείνες που για την λειτουργία τους αξιοποιούν φυσικούς πόρους, χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και δεν επιβαρύνουν με εκπομπές ρύπων το περιβάλλον. Τέτοιες μέθοδοι, που θα τις δούμε και αναλυτικότερα στη συνέχεια, είναι οι φωτοηλεκτροχημικές και φωτοκαταλυτικές, οι οποίες χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας, μετατρέποντάς την σε άλλες μορφές χρησιμοποιώντας κυρίως φυσικούς πόρους, όπως το νερό ή τη βιομάζα για τη λειτουργία τους.

5. Φωτοηλεκτροκαταλυτικά - Φωτοκαταλυτικά Συστήματα

Η αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος στηρίζεται κατά κύριο λόγο στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή/και χημική, μέσω ενός υλικού που έχει την ικανότητα να απορροφά την ενέργεια των φωτονίων του ηλιακού φωτός και τα ηλεκτρόνια του να διεγείρονται σε ενεργειακή στάθμη κατάλληλη, που να επιτρέπει να λάβουν χώρα χημικές αντιδράσεις, όπως η διάσπαση του νερού. Τέτοια υλικά συνήθως είναι οι ημιαγωγοί, στους οποίους θα αναφερθούμε αναλυτικότερα σε επόμενα κεφάλαια.

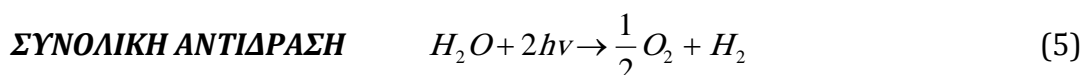
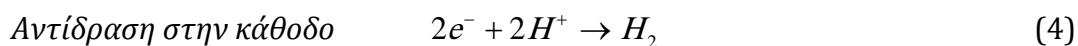
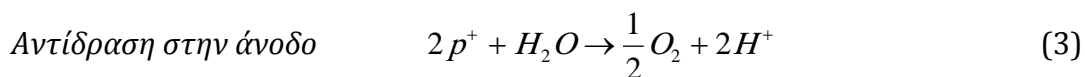
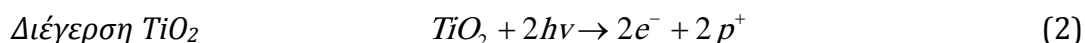
Οι Fujishima και Honda [14] το 1972 ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και έκτοτε ένας μεγάλος όγκος δημοσιευμάτων έχει ασχοληθεί με το ζήτημα αυτό και συνεχίζει να ασχολείται με αμείωτο ενδιαφέρον [15-22].



Σχήμα 4: Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής H₂ [14]

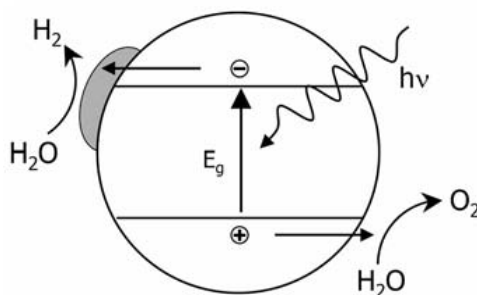
Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα των Fujishima και Honda αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια. Από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που συνιστά την άνοδο και ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt), που συνιστά την κάθοδο. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό κύκλωμα. Όταν το TiO_2 διεγείρεται από υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου, των οποίων η διέλευση γίνεται μέσω ηλεκτρολύτη, και παράγουν μοριακό H_2 .

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:



Επιπλέον των φωτοηλεκτροκαταλυτικών υπάρχουν και οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου και η αρχή λειτουργίας τους είναι παρόμοια.

Η βασική τους διαφορά, είναι η περιοχή που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (3) και (4). Σε μία φωτοκαταλυτική διεργασία οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής δεν πραγματοποιούνται σε δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια, της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα, αλλά στην επιφάνεια ενός υλικού, του φωτοκαταλύτη. Απαραίτητη για την ενίσχυση της κινητικής των αντιδράσεων και την αποφυγή της επανασύνδεσης H_2 και O_2 , είναι η χρήση μικρών ποσοτήτων ενός συν-καταλύτη (όπως είναι τα μέταλλα) ο οποίος λειτουργεί σαν "παγίδα" ηλεκτρονίων και αποτρέπει την επανασύνδεση τους με τις οπές.



Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης και φωτοκαταλυτικής δράσης ενός ημιαγωγού

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι φωτοκαταλύτες είναι συνήθως ημιαγωγοί, οι οποίοι μπορούν να διεγερθούν από φωτόνια κατάλληλης ενέργειας για να διευκολύνουν μία χημική αντίδραση.

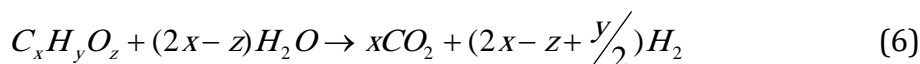
Η μορφή των ημιαγωγών στα φωτοηλεκτροκαταλυτικά/φωτοκαταλυτικά συστήματα ποικίλει ανάλογα με τη διεργασία. Στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές κυψελίδες οι ημιαγωγοί είναι με τη μορφή υμενίου ακινητοποιημένου πάνω σε ηλεκτρόδιο, ενώ στις φωτοκαταλυτικές βρίσκονται, είτε με τη μορφή στερεάς σκόνης διεσπαρμένης σε διάλυμα, είτε με τη μορφή υμενίου εναποτιθέμενου πάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες. Η εναπόθεση ενός ακινητοποιημένου υμενίου σε ένα υπόστρωμα, πλεονεκτεί σε σχέση με τη μορφή αιωρήματος, λόγω της εύκολης απομάκρυνσής του από το διάλυμα μετά τη λήξη της διεργασίας και την ικανότητα αναγέννησης του φωτοκαταλύτη με θερμική ανόπτηση, με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του σε περαιτέρω πειραματικές διαδικασίες.

Μέχρι τώρα έχουμε δει την παραγωγή υδρογόνου στα φωτοηλεκτροχημικά και φωτοκαταλυτικά συστήματα μέσω της διάσπασης του νερού. Η δράση τους όμως δεν περιορίζεται σε αυτή τη διαδικασία. Τα συστήματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για τη διάσπαση διάφορων ουσιών που αποτελούν απόβλητα και επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον, παράγοντας ταυτόχρονα και ενέργεια.

Τέτοιου είδους απόβλητα μπορεί να είναι οικιακά ή βιομηχανικά απορρίμματα ή και προϊόντα βιομάζας, (χρωστικές ενώσεις, αλκοόλες, υπολείμματα καλλιεργειών, κλπ) τα οποία συχνά μπορούν να προκαλέσουν κινδύνους για το περιβάλλον αλλά και για τον άνθρωπο. Με την αύξηση του πληθυσμού της γης και της βιομηχανικής παραγωγής και κατανάλωσης, συνεπάγεται και αύξηση του ποσού των απορριμμάτων. Η επικινδυνότητά τους έγκειται στην περιεκτικότητά τους σε οργανικές ενώσεις που προκαλούν αποξυγόνωση στα επιφανειακά νερά και μόλυνση στους υδάτινους πόρους και στο έδαφος.

Η οξειδωση και διάσπαση τέτοιων ενώσεων μπορεί να γίνει με την τεχνολογία της φωτοκατάλυσης.

Θεωρώντας ότι $C_xH_yO_z$, είναι ένας γενικός χημικός τύπος των ουσιών που προέρχονται από βιομάζα, οι οποίες περιέχουν σημαντικό ποσό αποθηκευμένης ενέργειας, πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση με αποτέλεσμα την παραγωγή αέριου υδρογόνου, με ελάχιστες δυσμενείς επιπτώσεις για το περιβάλλον. [23]



Ανάλογα με το είδος της φωτοκαταλυόμενης ουσίας αλλάζουν και οι συντελεστές των παραγόμενων αερίων.

Έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου έχει αρκετά μεγαλύτερες τιμές όταν πρόκειται για φωτοκαταλυτική διάσπαση αλκοολών σε σχέση με την διάσπαση του νερού και αυτό οφείλεται στην ικανότητα των αλκοολών να συμπεριφέρονται σαν ενεργές παγίδες οπών.

π. χ. Μεθανόλη: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ (7)

Η αποικοδόμηση των αποβλήτων με την χρήση ηλιακής ενέργειας και την παραγωγή συγχρόνως βιοκαυσίμων, μπορεί να παρέχει μία δυναμική λύση στο ενεργειακό και το περιβαλλοντικό πρόβλημα, με σχετικά χαμηλό κόστος αφού οι δύο διεργασίες, διάσπαση ουσιών και παραγωγή υδρογόνου, μπορούν να γίνονται ταυτόχρονα.

6. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες-οργανικές διατάξεις.

Έχουν ήδη περιγραφεί οι μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας και η μετατροπή της σε άλλες μορφές κυρίως με φωτοκαταλυτικά και φωτοηλεκτροχημικά συστήματα. Στο Κεφάλαιο 1, θα περιγραφεί αναλυτικά η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης η αρχές λειτουργίας της, τα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών που τους κάνουν αποτελεσματικούς φωτοκαταλύτες, οι παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης όπως επίσης και οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας.

Ένας από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς είναι το διοξείδιο του τιτανίου και τους λόγους θα τους δούμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Στο ίδιο κεφάλαιο προτείνονται τα καταλληλότερα υλικά για την κατασκευή ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού.

Ακολουθούν το πειραματικό μέρος όπου περιγράφονται οι πειραματικές συσκευές και διατάξεις, οι τεχνικές και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, στο κεφάλαιο 3, ενώ στο κεφάλαιο 4 περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής και χαρακτηρισμού των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη επίδρασης του είδους διαφορετικών ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου στην φωτοηλεκτροκατάλυση.

Κατά την πειραματική διαδικασία, μελετήθηκε η προσθήκη διαφόρων θυσιαστήριων ενώσεων για αύξηση της απόδοσης των φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών. Έχουν

μελετηθεί αλκοόλες, πολυόλες και άλλοι οργανικοί/ανόργανοι ρύποι και τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Κεφάλαιο 6.

Στο Κεφάλαιο 7 περιγράφεται μία προσπάθεια αξιοποίησης της ορατής ακτινοβολίας με χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών αλλά και η αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του διοξειδίου του τιτανίου με εναπόθεση διαφόρων μετάλλων. Τέλος στο Κεφάλαιο 8 παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή καθώς και κάποιες προτάσεις για μελλοντική εργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] International Energy Agency, <http://www.iea.org/publications/index.asp>
- [2] Wikipedia: the free encyclopedia, http://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_resources_and_consumption.
- [3] A.B. Meinel and M.P. Meinel, Applied Solar Energy: An introduction, Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [4] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, Applied photovoltaics, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, Sydney (1994) 239.
- [5] F. Daniels, Direct Use of Sun's Energy, Yale University, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [6] M. West, Solar Energy Basics and More, Fact Sheet EES-98 (1993)
- [7] Steinfeld, A., Solar thermochemical production of hydrogen-a review, Solar Energy, 78 (2005) 603
- [8] E.L. Miller, Solar Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting: The Promise and Challenge, 2009 John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd
- [9] G.D. Berry, Hydrogen Production, Encyclopedia of Energy, Vol.3 (2004) pp. 253
- [10] J.R. Bolton, Solar photoproduction of Hydrogen: A review, Solar Energy, 57 (1996) 37
- [11] US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory. Hydrogen the fuel for the future, DOE/GO-1-95-099, DE 95004024, March 1995
- [12] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 809
- [13] D. Morgan, F. Sissine, Congressional Research Service, Report for Congress, The Committee for the National Institute for the Environment, Washington, DC 20006- 1401, 28 April 1995
- [14] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- [15] T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, Chem. Lett. (1974) 897
- [16] A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, J Electrochem. Soc. 12 (1975) 1487
- [17] T. Bak et al., International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 991
- [18] J.G. Mavroides, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 241
- [19] N.A. Kelly, T.L. Gibson, Int. J. of Hydrogen Energy 31(2006)1658
- [20] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Jr. Ingler, Science 297 (2002) 2243
- [21] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8920
- [22] O.N. Srivastava, R.K. Karn, M. Misra, Int. J Hydrogen Energy 25 (2000) 495
- [23] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura and X.E. Verykios, Hydrogen Production by Photo-induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions, Catal. Lett. 122 (2008) 26-32.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ - ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Εισαγωγή

Με τον όρο «κατάλυση», εννοούμε την διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν αυτή η ουσία ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται «φωτοκατάλυση». [1,2]

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος. Στις (α) Ομογενείς και (β) Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής. Στις ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ανήκουν οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις αποικοδόμησης υγρών αποβλήτων π.χ. μέσω αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), τα οποία βρίσκονται διαλυμένα στην υδάτινη φάση όπως και τα απόβλητα. Στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η διεργασία ονομάζεται ετερογενής.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι αυτή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών.

Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν, ανάλογα με τον τρόπο που διεγείρεται το φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Στην περίπτωση που φωτοδιεγείρεται ο ίδιος ο φωτοκαταλύτης, τότε η φωτοκατάλυση είναι άμεση, ενώ όταν φωτοδιεγείρεται μόριο ροφημένο από τον φωτοκαταλύτη, τότε η φωτοκατάλυση λέγεται φωτοευαισθητοποιημένη [3].

Μία χαρακτηριστική περίπτωση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, απαντάται όταν ο φωτοκαταλύτης που συνήθως είναι ημιαγωγός n-τύπου, είναι εναποτεθειμένος στην άνοδο ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

Στην περίπτωση αυτή αναφερόμαστε στην φωτοηλεκτροκατάλυση, η οποία θα αποτελέσει και το κατ' εξοχήν αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε τις βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης-φωτοηλεκτροκατάλυσης, την ηλεκτρονική διέγερση των ημιαγωγών, τις ιδιότητες και τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν ώστε να είναι αποδοτικοί φωτοκαταλύτες.

1.1 Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Το φως είναι μία μορφή ενέργειας που οι ιδιότητές του εξηγούνται, είτε με τις θεωρίες κύματος είτε με την κβαντική θεωρία.

Η θεωρία κύματος κυρίως εξηγεί τα φαινόμενα διάδοσης του φωτός ενώ η κβαντική θεωρία (ή θεωρία των φωτονίων), κυρίως εξηγεί τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη, π.χ. την εκπομπή και την απορρόφηση.

Σύμφωνα με την κυματική της θεώρηση, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται από τρία θεμελιώδη μεγέθη: (1) το μήκος κύματος (λ), (2) την ταχύτητα του φωτός (c), με την οποία κινούνται τα σωματίδια που την αποτελούν (φωτόνια) και (3) την συχνότητα του φωτός (ν). Τα τρία αυτά μεγέθη συνδέονται με την σχέση:

$$\lambda \nu = \frac{c}{n} \quad (1.1.1)$$

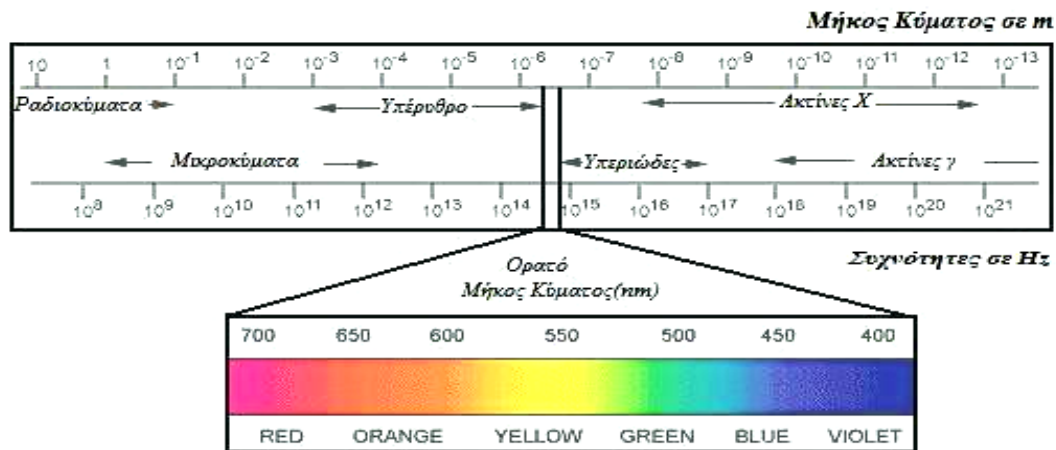
Όπου $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/sec και n είναι ο δείκτης διάθλασης, δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα σε ένα μέσο.

Στην κβαντική θεωρία η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να περιγραφεί και σαν δέσμη από φωτόνια, η ενέργεια του καθενός από αυτά είναι ανάλογη της συχνότητας της ακτινοβολίας και περιγράφεται από τη σχέση:

$$E = h\nu = \frac{hc}{n\lambda} \quad (1.1.2)$$

Όπου $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s (Σταθερά του Planck)

Στο Σχήμα 1.1 βλέπουμε πως κατανέμονται οι περιοχές τις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με βάση το μήκος κύματος και τη συχνότητά τους.



Σχήμα 1.1: Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα [4]

Όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που περιέχει την υπεριώδη και ορατή περιοχή. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη με διάφορους τρόπους και ανάλογα με το αν αυτή η αλληλεπίδραση έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη ακτινοβολίας στην ύλη ή αν μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία, οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται από την απορρόφηση ή την εκπομπή του φωτός, αντίστοιχα.

1.1.1 Απορρόφηση Ακτινοβολίας :

Όταν ένα μόριο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή διεγείρεται με την ενέργεια ενός φωτονίου, μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη του κατάσταση σε μία ηλεκτρονικά διεγερμένη ή αλλιώς σε μία ενεργειακά υψηλότερη στάθμη.



(Όπου M και M* είναι το μόριο στην θεμελιώδη και διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα.)

Απαραίτητη συνθήκη για αυτή τη μετάβαση είναι, η φωτονική ενέργεια $h\nu$ να είναι ίση ή μεγαλύτερη της διαφοράς ενέργειας που υπάρχει μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης.

Όταν αυτή η συνθήκη ικανοποιείται, τότε η διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης ελέγχεται από τους «κανόνες επιλογής».

Τα κριτήρια αυτά καθορίζουν την πιθανότητα να συμβεί μία διέγερση και βασίζονται στην πολλαπλότητα (spin), τη γεωμετρία και τη συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Τα φάσματα απορρόφησης, οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μορίων και ως εκ τούτου δίνουν πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή των μορίων και είναι δυνατόν να υπολογισθούν οι ενέργειες των ηλεκτρονίων στα διάφορα μοριακά τροχιακά.

Η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων στηρίζεται στην εφαρμογή του νόμου των Beer-Lambert, ο οποίος συνδέει την ένταση των φασματικών γραμμών με τη συγκέντρωση και το πάχος του δείγματος.

$$A = \epsilon.C.d \quad (1.1.4)$$

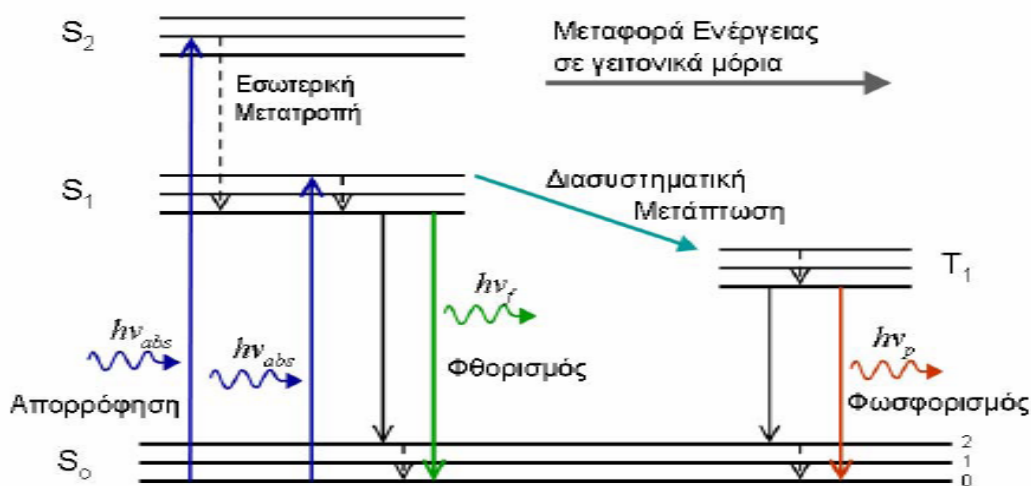
Όπου A είναι η απορρόφηση του διαλύματος, ϵ είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, d η διαδρομή της ακτινοβολίας στο υλικό και C η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα.

Σύμφωνα με τους Beer-Lambert, ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ϵ) καθορίζει την ικανότητα ενός φωτοβολούμενου μορίου να απορροφήσει ενέργεια. Αν δηλαδή ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι μικρός τότε η διέγερση έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται 'απαγορευμένη διέγερση'. Στην αντίθετη περίπτωση που ο συντελεστής μοριακής διέγερσης είναι μεγάλος η διέγερση ονομάζεται 'επιτρεπτή'.

1.1.2 Εκπομπή Ακτινοβολίας:

Στην περίπτωση της εκπομπής ακτινοβολίας, τα σωματίδια που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, εκπέμπουν φωτόνια με χαρακτηριστικές ενέργειες, επιστρέφοντας σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις ή στη θεμελιώδη κατάσταση.

Το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα, που ονομάζεται διάγραμμα Jablonski, απεικονίζει τις πιθανές ενεργειακές μεταβολές που υφίσταται η κατάσταση ενός μορίου.



Σχήμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski [5]

Η θεμελιώδης και οι δύο απλές διεγερμένες καταστάσεις συμβολίζονται με S_0 , S_1 , S_2 αντίστοιχα και η τριπλή διεγερμένη κατάσταση με T_1 .

Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής που αναφέρθηκαν προηγουμένως, μεταβάσεις που έχουν την ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση spin), είναι επιτρεπτές. Όπως για παράδειγμα,

η μετάβαση από την S_0 στην S_1 . Όσες μεταβάσεις οδηγούν σε αλλαγή πολλαπλότητας, έχουν μικρή πιθανότητα να συμβούν. Όπως η μετάβαση από την S_1 στην T_1 .

Ένα μόριο μπορεί να διεγερθεί σε κάποιο υψηλότερο δονητικό επίπεδο, είτε της S_1 είτε της S_2 ή σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη T (μικρή η πιθανότητα διέγερσης) και στη συνέχεια να αποδιεγερθεί.

Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης ενός μορίου από κάποιο υψηλό δονητικό επίπεδο της S_2 περιλαμβάνει τη μετάβασή του στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_2 με μία διεργασία που ονομάζεται δονητική κατάρρευση (vibrational cascade) και αποβάλλει ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον. Από τη στάθμη S_2 το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_1 , διαδικασία που ονομάζεται εσωτερική μετατροπή (internal conversion) με χρόνο ζωής 10^{-14} - 10^{-13} sec, ή σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της T_1 , διαδικασία που ονομάζεται διασυστηματική μετάπτωση και έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί.

Από την στάθμη S_1 το μόριο μπορεί να μεταβεί στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 αποβάλλοντας ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας και η μετάβαση αυτή ονομάζεται φθορισμός. Οι χρόνοι ζωής του φθορισμού είναι της τάξης των 10^{-9} - 10^{-5} sec γεγονός που σημαίνει ότι η εσωτερική μετατροπή ολοκληρώνεται νωρίτερα από την εκπομπή φθορισμού. Έτσι η εκπομπή του φθορισμού γίνεται από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της S_1 .

Η επιστροφή στη θεμελιώδη στάθμη γίνεται σε κάποιο από τα δονητικά της επίπεδα από όπου το μόριο αποδιεγείρεται γρήγορα φτάνοντας σε θερμοδυναμική ισορροπία. Υπάρχει όμως, όπως είπαμε και η μικρή πιθανότητα να συμβεί μετάπτωση από την T_1 στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 , αποβάλλοντας ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας, διεργασία που ονομάζεται φωσφορισμός, ή να μεταβεί σε μία ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_0 με διασυστηματική διασταύρωση και στη συνέχεια να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη S_0 αποβάλλοντας θερμότητα.

Ένα μόριο λοιπόν θα αποδιεγερθεί προκειμένου να επανέλθει στη θεμελιώδη κατάσταση, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας στο περιβάλλον, ανάλογα με το είδος και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την ηλεκτρονιακή δομή του φωτοβολούμενου υλικού.

Απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας, γίνονται όχι μόνο από μεμονωμένα μόρια αλλά και από ημιαγωγούς, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των οποίων περιγράφονται στην συνέχεια.

1.2 Ιδιότητες Ημιαγωγών

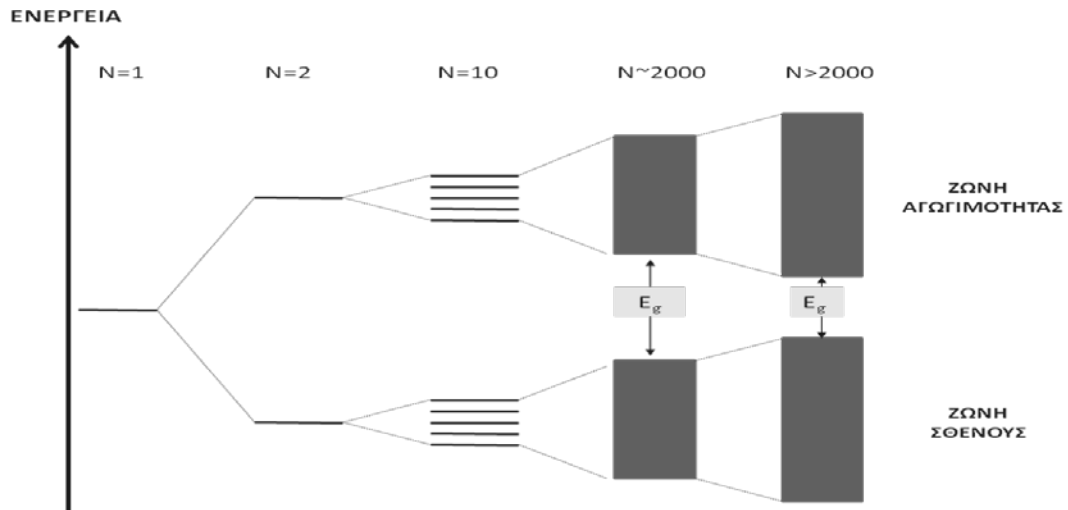
Ο ημιαγωγός, ορίζεται ως το στερεό που οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης του 10^{-4} - 10^{-7} Ω.m ή εναλλακτικά ως στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV [6, 7]. Για την απόλυτη κατανόηση των ιδιοτήτων των ημιαγωγών αναλύονται παρακάτω οι βασικές αρχές και οι ιδιότητές τους.

1.2.1 Θεμελιώδεις Αρχές

Η διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές, αποσαφηνίζονται με τη βοήθεια της θεωρίας των ενεργειακών ζωνών. Όπως είναι γνωστό, ένα άτομο αποτελείται από έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά. Όταν δύο άτομα συνέρχονται, σχηματίζεται ένα σύστημα με τη μορφή μορίου που αποτελείται από δύο πυρήνες και τροχιακά που ανήκουν σε δύο κέντρα. Στην περίπτωση που τρία άτομα ενώνονται για το σχηματισμό ενός μορίου, με την ίδια λογική, θα σχηματιστούν τρία κέντρα με αντίστοιχα τροχιακά και ούτω καθεξής.

Γενικότερα η θεωρία των ενεργειακών ζωνών αναφέρει ότι αν σε ένα κρύσταλλο, πολλά άτομα συνέρχονται για το σχηματισμό ενός μορίου, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ενεργειακή ζώνη, δηλαδή σε ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων, που θα περιλαμβάνει N ενεργειακές στάθμες, όπου N είναι τα άτομα του κρυστάλλου [8]. Κάθε ενεργειακή στάθμη, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, μπορεί να περιέχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια τα οποία θα πρέπει να έχουν αντίθετα spin.

Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η αύξηση των ενεργειακών σταθμών καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων που ενώνονται για τη δημιουργία ενός στερεού και κατ' επέκταση ο σχηματισμός μιας ενιαίας ζώνης ενέργειας.



Σχήμα 1.3: Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών [9]

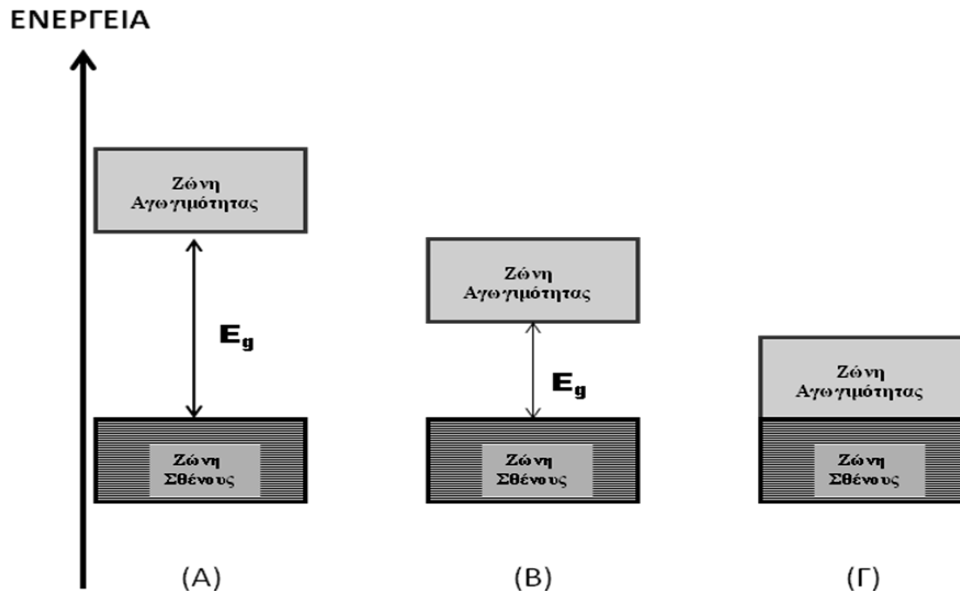
Η κάθε ενεργειακή ζώνη διακρίνεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο εντός των οποίων γίνεται μετάπτωση ηλεκτρονίων με σχεδόν μηδενική ενέργεια. Στις διεργασίες της φωτοκατάλυσης το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερα κατειλημμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες.

Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, E_{VB}) και η χαμηλότερα κενή ενεργειακή ζώνη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, E_{CB}).

Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή αλλιώς ενέργεια ζώνης χάσματος (band gap energy, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού.

Στην περίπτωση που οι ενεργειακές ζώνες αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή, δεν υπάρχει μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα τότε είναι εύκολη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και το στερεό ονομάζεται *αγωγός*. Στους *μονωτές* είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας των υψηλών τιμών του ενεργειακού χάσματος ($E_g > 4eV$).

Στους *ημιαγωγούς*, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο ($E_g < 4eV$), όταν τα ηλεκτρόνια σθένους διεγερθούν, είτε θερμικά είτε φωτονικά, μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στην ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις, τις καλούμενες οπές (h^+).



Σχήμα 1.4: Ενεργειακές Ζώνες (Α) Μονωτή, (Β) Ημιαγωγού, (Γ) Αγωγού

Οι ημιαγωγοί στους οποίους η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί* και οι πιο συνηθισμένοι είναι οι στοιχειακοί Si, Ge και οι σύνθετοι InAs, SiC, GaAs [1].

Όταν η θερμοκρασία του ημιαγωγού είναι κοντά στο απόλυτο μηδέν, τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται στη ζώνη σθένους και το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί τότε ορισμένα ηλεκτρόνια μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα μεταβαίνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό να γίνει αγωγίμο. Όταν τα ηλεκτρόνια μεταβούν στην ζώνη αγωγιμότητας, οι κενές θέσεις που αφήνουν στη ζώνη σθένους μπορούν να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και έτσι να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Οι οπές αλληλεπιδρούν με εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι στους ημιαγωγούς έχουμε δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας: τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς ο αριθμός και των δύο, όπως προαναφέραμε, είναι ίσος.

Μία άλλη κατηγορία ημιαγωγών είναι οι *εξωγενείς ημιαγωγοί*, όπως είναι NiO, TiO₂, ZnO οι οποίοι δεν έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών, είτε εξαιτίας κάποιας πρόσμιξης είτε εξαιτίας της έλλειψης στοιχειομετρικής αναλογίας και ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου χωρίζονται σε *n* και *p* τύπου ημιαγωγοί. Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, τότε φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και το ρεύμα

οφείλεται σε αυτά. Σε αυτή την περίπτωση οι ημιαγωγοί ονομάζονται n τύπου. Αν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές τότε οι ημιαγωγοί είναι p τύπου.

Όταν τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό αρνητικούς φορείς φορτίου, δηλαδή ηλεκτρόνια, τότε ονομάζονται δότες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη στάθμη δότη στη ζώνη αγωγιμότητας, γίνεται ευκολότερα με θερμική ή φωτονική διέγερση (μικρή ενέργεια, E_d) και ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (φορείς πλειονότητας) είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον αριθμό των οπών (φορείς μειονότητας) στη ζώνη σθένους.

Αντίστοιχα, όταν στον ημιαγωγό τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό θετικούς φορείς φορτίου, δηλαδή οπές, τότε ονομάζονται δέκτες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους η οποία επιτρέπει την ευκολότερη μετάβαση των ηλεκτρονίων (μικρή ενέργεια, E_a) από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των παραγόμενων οπών (φορείς πλειονότητας).

Η συμπεριφορά των ημιαγωγών και η διάκρισή τους σε ενδογενείς και εξωγενείς, n και p τύπου, μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση της *ενέργειας επιπέδου Fermi* (E_F).

Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή οπές μιας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, σε ένα n τύπου ημιαγωγό το επίπεδο Fermi μετακινείται προς τα πάνω, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ σε ένα p τύπου ημιαγωγό μετακινείται προς τα κάτω κοντά στη ζώνη σθένους. Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις (ενδογενή ημιαγωγό), το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση των δύο ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας.

Η πιθανότητα οι ενεργειακές στάθμες με ενέργεια E (eV), να καταληφθούν από ένα ηλεκτρόνιο κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac:

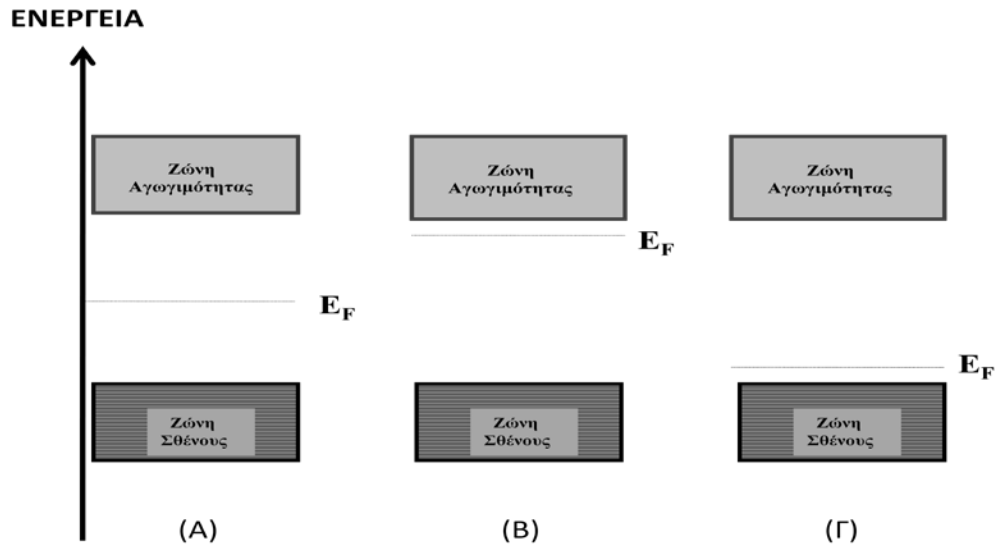
$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{kT}}} \quad (1.2.1)$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann σε eV/K, T είναι η θερμοκρασία σε K και E_F το επίπεδο Fermi, σε eV.

Μία ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται στο επίπεδο Fermi έχει 50% πιθανότητα να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο, ή πιο απλά το επίπεδο Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο

κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους [14].

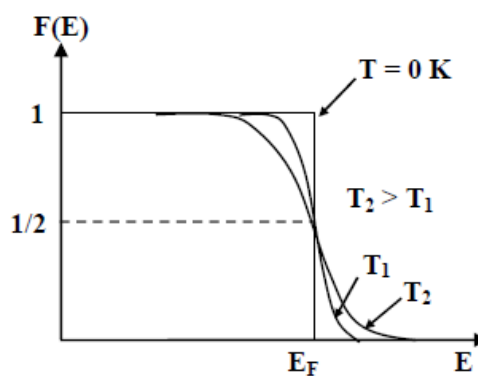
Οι ενεργειακές στάθμες στο επίπεδο Fermi και η διάκριση των ημιαγωγών παρουσιάζονται σχηματικά, παρακάτω.



Σχήμα 1.5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi σε (Α) Ενδογενή ημιαγωγό, (Β) Εξωγενή n τύπου ημιαγωγό και (Γ) Σε εξωγενή p τύπου ημιαγωγό

Στο Σχήμα 1.6 φαίνεται η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac με τη στάθμη Fermi, σε σχέση με τη θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η κατανομή αλλάζει μορφή, μετακινείται σε ενέργειες μετά το επίπεδο Fermi, δηλαδή είναι δυνατό να υπάρξουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων σε ενέργειες υψηλότερες του επιπέδου Fermi τα οποία μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους [10]. Δηλαδή, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τη δημιουργία φωτοφορέων.

Η πιθανότητα να βρεθεί μία οπή σε ενεργειακή κατάσταση E , ισοδυναμεί με $1-F(E)$.



Σχήμα 1.6: Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και επίπεδο Fermi σε σχέση με τη θερμοκρασία

Στους ημιαγωγούς που έχουν στην επιφάνειά τους καθαρά μακροσκοπικά φορτία, η έννοια του επιπέδου Fermi ισοδυναμεί με την έννοια του χημικού δυναμικού (μ_e) ή του ηλεκτροχημικού δυναμικού ($\tilde{\mu}_e$) και η ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων είναι ίδια παντού στον ημιαγωγό. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα και η ενέργειά του ισούται με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ημιαγωγού.

$$E_F = \tilde{\mu}_e \quad (1.2.2)$$

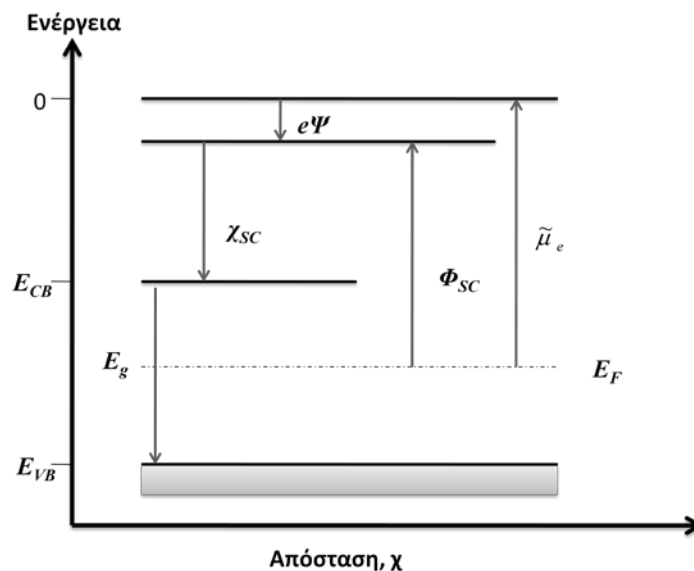
Για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από μία φορτισμένη επιφάνεια του ημιαγωγού σε σημείο έξω από αυτόν, όπου το δυναμικό κατοπτρικής δύναμης ($-e^2/4x$) μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο, χρειάζεται κάποιο έργο. Το ελάχιστο έργο που απαιτείται για αυτή την εξαγωγή ονομάζεται έργο εξόδου (Φ_{sc}) και ισούται με τη διαφορά του επιπέδου Fermi από το ηλεκτροστατικό δυναμικό (Ψ) έξω από την επιφάνεια του ημιαγωγού.

$$\Phi_{sc} = -\tilde{\mu}_e - e\Psi \quad (1.2.3)$$

Ένας ημιαγωγός χαρακτηρίζεται επίσης και από την ηλεκτρονική του συγγένεια χ_{sc} η οποία ισούται με τη διαφορά μεταξύ του κατώτερου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και του ηλεκτροστατικού δυναμικού έξω από τον ημιαγωγό.

$$\chi_{sc} = -E_{CB} - e\Psi \quad (1.2.4)$$

Όλα τα φυσικά χαρακτηριστικά ενός ημιαγωγού απεικονίζονται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα ημιαγωγού [1]

1.2.2 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών

Ένας ημιαγωγός μπορεί να διεγερθεί, είτε θερμικά είτε φωτονικά. Η θερμική διέγερση ωστόσο απαιτεί ημιαγωγό με μικρό ενεργειακό χάσμα, για να γίνει εφικτή η μετάβαση

των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλιώς υπάρχει επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών με αποτέλεσμα την αποδιέγερση του ημιαγωγού. Στην περίπτωση της φωτοδιέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο με την απορρόφηση φωτονίου, κατάλληλης ενέργειας μπορεί να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι να αυξηθεί ο αριθμός των ελεύθερων φορέων φορτίου και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Απαραίτητη προϋπόθεση για την επίτευξη της φωτοδιέγερσης είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

$$E_g \leq h\nu \quad (1.2.5)$$

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από μία οριακή τιμή («κατώφλι») και η σχέση που συνδέει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το απαιτούμενο μήκος κύματος των φωτονίων είναι:

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad (1.2.6)$$

Το φως κατά την έξοδό του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-ad) \quad (1.2.7)$$

Όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός στον ημιαγωγό, a ο συντελεστής απορρόφησης για το δεδομένο μήκος κύματος, I η ένταση της ακτινοβολίας στον ημιαγωγό και I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για μήκη κύματος που είναι κοντά στο «κατώφλι» η τιμή του συντελεστή απορρόφησης αυξάνεται με αύξηση της ενέργειας των φωτονίων.

$$ah\nu = \text{const}(h\nu - E_g)^n \quad (1.2.8)$$

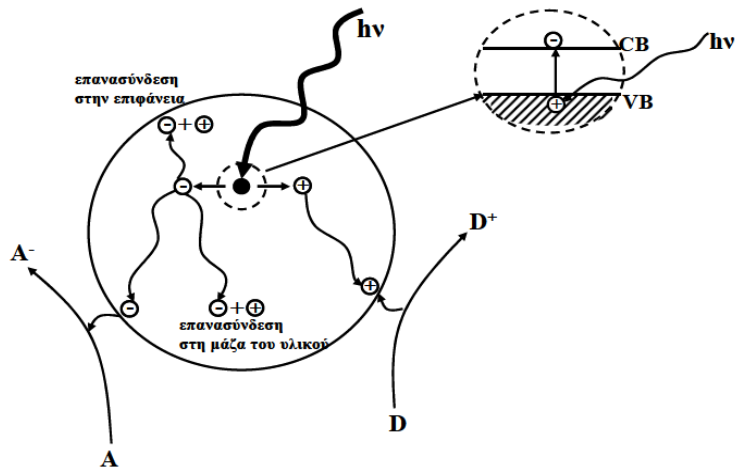
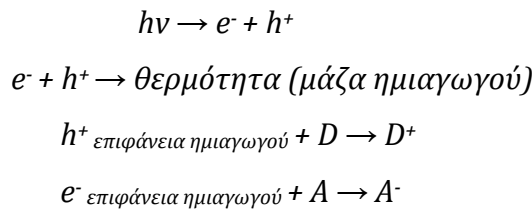
Ανάλογα με το είδος της ενέργειας (ορμή ή δυναμική ενέργεια) που μεταβάλλεται για να μετακινήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στους (α) ημιαγωγούς έμμεσης μετάβασης και (β) στους ημιαγωγούς άμεσης μετάβασης.

Στους ημιαγωγούς άμεσης μετάβασης με την παραμικρή μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί, ενώ στους ημιαγωγούς έμμεσης μετάβασης, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου επιτυγχάνεται με ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής και της δυναμικής ενέργειας. Ο εκθέτης n παίρνει τιμές 0.5 για ημιαγωγούς άμεσης και 2 για έμμεσης μετάβασης.

Όπως προαναφέραμε, με την απορρόφηση ενός φωτονίου από τον ημιαγωγό, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι

πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στην επιφάνεια, ενώ στη μάζα του ημιαγωγού κάποια ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στη μάζα του ημιαγωγού.

Όσα ζεύγη δεν υφίστανται επανασύνδεση θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D) προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A) προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$). Οι αντιδράσεις που είναι δυνατόν να συμβούν μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό παρίστανται παρακάτω.



Σχήμα 1.8: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού [5]

Η δραστηριότητα του ημιαγωγού ελαττώνεται εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών και για το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία υλικών που μπορούν να δεσμεύσουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους. Περισσότερα για το θέμα αυτό θα περιγραφούν παρακάτω.

1.3 Επαφή ημιαγωγών με άλλη φάση

Η επαφή ενός ημιαγωγού με ουσίες που βρίσκονται σε άλλη φάση (αέρια, υγρή, μεταλλική), μπορεί να προκαλέσει την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο φάσεων μέχρι στο σύστημα να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία και να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους.

1.3.1 Επαφή ημιαγωγού με μέταλλα

Όταν δύο σώματα σε θερμική ισορροπία έρχονται σε επαφή, τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (επίπεδα Fermi) εξισώνονται, με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το υψηλότερο δυναμικό (μικρότερο έργο εξόδου) στο υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό (μεγαλύτερο έργο εξόδου). Όταν ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με μέταλλο, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας.

Η επαφή αυτή διακρίνεται σε επαφή Schottky ή ωμική επαφή ανάλογα με τις σχετικές τιμές των έργων εξόδου του ημιαγωγού και του μετάλλου.

Τα ηλεκτροχημικά δυναμικά δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\tilde{\mu}_e^M = -\Phi_M \quad (1.3.1\alpha)$$

$$\tilde{\mu}_e^{SC} = -\Phi_{SC} \quad (1.3.1\beta)$$

Όπου M, SC, είναι οι δείκτες που αναφέρονται στο μέταλλο (metal) και τον ημιαγωγό (semiconductor), αντίστοιχα.

Το δυναμικό του συστήματος σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας θα είναι:

$$\tilde{\mu}_e^{eq} = -\Phi_M - e\Psi_M = -\Phi_{SC} - e\Psi_{SC} \quad (1.3.2)$$

Όπου Ψ_M και Ψ_{SC} είναι τα εξωτερικά δυναμικά του μετάλλου και του ημιαγωγού. Μεταξύ των δύο υλικών αναπτύσσεται μία διαφορά δυναμικού ($\Delta\Psi_M^{SC}$) η οποία ισούται με τη διαφορά του έργου εξόδου των δύο σωμάτων ($\Delta\Phi_M^{SC}$) πριν την επαφή.

$$-e\Delta\Psi_M^{SC} = \Delta\Phi_M^{SC} \quad (1.3.3)$$

Από την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με μέταλλο, δημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου, περίσσεια αρνητικού φορτίου και στη επιφάνεια του ημιαγωγού, περίσσεια θετικού φορτίου. Αυτό συμβαίνει γιατί το επίπεδο Fermi σε ένα ημιαγωγό n-τύπου συνήθως βρίσκεται υψηλότερα σε σχέση με το επίπεδο Fermi του μετάλλου και έτσι τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το μέταλλο, σχηματίζοντας μια στοιβάδα φορτίου (ζώνη

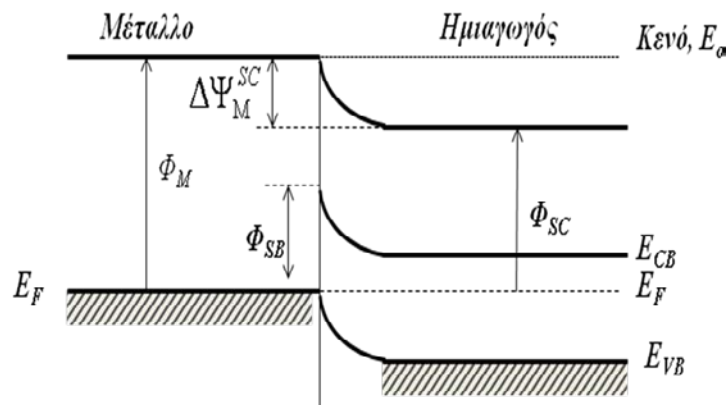
εκκένωσης) που προκαλεί κάμψη της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας προς τα κάτω. Το αντίθετο συμβαίνει όταν πρόκειται για p-τύπου ημιαγωγό, του οποίου το επίπεδο Fermi βρίσκεται χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi του μετάλλου. Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό και η ζώνη εκκένωσης που δημιουργείται προκαλεί κλίση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας προς τα πάνω.

Η στοιβάδα που δημιουργείται στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το μέταλλο, ονομάζεται φράγμα Schottky και το ύψος του υπολογίζεται με τον τύπο:

$$\Phi_{SB} = \Phi_M - E_X \quad (1.3.4)$$

Όπου E_X είναι η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού ή αλλιώς η απόσταση μεταξύ του χείλους της ζώνης αγωγιμότητας και του κενού.

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η δημιουργία του φράγματος Schottky όταν έρθει σε επαφή ένας ημιαγωγός n τύπου με ένα ευγενές μέταλλο.



Σχήμα 1.9: Σχηματικό διάγραμμα επαφής n τύπου ημιαγωγού (Φ_{SC}) και μετάλλου (Φ_M) και φράγμα Schottky [5]

1.3.2 Επαφή ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη

Όταν ένας ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, έχουμε μεταφορά φορτίων στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων μέχρι τα επίπεδα Fermi των δύο φάσεων να έρθουν σε ισορροπία. Στους ηλεκτρολύτες το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Οι δύο φάσεις ανταλλάσσουν φορτία τα οποία κινούνται εκτός από την επιφάνεια και μέσα στη μάζα του ημιαγωγού σε μια μεγάλη απόσταση, η οποία ονομάζεται στοιβάδα φορτίου. Με την ανακατανομή των φορτίων ανάμεσα στις δύο φάσεις δημιουργείται στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το ρευστό μια διπλοστοιβάδα.

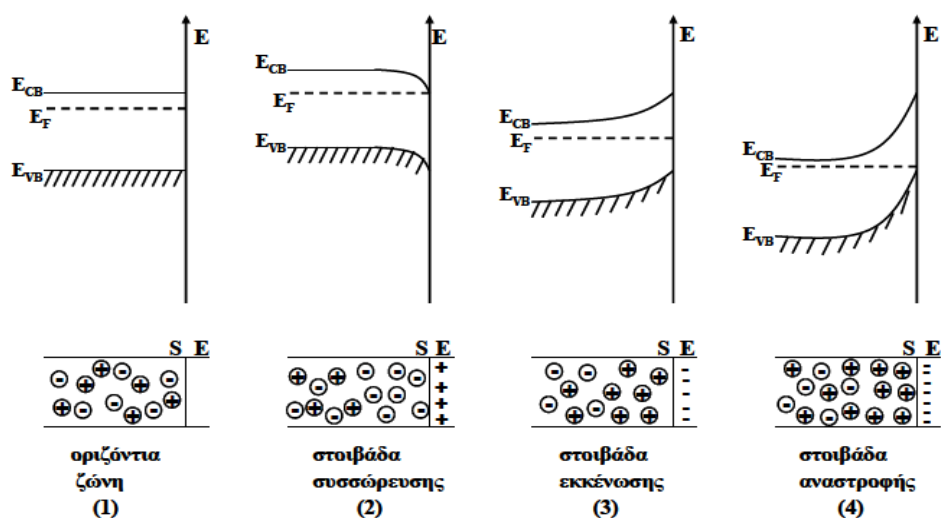
Σε έναν n τύπου ημιαγωγό σε επαφή με ηλεκτρολύτη, η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά και για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του συστήματος, δημιουργείται στην περιοχή του ημιαγωγού μια θετική στοιβάδα φορτίου, η οποία προκαλεί την κλίση των ζωνών προς τα πάνω.

Απουσία στοιβάδας φορτίου, όταν ο ημιαγωγός έχει επίπεδο Fermi ίσο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, δηλαδή το φορτίο είναι ομοιόμορφα καταναμημένο, δημιουργείται ένα **δυναμικό οριζόντιας ζώνης** (flat band potential, $E_F = E_{Redox}$).

Όταν ο ημιαγωγός έχει χαμηλότερο επίπεδο Fermi σε σχέση με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από το διάλυμα στον ημιαγωγό και υπάρχει η δημιουργία μίας στοιβάδας που ονομάζεται **στοιβάδα συσσώρευσης** (accumulation layer, $E_F < E_{Redox}$).

Στην περίπτωση που το επίπεδο Fermi βρίσκεται υψηλότερα από το ηλεκτροχημικό δυναμικό, τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον ημιαγωγό προς το διάλυμα και η στοιβάδα που δημιουργείται, αφού έχουν απομακρυνθεί τα αρνητικά φορτία, ονομάζεται **στοιβάδα εκκένωσης** (depletion layer, $E_F > E_{Redox}$).

Όταν η εκκένωση των φορτίων εκτείνεται σε μεγαλύτερη απόσταση μέσα στη μάζα του ημιαγωγού, τότε το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από ότι στη ζώνη αγωγιμότητας και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν p-τύπου στην επιφάνεια και σαν n τύπου στην υπόλοιπη μάζα του. Η στοιβάδα φορτίου που δημιουργείται ονομάζεται **στοιβάδα αναστροφής** (inversion layer, $E_F \gg E_{Redox}$).



Σχήμα 1.10: Σχηματισμός στοιβάδας φορτίου και κλίση των ζωνών με την επαφή n τύπου ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη [5]

Αντίστοιχες καταστάσεις ισορροπίας, παρατηρούνται κατά την επαφή ενός ημιαγωγού p-τύπου με ηλεκτρολύτη, μόνο που σε αυτή την περίπτωση τα κινούμενα φορτία είναι οι οπές και η στοιβάδα φορτίου που σχηματίζεται είναι μέσα στη διπλοστοιβάδα της διεπιφάνειας.

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω όταν ένας ημιαγωγός διεγερθεί με κατάλληλης ενέργειας ακτινοβολία τότε ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας μία κενή θέση, την οπή. Για να είναι δυνατή η χρήση των φωτοδημιουργούμενων φορέων φορτίου για την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, θα πρέπει να εμποδιστεί η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Οι κεκλιμένες ζώνες που δημιουργούνται με την επαφή των δύο φάσεων δρουν σαν «φράγματα» επανασύνδεσης και αν η κλίση ζώνης είναι μεγάλη, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας διαχέονται γρήγορα μακριά από τη διεπιφάνεια, πριν επανασυνδεθούν με τις οπές. Αν δεν υπάρχει κλίση ζώνης, τότε τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια θα επανασυνδεθούν με τις οπές στη διεπιφάνεια, παράγοντας θερμότητα χωρίς να συντελούν σε οποιοσδήποτε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Ένας φαινομενολογικός τρόπος κατανόησης των τεσσάρων καταστάσεων ισορροπίας, μπορεί να γίνει από τις ποτενσιοστατικές μετρήσεις του ρεύματος ως προς το δυναμικό πόλωσης της διεπιφάνειας ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Η εφαρμογή εξωτερικά μιας διαφοράς δυναμικού (δυναμικό πόλωσης), ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, σε ένα ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο ρυθμίζει τη θέση του δυναμικού που αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi και μας επιτρέπει έτσι να καταγράψουμε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις σε μία καμπύλη ρεύματος- δυναμικού (I/V).

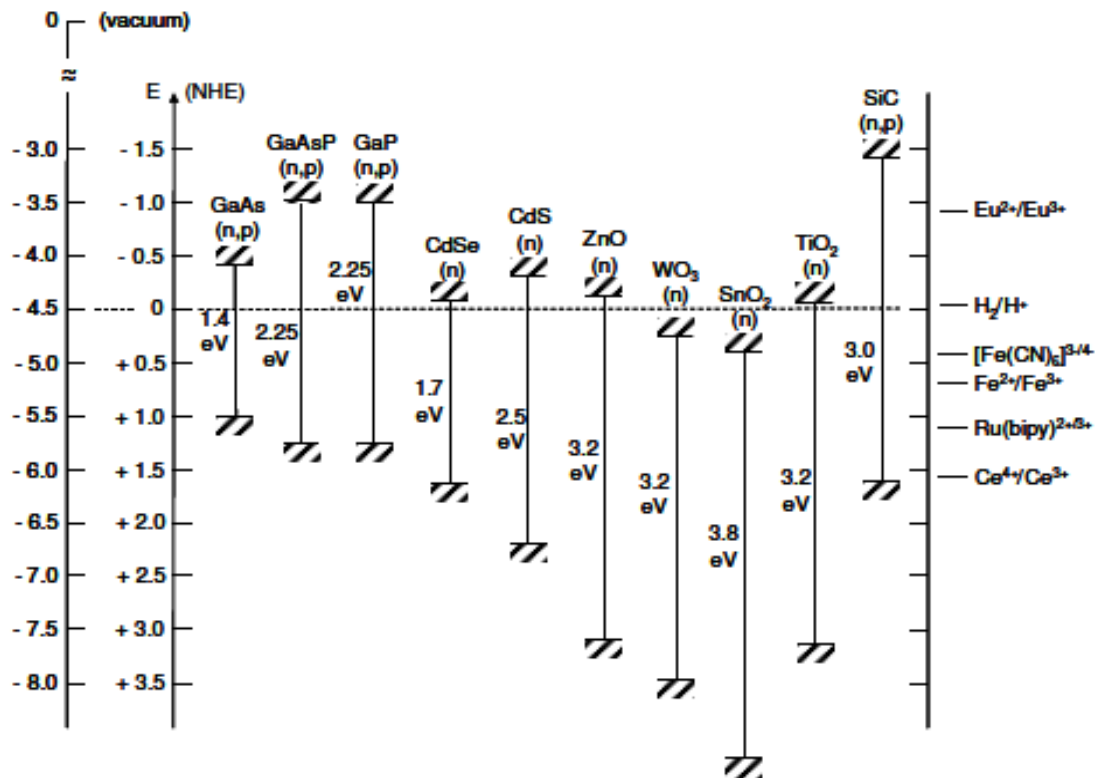
Σημαντικός παράγοντας για την εκτέλεση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, είναι η επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού για χρήση του ως φωτοκαταλύτη.

1.4 Ιδιότητες αποδοτικών ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοί και αποδοτικοί φωτοκαταλύτες, εάν πληρούν κάποιες προϋποθέσεις.

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων σε ροφημένα είδη πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού καθορίζεται από τις θέσεις των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων μορίων. Το σχετικό δυναμικό του δέκτη

ηλεκτρονίων θα πρέπει να βρίσκεται θερμοδυναμικά κάτω από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού και το σχετικό δυναμικό του δότη να βρίσκεται πάνω από το δυναμικό της ζώνης σθένους.



Σχήμα 1.11: Ενεργειακές καταστάσεις ημιαγωγών σε επαφή με ηλεκτρολύτες με pH=1 [13]

Στο διάγραμμα 1.11, παρουσιάζονται οι θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας (VB, CB) διάφορων ημιαγωγών που προέρχονται από τα δυναμικά οριζόντιας ζώνης σε επαφή με υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών σε pH=1. Γίνεται σύγκριση της εσωτερικής κλίμακας ενέργειας με τη στάθμη του κενού (vacuum level) στην αριστερή πλευρά και στη δεξιά πλευρά με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE), του οποίου το ηλεκτροχημικό δυναμικό βρίσκεται στα -4.5eV σε σχέση με τη στάθμη του κενού. Δηλαδή, η ενέργεια ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους U_{redox} μετράται ως προς το NHE και η αντίστοιχη ενέργειά του σε σχέση με τη στάθμη του κενού δίνεται από τη σχέση:

$$E_{redox} = -4.5eV - eU_{redox} \quad (1.4.1)$$

Όπως αναφέρθηκε, στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζονται οι ενεργειακές καταστάσεις για τους διάφορους ημιαγωγούς που προέρχονται από τα δυναμικά της οριζόντιας ζώνης των ημιαγωγών όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα με pH=1. Το pH του

ηλεκτρολύτη όμως επηρεάζει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε σχέση με οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων ειδών. Για κάθε μονάδα αύξησης του pH, ισχύει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό μεταβάλλεται κατά 59 mV προς τα αρνητικά σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [9,12,15].

$$E = E^{\circ} - 0.059 \times pH \quad (1.4.2)$$

Τα κριτήρια για να είναι ένας ημιαγωγός αποτελεσματικός ως προς τη συμμετοχή του σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι:

- Το ενεργειακό χάσμα, πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιοχή ενέργειας που απαιτείται για την κατάλληλη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή να είναι ίσο ή μικρότερο από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, $h\nu$.
- Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών, πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να διευκολύνουν τη δημιουργία ενεργών ριζικών που συμμετέχουν ως ενδιάμεσα ισχυρά οξειδωτικά για την αποικοδόμηση ουσιών. Π.χ. στην περίπτωση της δημιουργίας ριζικών υδροξυλίου, το επίπεδο H_2O/OH^{\bullet} ($E_0 = -2.8$ eV) θα πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα της ζώνης σθένους του ημιαγωγού. [16]
- Σταθερότητα και ανθεκτικότητα, κατά την φωτοδιέγερση. Ένας ημιαγωγός κατά την ακτινοβολήση θα πρέπει να έχει την ικανότητα να παγιδεύει γρήγορα τους φορείς φορτίου (φωτοπαραγόμενες οπές της ζώνης σθένους) που φτάνουν στη διεπιφάνεια και μπορούν να οξειδώσουν τον ημιαγωγό.
- Υψηλή κβαντική απόδοση. Η αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών εκφράζεται με τη μορφή της κβαντικής απόδοσης (quantum yield) του συστήματος, η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων που παράγονται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου. [2,16,21] Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι το φως απορροφάται εξολοκλήρου από τον ημιαγωγό και η ικανότητα εκφράζεται ως φαινομενική (apparent) κβαντική απόδοση, γιατί η μέτρηση των απορροφούμενων φωτονίων είναι δύσκολη διαδικασία, λόγω του σκεδασμού του φωτός στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η κβαντική απόδοση ϕ , για ένα ιδανικό σύστημα, δίνεται από τη σχέση:

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (1.4.3)$$

Όπου k_{CT} είναι ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου και k_R ο ρυθμός επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής. Αν στο σύστημα δεν λάμβανε χώρα η επανασύνδεση του ζεύγους, η

κβαντική απόδοση θα λάμβανε την ιδανική τιμή 1, δηλαδή η φωτοκαταλυτική αντίδραση θα ήταν 100% αποδοτική. Στην περίπτωση που η κβαντική απόδοση παίρνει τιμές που τείνουν στο μηδέν, τότε ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές δεν είναι επιτυχής και ο ημιαγωγός την ενέργεια που λαμβάνει την εκλύει στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας.

Η κβαντική απόδοση αποτελεί ένα μέτρο σύγκρισης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας διάφορων ημιαγωγών καθώς και της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε έναν ημιαγωγό.

1.5 Παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Μία φωτοκαταλυτική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί (i) όταν είναι αποδοτικά τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και (ii) όταν διαχωριστούν επιτυχώς τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τις οπές. Ο ρυθμός τότε της αντίδρασης καθορίζεται από άλλους παράγοντες που έχουν να κάνουν με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα, τη μάζα του φωτοκαταλύτη, τη θερμοκρασία και το pH του διαλύματος, [3,9,20] οι οποίοι θα περιγραφούν αναλυτικότερα παρακάτω.

1.5.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων

Για την διεξαγωγή μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, απαιτείται η προσρόφηση ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, ούτως ώστε η μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να προλαμβάνει τη διαδικασία επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών. Η προσρόφηση των μορίων ή χημικών ομάδων στην επιφάνεια περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir και η κάλυψη της επιφάνειας σχετίζεται με την συγκέντρωση του διαλύματος.

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (1.5.1)$$

Όπου θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας από το συστατικό i , δηλαδή το ποσοστό των ενεργών κέντρων που έχουν καλυφθεί από τα προσροφημένα μόρια της ουσίας i , K_i είναι η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης και C_i η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα.

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος τόσο περισσότερο είναι και το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας, εκτός αν η συγκέντρωση του διαλύματος αυξηθεί τόσο που ξεπερνάει μια συγκεκριμένη τιμή και τότε τα μόρια της προσροφημένης ουσίας θα εμποδίζουν τα φωτόνια να φτάσουν στην επιφάνεια του καταλύτη (screening effect) και η ταχύτητα της αντίδρασης θα μειωθεί.

Η κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από προσροφημένα μόρια ή χημικές ομάδες, σε συνθήκες σκότους είναι εντελώς διαφορετική από την κάλυψη όταν επικρατούν συνθήκες ακτινοβολίας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να μεταθέσει την θέση της ισορροπίας του συστήματος, κατά τη διαδικασία της χημικής ρόφησης, επηρεάζοντας την ισχύ του δεσμού μεταξύ του προσροφημένου μορίου και της επιφάνειας του ημιαγωγού. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αλλαγής στον αριθμό των επιφανειακών μορίων και του επιπέδου Fermi κατά την ακτινοβολία.

Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σχετίζεται με την επιφανειακή κάλυψη από αντιδρώντα και προϊόντα και μπορεί να περιγραφεί από τα πρότυπα μοντέλα Langmuir-Hinselwood (LH) ή Eley-Rideal (ER).

Σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood, στην πιο απλή περίπτωση αντίδρασης, όπου το αντιδρών μετατρέπεται σε προϊόν στην επιφάνεια του καταλύτη ($A \rightarrow P$), ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$r_{LH} = k_{LH} \theta_A = \frac{k_{LH} K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_S C_S} \quad (1.5.2)$$

Όπου r_{LH} ο ρυθμός της αντίδρασης, k_{LH} η σταθερά του ρυθμού, και οι δείκτες 'A' και 'S' αναφέρονται στο αντιδρών και στο διαλύτη αντίστοιχα.

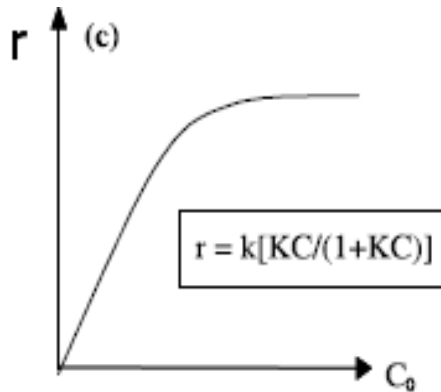
Στην περίπτωση μίας διμοριακής επιφανειακής αντίδρασης μεταξύ δύο ανεξάρτητα προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$r_{LH} = k_{LH} \theta_A \theta_B = \frac{k_{LH} K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_S C_S)(1 + K_B C_B + K_S C_S)} \quad (1.5.3)$$

Όταν η συγκέντρωση ενός από τα προσροφημένα στην επιφάνεια είδη, είναι σταθερή, τότε η σχέση (1.5.3) ανάγεται στη μορφή της σχέσης (1.5.2). Εάν ισχύει ότι η συγκέντρωση του διαλύτη (C_S) είναι σταθερή και πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος ($C_S \gg C_A$), η περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού που έχει καλυφθεί από το διαλύτη δεν μεταβάλλεται και ο ρυθμός δίνεται από τη σχέση:

$$r_{LH} = \frac{k_{LH} K' C_A}{1 + K' C_A} \quad (1.5.4)$$

Όπου $K' = \frac{K_A}{(1 + K_S C_S)}$. Σε αραιά διαλύματα, όπου $K_A C_A \ll 1$, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και σε πυκνά διαλύματα, όπου $K_A C_A \gg 1$, η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης και ο ρυθμός της αντίδρασης φτάνει στο μέγιστο.



Σχήμα 1.12: Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood [18]

Το μοντέλο Eley-Rideal, δηλώνει ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ των προσροφημένων στην επιφάνεια ειδών και ενός αντιδρώντος μορίου που διαχέεται συγχρόνως από το διάλυμα. Ο ρυθμός των αντιδράσεων ακολουθεί μία ψευδο-πρώτης τάξης κινητική:

$$r_{ER} = k_{ER} C_A \quad (1.5.5)$$

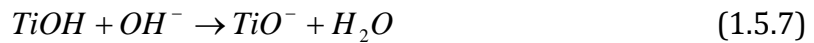
Όπου k_{ER} είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης.

1.5.2 Το pH

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, είναι το pH του διαλύματος. Η μεταβολή του pH επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του ημιαγωγού, την ισορροπία ρόφησης καθώς και τις θέσεις των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Για παράδειγμα τα οξείδια μετάλλων, όπως το TiO_2 , παρουσιάζουν αμφοτερικά χαρακτηριστικά ανάλογα με το pH του διαλύματος που τα περιβάλλει [22]. Μεταβολές του pH επηρεάζουν την επιφανειακή φόρτιση της επιφάνειας του TiO_2 και κατά συνέπεια την προσρόφηση των αντιδρώντων. Το επιφανειακό φορτίο του TiO_2 επηρεάζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο του οποίου οι τιμές είναι ανάλογες με τον τρόπο παρασκευής του καταλύτη.

Σε σκόνες με σωματίδια μεγάλου μεγέθους οι τιμές του ισοηλεκτρικού σημείου κυμαίνονται από 3.5 μέχρι 6.8 [19,24-25]. Το ισοηλεκτρικό σημείο της εμπορικής Degussa P25 βρίσκεται σε pH =6.5 [23].

Οι αντιδράσεις που δείχνουν την επίδραση του pH στην επιφανειακή φόρτιση του TiO₂ είναι:



Σε μικρές τιμές του pH (μικρότερες του ισοηλεκτρικού σημείου), η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται θετικά γεγονός που ευνοεί την προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Όταν οι τιμές του pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερες από την τιμή του ισοηλεκτρικού σημείου η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται αρνητικά, γεγονός που σημαίνει την άπωση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων.

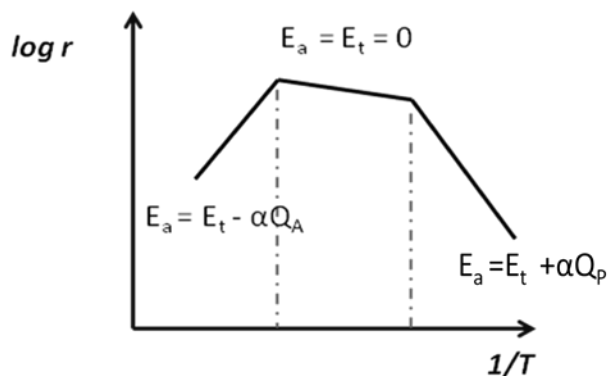
Ανάλογα με το φορτίο της ουσίας που θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη η αντίδραση ευνοείται σε βασικό ή όξινο pH διαλύματος.

1.5.3 Θερμοκρασία

Η ενεργοποίησή των φωτοκαταλυτικών συστημάτων επιτυγχάνεται με την απορρόφηση φωτονίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς θέρμανση, σε αντίθεση με τα ηλεκτροχημικά και τα ετερογενώς καταλυτικά συστήματα. Για το λόγο αυτό, η ενεργοποίησή τους δεν επηρεάζεται σημαντικά από μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές. Ωστόσο ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να επηρεαστεί από κάποια 'σκοτεινά' στάδια που θεωρούνται σημαντικά για την πορεία της αντίδρασης. Αυτά τα στάδια περιλαμβάνουν τις ισορροπίες ρόφησης - εκρόφησης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, την σταθεροποίηση των ενδιάμεσων, τη διάχυση των ροφημένων ειδών και τις θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Στην απλή περίπτωση που ένα αντιδρών μετατρέπεται σε προϊόν (A→P) ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$r_{LH} = k_{LH}\theta_A = \frac{k_{LH}K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_P C_P} \quad (1.5.8)$$

Στο Σχήμα 1.13 φαίνεται η μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν αυτή κυμαίνεται σε εύρος τιμών όπου δεν αναμένεται θερμικός μετασχηματισμός των αντιδρώντων.



Σχήμα 1.13: Διάγραμμα λογαριθμικού ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας [18]

Όταν η επιφανειακή κάλυψη του προϊόντος P είναι μεγάλη, το στάδιο εκρόφησης του προϊόντος είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) είναι:

$$E_a = E_t - Q_A + Q_P \approx 0 \quad (1.5.9)$$

Όπου Q_A και Q_P είναι οι θερμότητες προσρόφησης του αντιδρώντος και του προϊόντος, αντίστοιχα και E_t είναι η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται θετική, ενώ αντίθετα σε υψηλές θερμοκρασίες, γίνεται αρνητική. Δηλαδή, στις χαμηλές θερμοκρασίες, ευνοείται η προσρόφηση του προϊόντος P ($Q_P > Q_A$) και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης θα τείνει ασυμπτωτικά στο Q_P , ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες, το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης είναι η ρόφηση του αντιδρώντος A και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης θα τείνει ασυμπτωτικά στο $-Q_A$ [26]. Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται σε μέσες τιμές, το προϊόν P προσροφάται ασθενώς και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας ($E_a = E_t = 0$).

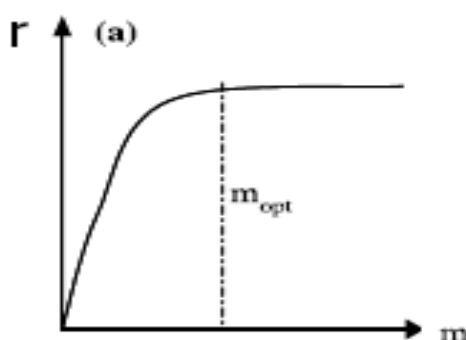
Συνήθως σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα η βέλτιστη θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ $20^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$ και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι σχετικά μικρή.

Ο συνολικός ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης όμως δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η θερμοκρασία στην οποία το σύστημα έχει μέγιστη κβαντική απόδοση μπορεί να καθοριστεί μόνο πειραματικά.

1.5.4 Μάζα φωτοκαταλύτη

Ο ρυθμός μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ανάλογος με τη μάζα (m) του φωτοκαταλύτη. Με αύξηση της μάζας παρατηρείται και αύξηση του ρυθμού της

αντίδρασης και αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας για την προσρόφηση των αντιδρώντων. Ωστόσο, για μεγαλύτερη από μία ορισμένη τιμή μάζα, ο ρυθμός της αντίδρασης σταματά να αυξάνεται και σταθεροποιείται. Το όριο αυτό (m_{opt}) αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα του φωτοκαταλύτη που επιτρέπει στην προσπίπτουσα ακτινοβολία να διεισδύει σε όλα τα σωματίδια. Όταν η ποσότητα του φωτοκαταλύτη αυξηθεί περαιτέρω τότε στο ρυθμό της αντίδρασης παρατηρείται μείωση η οποία οφείλεται στην μείωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων του φωτοκαταλύτη, λόγω της συσσωμάτωσης των μορίων του. Έτσι τα φωτόνια εμποδίζονται να διεισδύσουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (screening effect) και να διεγείρουν τα μόρια του και ένα μέρος του παραμένει ανενεργό.



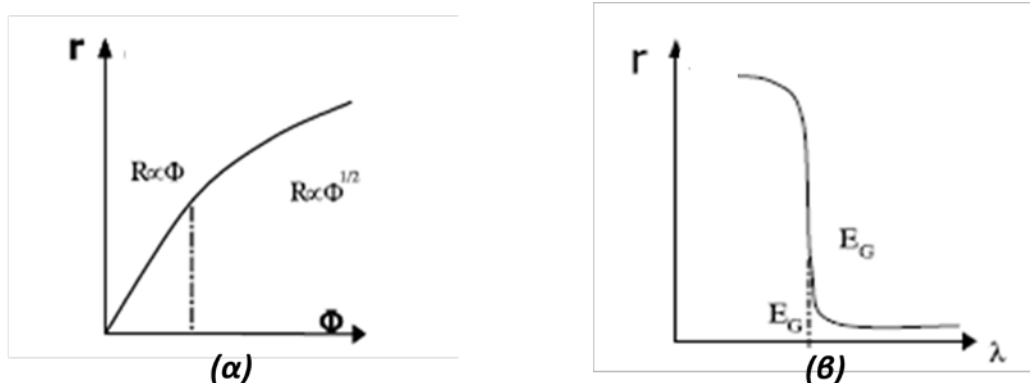
Σχήμα 1.14: Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της μάζας του φωτοκαταλύτη [18]

1.5.5 Ένταση και μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, ο φωτοκαταλύτης ενεργοποιείται όταν διεγερθεί από φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος και για το λόγο αυτό ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Φ). Από τις μέχρι τώρα ερευνητικές μελέτες [27] οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι σε χαμηλές εντάσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (0-20 mW/cm²), ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της έντασης του φωτός ενώ σε τιμές της έντασης, 20-25 mW/cm², ο ρυθμός είναι ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός ($\Phi^{1/2}$). Σε μεγάλες τιμές έντασης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στο ρυθμό μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ του σχηματισμού και της πιθανότητας επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών. Σε χαμηλή έντασης ακτινοβολία οι

ενεργειακές ζώνες κλίνουν προς τη στιβάδα φορτίου και τα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών διατίθενται για τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων και αποτρέπεται η επανασύνδεσή τους [28]. Σε μεγαλύτερες εντάσεις ακτινοβολίας οι κλίσεις των ενεργειακών ζωνών μειώνονται και η επανασύνδεση του ζεύγους δρα ανταγωνιστικά προς το σχηματισμό του με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [29].



Σχήμα 1.15: Διαγράμματα ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει (α) της έντασης, (β) του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας[18]

Η εξέλιξη του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του μήκους κύματος ακολουθεί το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη, έχοντας ως κατώτατο όριο (κατώφλι), το ενεργειακό του χάσμα. Για παράδειγμα, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) με ενεργειακό χάσμα $E_G=3.02\text{eV}$ το οποίο αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda=400\text{nm}$, μπορεί να διεγερθεί με ακτινοβολία που ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα (near-UV). Σε περίπτωση που σαν φωτεινή πηγή διέγερσης χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία η οποία περιλαμβάνει ένα μικρό ποσοστό υπεριώδους (3-5%), η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να ενεργοποιηθεί, με χαμηλότερη όμως απόδοση.

1.6 Μέθοδοι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας

Έχοντας ως στόχο την βελτίωση της κβαντικής απόδοσης των φωτοκαταλυτικών – φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων, έχουν μελετηθεί διάφορες μέθοδοι που αφορούν την τροποποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, εμποδίζοντας τη γρήγορη επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών και αυξάνοντας την απόκρισή του στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση αυτή αναλύονται παρακάτω.

1.6.1 Εμπλουτισμός φωτοκαταλύτη με ευγενή μέταλλα

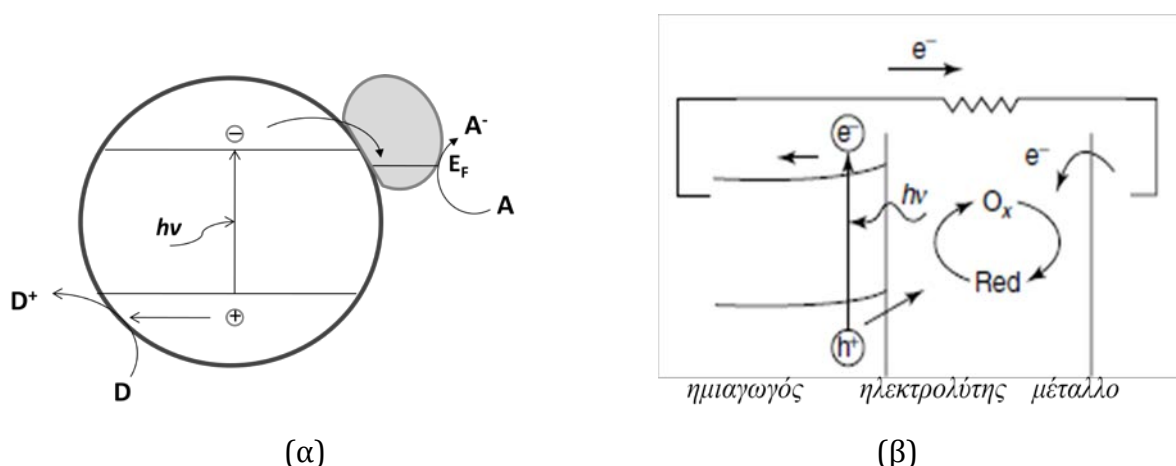
Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζονται στα φωτοκαταλυτικά συστήματα είναι η γρήγορη επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών.

Τα σωματίδια των ευγενών μετάλλων, μπορούν να συμπεριφερθούν ως ‘παγίδες ηλεκτρονίων’, δημιουργώντας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ένα φράγμα Schottky και εμποδίζουν τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια να επανασυνδεθούν με τις οπές [30-34]. Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από την επιφάνεια του ημιαγωγού και παγιδεύονται στο μέταλλο και όσο συσσωρεύονται εκεί τα ενεργειακά επίπεδα Fermi μετακινούνται μέχρι να ευθυγραμμιστούν. Οι οπές, μένουν με αυτό τον τρόπο ελεύθερες να διαχυθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να οξειδώσουν τις οργανικές ουσίες.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την χρήση αυτή των μετάλλων, είναι το επίπεδο Fermi τους να βρίσκεται χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού.

Από μελέτες που έχουν γίνει ανάμεσα σε ευγενή μέταλλα όπως Ag [35,36], Pd [37], Au [38,39], Pt [30,34,40,41] έχει αποδειχθεί ότι μεγαλύτερη αύξηση της κβαντικής απόδοσης, παρουσιάζει ο λευκόχρυσος (Pt) ο οποίος έχει και το μεγαλύτερο έργο εξόδου. Στην περίπτωση των φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων, η επιλογή των ευγενών μετάλλων γίνεται για χρήση τους ως ηλεκτρόδια καθόδου (ή αλλιώς αντι-ηλεκτρόδια) και όχι για εναπόθεση στον ημιαγωγό ως συν-καταλύτες.

Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο μέταλλο μέσω εξωτερικού κυκλώματος ενώ οι οπές παραμένουν για να αντιδράσουν οξειδωτικά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 1.16: (α) Απεικόνιση επαφής Μετάλλου-Ημιαγωγού σε φωτοκαταλυτική διεργασία και (β) Μέταλλο ως ηλεκτρόδιο καθόδου σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία

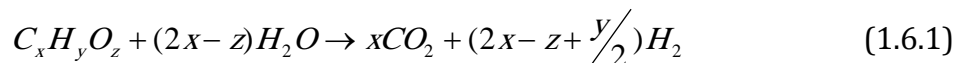
Στο Σχήμα 1.16 (α) παρουσιάζεται η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού και η μεταφορά του ηλεκτρονίου προς το μέταλλο σε μία φωτοκαταλυτική διεργασία ενώ στο (β) φαίνεται η χρήση του μετάλλου ως ηλεκτρόδιο καθόδου σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα.

1.6.2 Προσθήκη οργανικών ενώσεων

Με την προσθήκη οργανικών ενώσεων στο υπό εξέταση διάλυμα μπορεί να επιτευχθεί μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων με τις οπές και κατά συνέπεια αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Οι οργανικές ενώσεις διαδραματίζουν το ρόλο των «θυσιασθήριων» ενώσεων καθώς οξειδώνονται εύκολα από τις οπές ενώ ταυτόχρονα αποικοδομούνται παράγοντας χρήσιμα προϊόντα. Με άλλα λόγια, οι οργανικές ενώσεις εξουδετερώνουν τις φωτοπαραγόμενες οπές.

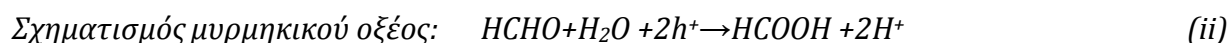
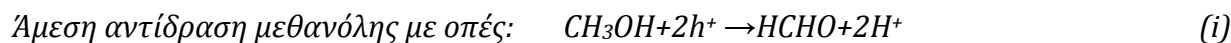
Οι πιο διαδεδομένες για τη χρήση τους ως θυσιασθήριες ενώσεις είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και η γλυκερόλη, λόγω της υψηλής τους απόδοσης και της προέλευσής τους αφού θεωρούνται σημαντικά προϊόντα βιομάζας [42-49].

Η αντίδραση αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων με το γενικό τύπο $C_xH_yO_z$ υπό αναερόβιες συνθήκες δίνεται από τον τύπο [45]:

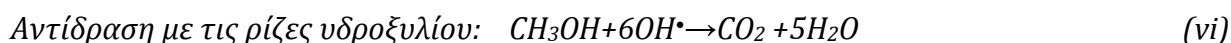
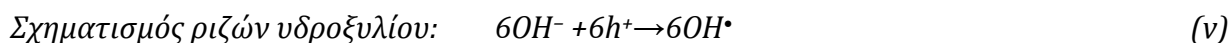


Όπως έχει αναφερθεί όταν ένας ημιαγωγός διεγείρεται από φωτόνια, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Οι οπές είναι εκείνες που προκαλούν τις οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

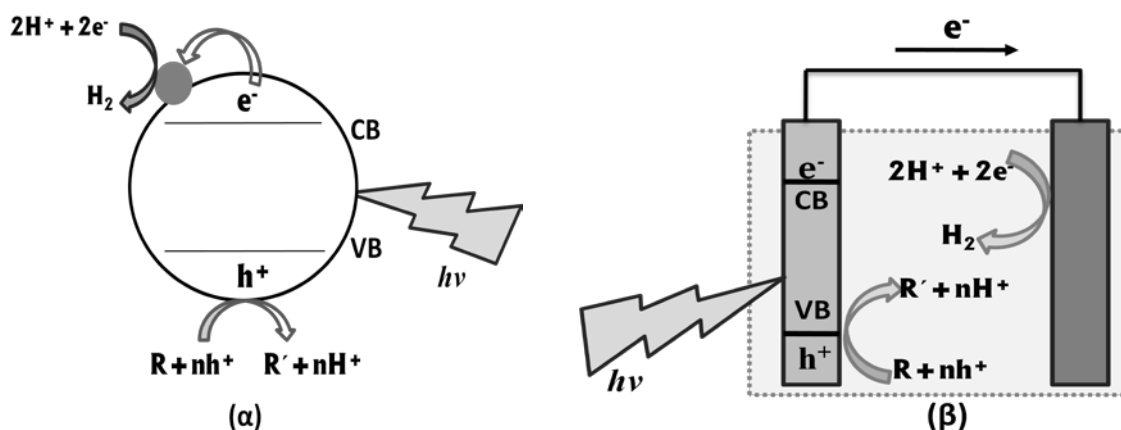
Για παράδειγμα στην περίπτωση της μεθανόλης, στο **ηλεκτρόδιο της ανόδου** όταν βρίσκεται σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον, συμβαίνουν οι αντιδράσεις: [49]



Στην περίπτωση που η άνοδος βρίσκεται σε βασικό περιβάλλον, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



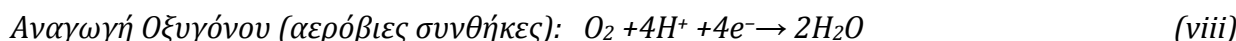
Οι πιο πάνω αντιδράσεις διακρίνονται σε εκείνες που συμβαίνουν σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον και σε εκείνες που συμβαίνουν σε βασικό περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του αριθμού των ιόντων υδροξυλίου. Όταν ο αριθμός των ιόντων υδροξυλίου είναι μικρός, όπως στο όξινο και στο ουδέτερο περιβάλλον, η οργανική ένωση και τα ενδιάμεσα προϊόντα αντιδρούν άμεσα με τις σπές, όπως φαίνεται και στις αντιδράσεις (i)-(iv). Αντίθετα, στην περίπτωση του βασικού περιβάλλοντος, όπου ο αριθμός των ιόντων υδροξυλίου (OH^-) είναι αρκετά μεγάλος, οι σπές αντιδρούν με τα ιόντα υδροξυλίου, αφού αυτά είναι πολύ αποδοτικές 'παγίδες' σπών.



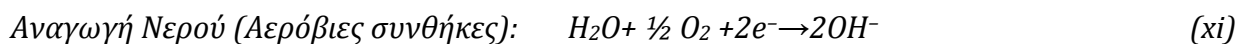
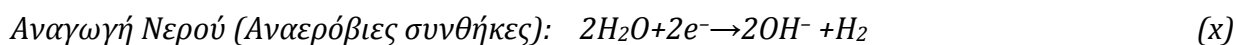
Σχήμα 1.17: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αναμόρφωσης οργανικών ουσιών σε (α) φωτοκαταλυτική διεργασία και (β) σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία [49]

Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προκαλούν αναγωγικές αντιδράσεις είτε στο ίδιο σημείο, δηλαδή στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του ημιαγωγού (Σχήμα 1.17(α)), όταν πρόκειται για φωτοκαταλυτικές διεργασίες, είτε στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, όταν πρόκειται για φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες (Σχήμα 1.17(β)).

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο **ηλεκτρόδιο της καθόδου** σε ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον είναι:



Όταν το περιβάλλον είναι βασικό τότε οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι:

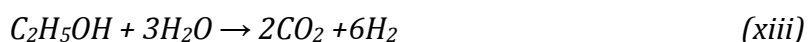


Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της μεθανόλης υπό αναερόβιες συνθήκες, θα είναι:



Όταν στο σύστημα επικρατούν αερόβιες συνθήκες, η αναμόρφωση της μεθανόλης θα οδηγήσει σε σχηματισμό νερού ή υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και όχι σε σχηματισμό μοριακού υδρογόνου.

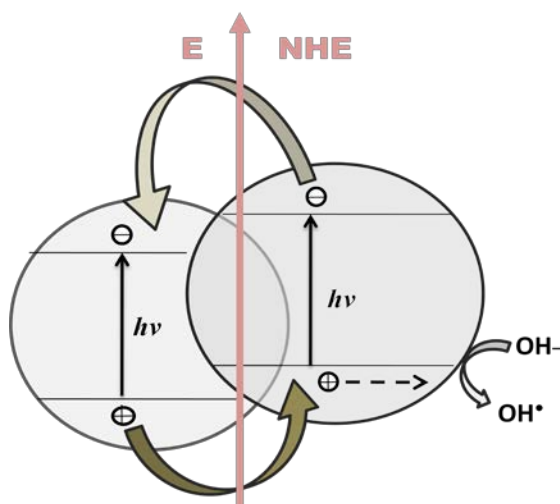
Παρόμοιες αντιδράσεις συμβαίνουν και στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, καταλήγοντας υπό αναερόβιες συνθήκες, στη συνολική αντίδραση:



Το ίδιο μοτίβο αντιδράσεων παρατηρείται και στις περιπτώσεις αναμόρφωσης μεγαλύτερων αλυσίδων αλκοολών, πολυολών, σακχάρων και οργανικών οξέων, παράγοντας χρήσιμα προϊόντα, όπως το μοριακό υδρογόνο (H₂).

1.6.3 Σύνθετοι Ημιαγωγοί

Η σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών στα φωτοκαταλυτικά συστήματα είναι μία ικανή μέθοδος άμβλυνσης του προβλήματος επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στα μεμονωμένα ηλεκτρόδια. Ένας καλός συνδυασμός των ενεργειακών τους ζωνών μπορεί να οδηγήσει τους φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο αποτρέποντας την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.18.



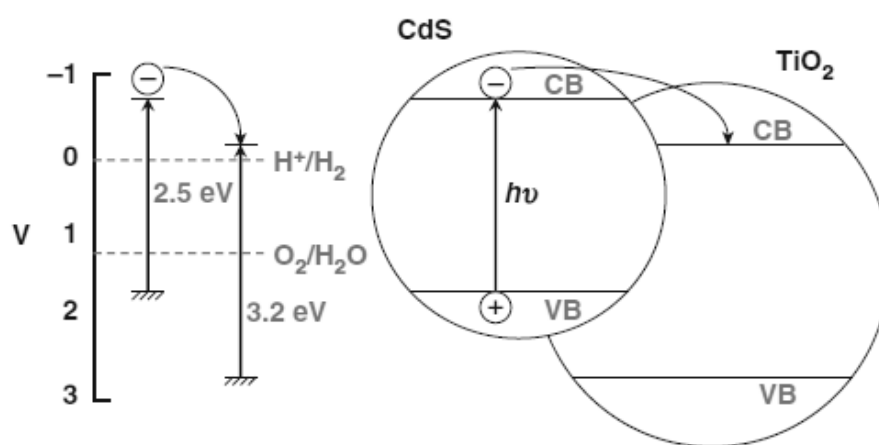
Σχήμα 1.18: Σύνθεση διαφορετικών μορίων ημιαγωγών [50]

Η μείξη ημιαγωγών είναι δυνατόν να διευρύνει το φάσμα απόκρισης του ημιαγωγού στο ορατό έχοντας ως αποτέλεσμα τη αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος.

Με την φωτοδιέγερση ενός σύνθετου ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού με το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, ενώ οι οπές μεταβαίνουν στη ζώνη σθένους του υλικού με το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο.

Η επιλογή των κατάλληλων ημιαγωγών όσον αφορά τις θέσεις των ενεργειακών ζωνών είναι πολύ σημαντική. Ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα μπορεί να συζευχθεί με έναν ημιαγωγό μικρότερου ενεργειακού χάσματος αλλά με υψηλότερη ενεργειακά ζώνη αγωγιμότητας και να δημιουργήσει ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα σύνθετων ημιαγωγών είναι αυτό του **TiO₂/CdS**. Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του CdS είναι υψηλότερα από τις αντίστοιχες του TiO₂, ενώ το μικρότερο ενεργειακό του χάσμα (2.5 eV) επιτρέπει τη διέγερσή του από το ορατό φως ($\lambda < 495\text{nm}$) για τη δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια εκχύνονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του CdS στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, αφήνοντας ελεύθερες τις οπές στη ζώνη σθένους του CdS να οξειδώσουν τα ροφημένα είδη, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 1.19. Μεταγενέστερες μελέτες έχουν αρχίσει να αναφέρουν το CdS και σαν φωτοευαίσθητοποιητή [52].



Σχήμα 1.19: Ενεργειακές θέσεις στο σύστημα TiO₂/CdS [51]

Ακόμα ένα πλεονέκτημα που παρουσιάζει το σύστημα ημιαγωγών TiO₂/CdS, είναι η προστασία των μορίων του CdS που προσφέρουν τα μόρια TiO₂ που τα περιβάλλουν, από τη φωτοδιάβρωση η οποία αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση του CdS στα υδατικά διαλύματα [53].

Η βιβλιογραφία αναφέρει πολλά παραδείγματα σύνθετων ημιαγωγών, με πιο χαρακτηριστικά αυτά που χρησιμοποιούν ημιαγωγούς όπως το CdS, το οποίο έχουμε ήδη αναφέρει, το ZnS [54-58], το WO₃ [49,54,59], το SnO₂ [60-61] και το SiO₂ [57,62].

Ο αποδοτικός διαχωρισμός ηλεκτρονίων και οπών, η απαλλαγή από τη φωτοδιάβρωση και η ταυτόχρονη διέγερση στο ορατό φάσμα έχει κάνει τη μέθοδο σύνθεσης ημιαγωγών μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου και αναμόρφωσης οργανικών ουσιών καθώς και σε φωτοβολταϊκά συστήματα.

1.6.4 Φωτοευαισθητοποίηση στο ορατό φως

Σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα η χρήση ενώσεων που έχουν την δυνατότητα απορρόφησης σε μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας, δηλαδή να διεγείρονται με το ορατό φως, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόκρισης του συστήματος στο ορατό φως. Τέτοιες ενώσεις μπορούν να είναι είτε χρωστικές, είτε άλλες οργανικές ουσίες που δρουν ως ευαισθητοποιητές (S), προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού [63-66].

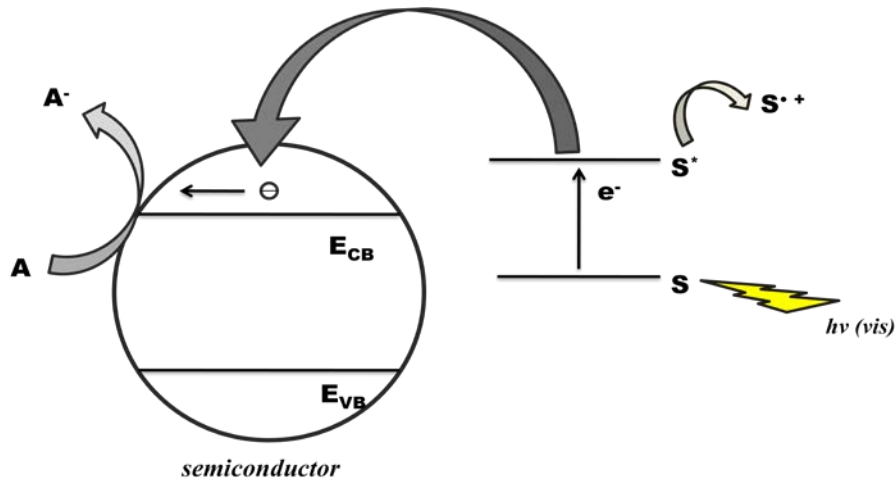
Όταν ορατό φως προσπίπτει στο σύστημα ημιαγωγού-φωτοευαισθητοποιητή, ο ευαισθητοποιητής διεγείρεται με αποτέλεσμα την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου, στην απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση (S^*):



Όταν ο ευαισθητοποιητής έχει την διεγερμένη του κατάσταση αρνητικότερα ενεργειακά από το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού, τα ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού για την έναρξη αναγωγικών αντιδράσεων ενώ ο ευαισθητοποιητής μετατρέπεται σε κατιονική ρίζα.



Στο Σχήμα 1.20 παρουσιάζεται ο μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης κατά την απορρόφηση ορατού φωτός από τον ευαισθητοποιητή, S.



Σχήμα 1.20: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού διέγερσης ενός φωτοευαίσθητοποιημένου ημιαγωγού από το ορατό φως

1.6.5 Ενίσχυση ημιαγωγού με ιόντα μετάλλων

Άλλη μία μέθοδος βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας είναι η ενίσχυση (doping) του ημιαγωγού με ιόντα μετάλλων, τα οποία μπορούν να έχουν σθένος μικρότερο ή μεγαλύτερο από το σθένος του ημιαγωγού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την επέκταση της απορρόφησης στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας με τροποποίηση των ιδιοτήτων και τη δημιουργία νέων ζωνών στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και για τη λειτουργία τους ως παγίδες φορέων φορτίου. Στην περίπτωση που ο ενισχυτής έχει σθένος μεγαλύτερο από τον ημιαγωγό δημιουργούνται στάθμες δότη στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ όταν ο ενισχυτής έχει σθένος μικρότερο από τον ημιαγωγό τότε στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού δημιουργούνται στάθμες δέκτη, κοντά στη ζώνη σθένους [67]. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι ο ενισχυτής πρέπει να βρίσκεται στη κατάλληλη συγκέντρωση (η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος των σωματιδίων) ούτως ώστε να επιτευχθεί βέλτιστη απόδοση και αποφευχθεί ο διαχωρισμός ημιαγωγού-ενισχυτή [68,69].

Η ικανότητα των ιόντων μετάλλου να ενεργούν ως παγίδες φορέων φορτίου εξαρτάται από την περιοχή στην οποία προσροφούνται. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα παρατηρείται όταν ο ενισχυτής βρίσκεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και όχι μακριά από αυτή γιατί έτσι διευκολύνεται η παγίδευση και η μεταφορά των φορέων φορτίου και αποτρέπεται η επανασύνδεσή τους.

Η απόδοση της ενίσχυσης με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης επηρεάζεται από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ του μετάλλου μετάπτωσης M . Για παράδειγμα τα ιόντα μετάλλου με πιο θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό από το

ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας, E_{CB} , του ημιαγωγού μειώνουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητά του.

Οι Choi et al. [70], μελετώντας την ενίσχυση του TiO_2 με ιόντα μετάλλων, παρατήρησαν ότι τα ενεργειακά επίπεδα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μετά από διέγερση στο ορατό φως, μεταβάλλονται με τον μηχανισμό:



Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που μεταφέρονται στον ημιαγωγό μπορούν να επανασυνδεθούν όπως φαίνεται παρακάτω:



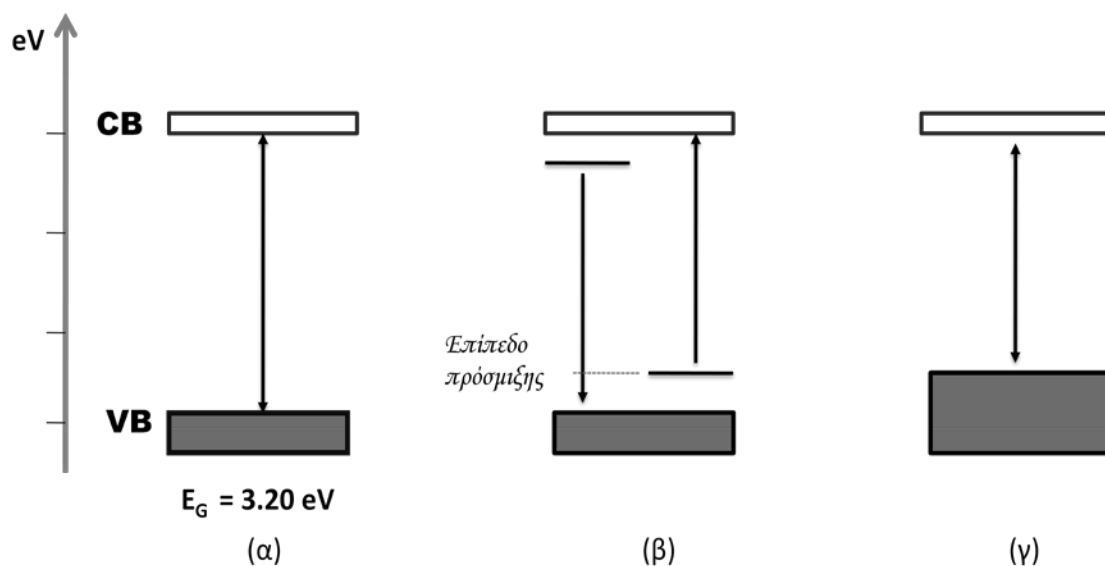
Πολλές περιπτώσεις ενίσχυσης με μέταλλα έχουν μελετηθεί χωρίς όμως όλες να έχουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας έχει παρατηρηθεί με ιόντα των μετάλλων Fe^{+3} , V^{+5} , Cu^{+2} , [71,72] ενώ με ενίσχυση του ημιαγωγού με ιόντα Cr^{+3} έχει παρατηρηθεί μείωση της απόδοσης [73].

1.6.6 Ενίσχυση ημιαγωγού με προσμίξεις

Η απόκριση ενός ημιαγωγίου οξειδίου στο ορατό φως μπορεί επίσης να αυξηθεί με την αντικατάσταση του οξυγόνου με αμέταλλα στοιχεία. Τέτοια στοιχεία μπορούν να είναι τα N, C, F, P, S και η χρήση τους μπορεί να δημιουργήσει νέες επιφανειακές στάθμες στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με αποτέλεσμα τη μείωσή του και τη μετατόπιση της απορρόφησης ακτινοβολίας προς το ορατό.

Μελέτες που έχουν γίνει [74-78] με εμπλουτισμένο TiO_2 , έχουν δείξει ότι υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση είχε το N σε σχέση με άλλα αμέταλλα στοιχεία. Τα άτομα του N, όταν εισέρχονται στο πλέγμα του ημιαγωγού, αντικαθιστούν τα άτομα του O_2 και το νέο υλικό που σχηματίζεται έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα και απορροφά στο ορατό.

Στο Σχήμα 1.21 παρουσιάζεται η επίδραση της πρόσμιξης με αμέταλλα στοιχεία, στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 .



Σχήμα 1.21: (α) Σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού χάσματος του TiO₂ χωρίς καμία πρόσμιξη, (β) οι νέες επιφανειακές στάθμες που σχηματίζονται μετά τον εμπλουτισμό και (γ) η μείωση του ενεργειακού χάσματος [78]

1.7 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Προκειμένου να κατανοήσουμε απόλυτα τις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μιας φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας, θα πρέπει πρώτα να εξηγηθούν κάποιοι βασικοί όροι της ηλεκτροχημείας.

Η μελέτη της ηλεκτροχημείας αφορά χημικές αντιδράσεις που είτε καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια, είτε το αποτέλεσμά τους είναι να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια.

Όταν παράγεται ή καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια τότε μιλάμε για δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή για ροή ηλεκτρονίων προς μία ορισμένη κατεύθυνση.

Η χημική αντίδραση που παρουσιάζει την ανταλλαγή φορτίου είναι:



Όπου n , m είναι οι αριθμοί οξείδωσης των A , B αντίστοιχα και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά τη χημική αντίδραση. Σύμφωνα με την πιο πάνω αντίδραση, το χημικό είδος A^n ανάγεται, προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια z , στη μορφή $A^{(n-z)}$, ενώ το χημικό είδος B^m , οξειδώνεται προσδίδοντας ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε $B^{(m+z)}$.

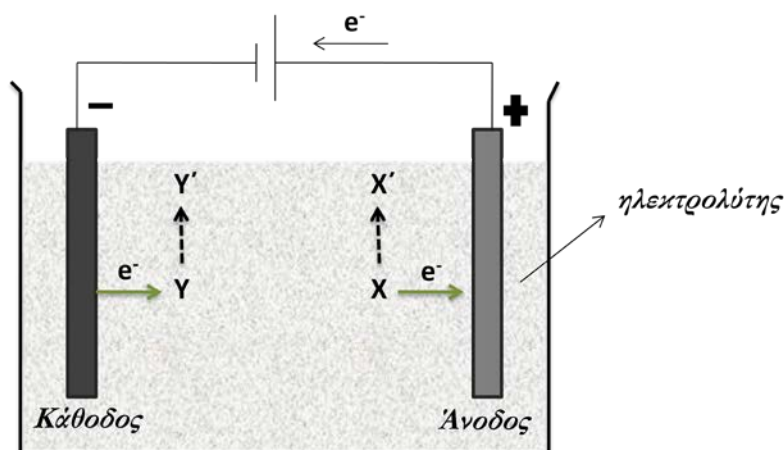
Αν η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει σε δύο διαφορετικά σημεία (A) και (B), του συστήματος, τα οποία βρίσκονται σε ηλεκτρική επικοινωνία μέσω ενός ηλεκτρικού μεταλλικού αγωγού τότε οι αντιδράσεις παίρνουν τη μορφή:





Η αντίδραση (1.7.2) παριστάνει την οξειδωση στη θέση (A) και η αντίδραση (1.7.3) την αναγωγή στη θέση (B). Τα σημεία αυτά καλούνται *ηλεκτρόδια*. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξειδωση ονομάζεται *άνοδος*, και το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή ονομάζεται *κάθοδος*. Οι παραπάνω διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος (υπό τη μορφή ροής ηλεκτρονίων) στον αγωγό που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια αλλά και την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος (υπό τη μορφή αρνητικών και θετικών ιόντων) στο ιονικό διάλυμα που συνδέει τα ηλεκτρόδια. Το κύκλωμα κλείνει, δηλαδή εξασφαλίζεται η ηλεκτρική συνέχεια, εξαιτίας της μεταφοράς φορτίου στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες.

Η πιο απλή διάταξη ενός ηλεκτροχημικού κελιού παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.22.



Σχήμα 1.22: Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού

Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε επαφή με ηλεκτρολύτη (ο οποίος έχει τη δυνατότητα αγωγής ιόντων μέσα από τη μάζα του) και συνδέονται εξωτερικά μέσω κυκλώματος. Οι αντιδράσεις θα συμβούν όταν τα δύο ηλεκτρόδια έρθουν σε επαφή και θα σταματήσουν να συμβαίνουν όταν τα ηλεκτρόδια αποσυνδεθούν. Με την προσθήκη ενός αμπερομέτρου στο κύκλωμα μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό φορτίο που διαπερνά τα ηλεκτρόδια και κατ' επέκταση ο αριθμός των μορίων των αντιδρώντων που μετατρέπονται σε προϊόντα κατά την αντίδραση ενώ με την προσθήκη ενός βολτόμετρου μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται. Για την επιβολή δυναμικού, στο εξωτερικό κύκλωμα προστίθεται μία ηλεκτρική πηγή (π.χ. μπαταρία) η οποία θα ενισχύσει την μη αυθόρμητη ή αντιστρεπτή κατεύθυνση της αντίδρασης. Οι συσκευές αυτές μπορούν να αντικατασταθούν με μία πιο σύγχρονη, τον ποτενσιοστάτη, ο οποίος μπορεί να διεξάγει τις λειτουργίες της πηγής, του βολτόμετρου και του αμπερομέτρου.

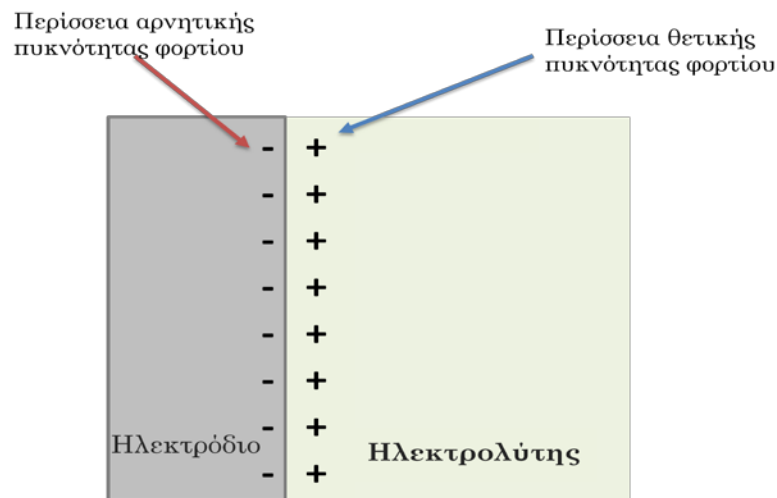
Η μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος ισούται με το ρυθμό του ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται στο κύκλωμα.

1.7.1 Κίνηση ιόντων στον ηλεκτρολύτη

Μία τυπική ηλεκτροχημική διεργασία περιλαμβάνει την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (από και προς τα ηλεκτρόδια) και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Στην ηλεκτροχημεία, ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικός αγωγός εμβαπτισμένος σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά την επαφή του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη παρουσιάζεται διαχωρισμός θετικού και αρνητικού φορτίου, εξαιτίας των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα και στα δίπολα του διαλύτη στη διεπιφάνεια και οι οποίες είναι διαφορετικές από τις δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα όταν βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Το Σχήμα 1.23 παριστά τη μεταβολή της πυκνότητας φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.23: Σχηματική παράσταση μεταβολής πυκνότητας φορτίου στη διεπιφάνεια

Η ανταλλαγή ηλεκτρικού φορτίου στη διεπιφάνεια οδηγεί στην εμφάνιση ηλεκτρικού πεδίου και στην ανάπτυξη μίας διαφοράς δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.

Όταν οι δύο φάσεις έρθουν σε επαφή, γίνεται μια αναδιάταξη των ειδών της διεπιφάνειας με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικού ή θετικού φορτίου στην πλευρά του ηλεκτρολύτη και την έλλειψη φορτίου στην πλευρά του ηλεκτροδίου. Η φόρτιση του ηλεκτρολύτη οδηγεί στην ανταλλαγή φορτίων και κατά συνέπεια στη φόρτιση του

ηλεκτροδίου με ίσο αλλά αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Αυτού του είδους η ανταλλαγή φορτίων είναι η αιτία εμφάνισης της διαφοράς δυναμικού, που θα αυξάνεται μέχρι τη στιγμή που οι ρυθμοί μεταφοράς φορτίου από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο γίνουν ίσοι. Στο σημείο αυτό, το σύστημα που αποτελείται από τις δύο φάσεις, θα βρίσκεται σε ισορροπία.

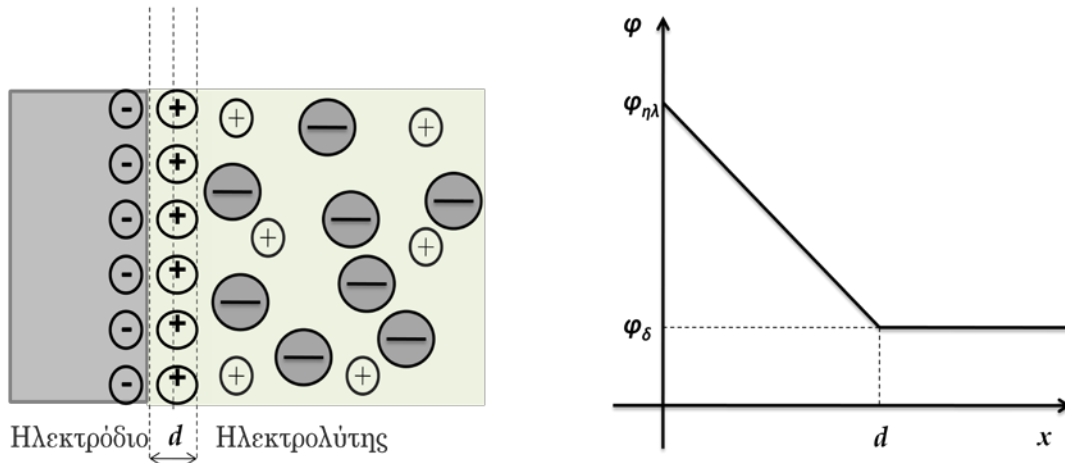
Στην προσπάθεια να ερμηνευτούν τα πειραματικά δεδομένα κατά τη θερμοδυναμική μελέτη στην περιοχή της διεπιφάνειας αναπτύχθηκαν διάφορα πρότυπα, όπως: Helmholtz (1879), Gouy-Charman (1913) και Stern (1924).

Πρότυπο Helmholtz

Σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου, έλκει ηλεκτροστατικά πάνω στην επιφάνειά του (η οποία είναι σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη), ένα μονομοριακό στρώμα ίσων αλλά αντίθετα φορτισμένων ιόντων, το οποίο κατανέμεται ομοιόμορφα σε ένα παράλληλο προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου επίπεδο και πολύ κοντά σε αυτήν, γνωστό ως εξωτερικό επίπεδο Helmholtz [79]. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται γραμμικά. Στο πρότυπο Helmholtz η διπλοστοιβάδα συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες και το φορτίο της (q) δίνεται από την εξίσωση:

$$q = \left(\frac{\kappa \epsilon_0}{d} \right) V \quad (1.7.4)$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων πλακών (δηλαδή το πάχος της διπλοστοιβάδας), κ είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού ανάμεσα στις πλάκες, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού (ίση με $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$) και V η διαφορά δυναμικού ως προς τη μονάδα επιφάνειας.



Σχήμα 1.24: Σχηματική αναπαράσταση της διπλοστοιβάδας Helmholtz και γραφική παράσταση της πτώσης του δυναμικού (φ) κατά μήκος της διπλοστοιβάδας.

Η χωρητικότητα της διεπιφάνειας, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$C_H = \frac{dq}{dV} = \frac{\kappa \epsilon_0}{d} \quad (1.7.5)$$

Συνεπώς σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, η χωρητικότητα της διεπιφάνειας δεν εξαρτάται από το δυναμικό στα άκρα της.

Η ανάγκη για καλύτερη ερμηνεία της κατάστασης στη διεπιφάνεια και την εξάρτηση της χωρητικότητας από τη διαφορά δυναμικού οδήγησε στην ανάπτυξη άλλων προτύπων.

Πρότυπο Gouy - Chapman

Σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, όλες οι μεταβολές στον ηλεκτρολύτη εντοπίζονται στην περιοχή μεταξύ των πλακών που συγκροτούν τον πυκνωτή. Αυτές οι μεταβολές όμως επηρεάζουν σε ένα βαθμό και ιόντα που βρίσκονται κοντά στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Για το λόγο αυτό οι Gouy - Chapman διατύπωσαν ένα βελτιωμένο πρότυπο, το πρότυπο της διάχυτης διπλοστοιβάδας, κατά το οποίο, η περίσσεια πυκνότητας φορτίου δεν παραμένει εντοπισμένη σε ένα επίπεδο αλλά επεκτείνεται στον ηλεκτρολύτη και μειώνεται καθώς απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο. Για την περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Poisson στη μία διάσταση :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\kappa} \quad (1.7.8)$$

Όπου ρ η πυκνότητα φορτίου, κ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και x η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ολοκληρώνοντας και λαμβάνοντας υπόψη ότι για $\chi=0$, $\varphi=\varphi(0)$, όπου $\varphi(0)$ το δυναμικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καταλήγουμε σε μία εκθετική σχέση για τη μεταβολή του δυναμικού $\varphi(\chi)$ ως προς την απόσταση.

$$\phi(x) = \phi(0)e^{-k_D x} \quad (1.7.9)$$

Το k_D δίνεται από τη σχέση [79]:

$$k_D = \left(\frac{2e^2 N_{AV} c^0}{\kappa \epsilon_0 kT} \right)^{0.5} I^{0.5} = BI^{0.5} \quad (1.7.10)$$

Όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου (ίσο με $1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), N_{AV} ο αριθμός Avogadro (ίσος με $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c^0 είναι η πρότυπη γραμμομοριακή συγκέντρωση σε mol/m^3 , k είναι η σταθερά Boltzmann (ίση με $1.381 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και I η ιοντική ισχύς που υπολογίζεται από τις συγκεντρώσεις και τα σθένη όλων των ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα. Η ιοντική ισχύς είναι μέτρο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και οφείλεται στην παρουσία κάθε ιόντος του διαλύματος.

($I = 0.5 \sum_i c_i z_i^2$, όπου c οι συγκεντρώσεις και z τα σθένη των ιόντων)

Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας σύμφωνα με το πρότυπο των Gouy-Charman είναι:

$$C = \sqrt{\left(\frac{2\kappa \epsilon_0 z^2 e^2 c^0}{kT} \right)} \cos \frac{ze\phi(0)}{kT} \quad (1.7.11)$$

Δηλαδή δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το δυναμικό που δημιουργείται στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Πρότυπο Stern

Το πρότυπο των Gouy-Charman μπορεί να προβλέψει τις ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας για πολύ αραιά διαλύματα. Ο Stern διατύπωσε ένα νέο πρότυπο προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα για πυκνά διαλύματα, το οποίο είναι συνδυασμός του πρότυπου του Helmholtz και των Gouy-Charman.

Η πρώτη παραδοχή του πρότυπου του Stern είναι τα κέντρα των ιόντων δεν μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε απόσταση μεγαλύτερη από μία καθορισμένη τιμή a .

Η δεύτερη παραδοχή είναι το συνολικό φορτίο του διαλύματος μπορεί να διαχωριστεί σε δύο συνιστώσες: (α) το φορτίο q_H που βρίσκεται ακινητοποιημένο κοντά στο ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (όπως στο πρότυπο Helmholtz) και (β) το φορτίο q_G

που βρίσκεται διάχυτο στο διάλυμα. Δηλαδή, το συνολικό φορτίο στο διάλυμα δίνεται από τη σχέση:

$$q_s = q_H + q_G \quad (1.7.12)$$

Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας σύμφωνα με το πρότυπο του Stern [80] είναι:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (1.7.13)$$

Όπου C η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας, C_H η χωρητικότητα Helmholtz και C_G η χωρητικότητα Gouy-Charman.

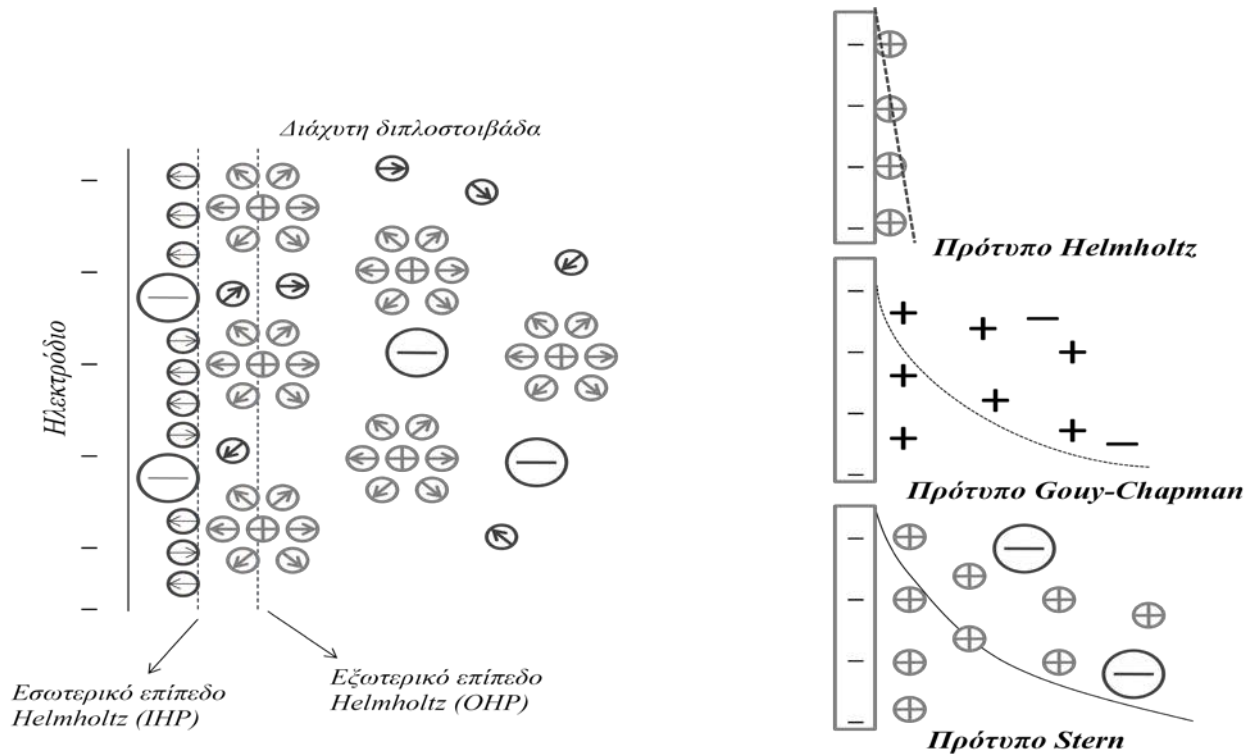
Συνεπώς η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια αποτελείται από δύο πυκνωτές σε σειρά. Έναν τύπου Helmholtz και έναν τύπου Gouy-Charman.

Όταν η συγκέντρωση (c^0) είναι μεγάλη, σύμφωνα με την εξίσωση (1.7.11) η χωρητικότητα Gouy-Charman C_G , μεγαλώνει, ενώ η χωρητικότητα Helmholtz C_H , παραμένει σταθερή (είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης). Σε αυτή την περίπτωση ισχύει:

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \quad (1.7.14)$$

Δηλαδή για πυκνά διαλύματα ισχύει το πρότυπο Helmholtz, ενώ αντίστοιχα για αραιά διαλύματα, όπου η C_G γίνεται μικρότερη της C_H , ισχύει το πρότυπο Gouy Charman.

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G} \quad (1.7.15)$$



Σχήμα 1.25: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και αντίστοιχη μεταβολή δυναμικού με την απόσταση στα τρία πρότυπα

1.7.2 Δυναμικά φάσεων και διαφορά δυναμικού στην ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια

Κάθε διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη παρουσιάζει μία διαφορά δυναμικού ή αλλιώς δυναμικό ημιστοιχείου, το οποίο ισοδυναμεί με :

$${}^M\Delta^S\phi = \phi_M - \phi_S \quad (1.7.16)$$

Ισούται δηλαδή, με τη διαφορά των εσωτερικών δυναμικών (inner potentials) των δύο φάσεων ϕ_M, ϕ_S , ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη αντίστοιχα [79].

Το εσωτερικό δυναμικό μιας φορτισμένης φάσης χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του ηλεκτρικού δυναμικού στο εσωτερικό της φάσης με σημείο αναφοράς ένα σημείο στο κενό σε άπειρη απόσταση. Είναι το πηλίκο του απαιτούμενου έργου για τη μεταφορά ενός δοκιμαστικού θετικού φορτίου από ένα σημείο στο κενό σε άπειρη απόσταση σε ένα σημείο στο εσωτερικό της ίδιας φάσης δια το φορτίο αυτό. Το έργο αυτό χωρίζεται σε δύο συνιστώσες: (α) Στο έργο που απαιτείται για τη μεταφορά του θετικού φορτίου στο κενό από ένα σημείο σε άπειρη απόσταση σε ένα σημείο σε μικρή απόσταση από τη θεωρούμενη φάση, πέραν του οποίου αρχίζει να γίνεται σημαντική η «κατοπτρική» δύναμη σε σύγκριση με την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Η απόσταση για την οποία αρχίζει να γίνεται σημαντική η κατοπτρική δύναμη είναι της τάξης των 10^{-5}cm και σε

μικρότερη απόσταση το φορτίο παύει να είναι δοκιμαστικό και διαταράσσει με την παρουσία του την υφιστάμενη κατάσταση στη θεωρούμενη φάση, μεταβάλλοντας εξ επαγωγής το ηλεκτρικό φορτίο της. Η συνιστώσα αυτή αντιστοιχεί στο **εξωτερικό δυναμικό** ή αλλιώς **δυναμικό Volta, ψ** .

(β) Στο έργο που απαιτείται για τη μεταφορά του δοκιμαστικού θετικού φορτίου διά του ορίου της φάσης στο εσωτερικό της το οποίο αντιστοιχεί στην ηλεκτρική αλληλεπίδραση με τη στοιβάδα προσανατολισμένων διπόλων στα όρια της φάσης. Η συνιστώσα αυτή ονομάζεται και **επιφανειακό δυναμικό χ** .

Έτσι για τη φάση j , ισχύει:

$$\phi_j = \psi_j + \chi_j \quad (1.7.17)$$

Το απόλυτο δυναμικό ${}^M\Delta^S\phi$ ενός ημιστοιχείου, ή η διαφορά εσωτερικού δυναμικού μεταξύ δύο φάσεων, δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Μπορεί όμως να γίνει μέτρηση της μεταβολής $\delta({}^M\Delta^S\phi)$ της διαφοράς δυναμικού στη διεπιφάνεια, η οποία μπορεί να συσχετιστεί με το ρυθμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια αυτή.

1.7.3 Πολώσιμες και Μη πολώσιμες διεπιφάνειες και Ηλεκτρόδια Αναφοράς

Η μεταβολή διαφοράς δυναμικού σε μία ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια, ή αλλιώς η πόλωση της διεπιφάνειας, είναι δυνατόν να επιτευχθεί με μεταβολή της κατανομής και του μεγέθους του φορτίου σε καθεμιά από τις δύο πλευρές της.

Σε μία ιδανικά μη πολώσιμη διεπιφάνεια δεν μπορεί να συμβεί μεταβολή κατανομής με εισροή φορτίου, εξαιτίας της μηδενικής αντίστασης που παρουσιάζει η διεπιφάνεια στη δίοδο ηλεκτρικού φορτίου. Έτσι το φορτίο μεταφέρεται μέσω της διεπιφάνειας χωρίς να μεταβάλλει την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου και επομένως ούτε τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των πλευρών της.

Σε μία ιδανικά πολώσιμη διεπιφάνεια δεν επιτρέπεται η δίοδος φορτίου (ηλεκτρικού ρεύματος), άρα η εισροή ηλεκτρικού φορτίου στη διεπιφάνεια προκαλεί τη μεταβολή της κατανομής και του μεγέθους του φορτίου στις δύο πλευρές της. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αδυναμίας δίοδου του φορτίου αυτού διαμέσου της διεπιφάνειας και εξακολουθεί να συμβαίνει μέχρι να αποκατασταθεί μόνιμη κατάσταση και μία νέα τιμή διαφοράς δυναμικού, η οποία θα εξαρτάται από την τιμή της τάσης της εξωτερικής πηγής που επιβάλλει το φορτίο.

Η ιδιότητα των μη πολώσιμων διεπιφανειών, να διατηρούν σταθερή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο πλευρών τους, με τη μεταβολή της εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ενός ηλεκτροχημικού κελιού, είναι αυτή που τους επιτρέπει τη χρήση τους ως *ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία αναφοράς*.

Όταν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί συνδεθεί ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, υπό συνθήκες μηδενικού ρεύματος, μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ή διαφορετικά η ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) ή το δυναμικό ή η τάση του ηλεκτροχημικού κελιού.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτροδίων αναφοράς είναι το κανονικό ή πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (normal hydrogen electrode, NHE ή standard hydrogen electrode, SHE), το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) και το ηλεκτρόδιο καλομέλανος (calomel electrode, Hg/Hg₂Cl₂) [82].

Η τιμή του σχετικού δυναμικού E , ενός ημιστοιχείου, εξαρτάται από την επιλογή του ηλεκτροδίου αναφοράς. Έτσι για την σύγκριση των σχετικών δυναμικών διάφορων ημιστοιχείων έχει συμφωνηθεί από τους επιστήμονες η επιλογή, ως κοινή βάση, του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (NHE).

Όταν κατά τη μέτρηση τα ηλεκτροενεργά είδη στο ημιστοιχείο βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση στους 25°C, δηλαδή έχουν μοναδιαία τιμή ενεργότητας ή pH=0, τότε η μετρούμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη, η πρότυπη ηλεκτρεγερτική δύναμη του ηλεκτροχημικού κελιού, ονομάζεται πρότυπο ή κανονικό δυναμικό E° του ημιστοιχείου ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου. Πρότυπη κατάσταση μίας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25°C, και πίεση 1atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $C=1M$.

Σύμφωνα με τη σύμβαση της IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) το δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου στην κλίμακα των πρότυπων ηλεκτροδιακών δυναμικών έχει τιμή ίση με το μηδέν $E^{\circ}_{NHE}=0$, η οποία στην απόλυτη κλίμακα αντιστοιχεί σε -4.43eV. Η κλίμακα κανονικών δυναμικών των διάφορων ημιστοιχείων (ηλεκτροδίων) περιλαμβάνει τις τιμές κανονικού δυναμικού στην περίπτωση αντίδρασης αναγωγής ιόντων στο ημιστοιχείο. Αν η πραγματική δράση είναι η οξείδωση τότε το κανονικό δυναμικό θα μετράται με αντίθετο πρόσημο. Από τα γνωστά (από πίνακες) πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής μπορεί να υπολογιστεί το κανονικό δυναμικό του κελιού, από το άθροισμα

$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{οξειδωσης}} + E^{\circ}_{\text{αναγωγής}}$, ενώ το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα μεταβάλλεται (E) με τη μεταβολή του pH σύμφωνα με την εξίσωση (1.4.2).

| <i>Ημιαντίδραση</i> | <i>E° σε V</i> | <i>Ημιαντίδραση</i> | <i>E° σε V</i> |
|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
| $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ | - 3.045 | $\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0.440 |
| $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$ | -2.925 | $\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$ | -0.403 |
| $\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$ | -2.925 | $\text{Co}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$ | -0.280 |
| $\text{Ba}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$ | -2.900 | $\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ | -0.230 |
| $\text{Sr}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$ | -2.890 | $\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$ | -0.136 |
| $\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$ | -2.760 | $\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$ | -0.126 |
| $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ | -2.711 | $\text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ | 0 |
| $\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2.375 | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ | +0.400 |
| $\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ | -1.663 | $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ | +0.799 |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | -0.830 | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | +0.680 |
| $\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0.763 | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.230 |

Πίνακας 1: Πρότυπα δυναμικά αναγωγής στους 25°C για υδατικά διαλύματα

Η σχέση που συνδέει την ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG για τη συνολική αντίδραση είναι:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.7.18)$$

Όπου n είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων στην άνοδο ή στην κάθοδο του ηλεκτροχημικού στοιχείου και F η σταθερά του Faraday (96485 C/gr-eq).

Η σχέση 1.7.18. με βάση την θερμοδυναμική φυσική σημασία της ΔG , δίνει το μέγιστο ηλεκτρικό έργο το οποίο μπορεί να παραχθεί από ένα ηλεκτροχημικό σύστημα ή ισοδύναμα το μέγιστο ηλεκτρικό έργο στο οποίο είναι δυνατό να μετατραπεί η χημική ενέργεια των αντιδρώντων.

Στον παρακάτω Πίνακα 2, παρουσιάζονται τα σχετικά δυναμικά των συνηθέστερων ηλεκτροδίων αναφοράς στους 25°C ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

| <i>Reference electrodes</i> | <i>Potentials at 25° C vs. NHE</i> |
|---|------------------------------------|
| Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0.1M) | +0.3337 V |
| Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1M) NCE (Normal calomel) | + 0.2801 V |
| Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (3.5M) | + 0.2500 V |
| Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (sat'd) SCE (saturated calomel) | + 0.2412 V |
| Ag/AgCl, KCl (0.1M) | + 0.2881 V |
| Ag/AgCl, KCl (3M) | + 0.2100 V |
| Ag/AgCl, KCl (3.5M) | + 0.2050 V |
| Ag/AgCl, KCl (sat'd) | + 0.1970 V |

Πίνακας 2: Τιμές δυναμικών των συνηθέστερων ηλεκτροδίων αναφοράς, Hg/Hg₂Cl₂ και Ag/AgCl ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) [81]

1.7.4 Ρυθμός ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Μία ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε αυθόρμητα, αν αντιστοιχεί σε αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ($\Delta G < 0$, $E > 0$), είτε με παροχή ηλεκτρικού έργου. Ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

Σε μία ηλεκτρισμένη (που διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα) διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη το ηλεκτρικό ρεύμα αντιστοιχεί σε προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας, η οποία κατευθύνεται είτε από το διάλυμα προς το ηλεκτρόδιο, στην άνοδο, είτε από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα, στην κάθοδο. Τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια στην άνοδο προέρχονται από αντίδραση οξειδωσης ενώ τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια στην κάθοδο προέρχονται από αντίδραση αναγωγής.

Η μεταφορά φορτίου, δηλαδή, ή αλλιώς η δίοδος ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, υποδηλώνει πραγματοποίηση τουλάχιστον μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδωσης ή αναγωγής ή αλλιώς χημικού μετασχηματισμού.

Για να μπορεί να μετρηθεί ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ημιστοιχείο, εκφρασμένο σε mol ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου, θα πρέπει να μετρηθεί το φορτίο το οποίο διέρχεται διαμέσου της επιφάνειας, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος:

$$|i| = I A_{el} \quad (1.7.19)$$

Όπου I είναι το ρεύμα το οποίο διαρρέει την διεπιφάνεια και A_{el} είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η σχέση (1.7.19) αναλύεται σε :

$$|i| = n F r \quad (1.7.20)$$

Όπου n είναι ο ρυθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων στην ηλεκτροχημική αντίδραση, F είναι η σταθερά του Faraday και r ο ρυθμός της αντίδρασης.

Όπως αναφέρεται πιο πάνω κατά τη μεταφορά φορτίου σε μία ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια, συμβαίνουν τουλάχιστον μία αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο ή μία αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο. Στην πραγματικότητα σε κάθε ηλεκτρόδιο λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και οι δύο αντιδράσεις ως συνέπεια της αρχής της μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας, κατά την οποία αν είναι δυνατή μια στοιχειώδης αντίδραση μεταξύ ιόντων προς μία κατεύθυνση, τότε είναι εξίσου δυνατή και προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Όπως για παράδειγμα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής υδρογόνου, συμβαίνουν:



Εξαιτίας όμως της σύνδεσης της καθόδου με τον αρνητικό πόλο της πηγής, ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής r_c είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης r_a , και έτσι στο ηλεκτρόδιο λαμβάνει χώρα *συνολικά* αναγωγή των ιόντων υδρογόνου.

Κατά σύμβαση η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημική οξείδωση (ανοδική πυκνότητα ρεύματος), λαμβάνεται ως θετική ($i_a > 0$) και η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημική αναγωγή (καθοδική πυκνότητα ρεύματος) λαμβάνεται ως αρνητική ($i_c < 0$).

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται μέσω μιας διεπιφάνειας προς το εξωτερικό κύκλωμα ισούται με το άθροισμα της ανοδικής και της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος.

$$i = i_a + i_c \quad (1.7.21)$$

Στην περίπτωση που το ηλεκτροχημικό στοιχείο δεν διαρρέεται από ρεύμα και αποκαθίσταται ηλεκτροχημική ισορροπία, τότε οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής σε κάθε διεπιφάνεια είναι ίσοι και κατ' επέκταση και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος είναι ίσες.

$$i_{a,eq} = |i_{c,eq}| = i_0, \text{ (σε κατάσταση ισορροπίας)} \quad (1.7.22)$$

Η i_0 καλείται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και η τιμή της εξαρτάται από την ηλεκτροχημική αντίδραση στη διεπιφάνεια, τη φύση του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου, την ενεργότητα των ηλεκτροενεργών ειδών και τη θερμοκρασία.

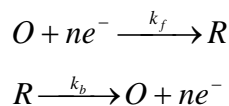
Σε μία ιδανικά μη πολώσιμη διεπιφάνεια η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής τείνει στο άπειρο ενώ στην περίπτωση μίας ιδανικά πολώσιμης διεπιφάνειας η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής τείνει στο μηδέν.

1.7.4 Δυναμικό και ενέργεια ενεργοποίησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία πολώσιμη διεπιφάνεια όταν διαρρέεται από ρεύμα τότε στα άκρα της μεταβάλλεται η διαφορά δυναμικού εξαιτίας της μεταβολής της κατανομής και του μεγέθους του φορτίου. Έτσι ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σχετίζεται με τη διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια που συμβαίνει η αντίδραση.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρονίων) δια της διεπιφάνειας με αποτέλεσμα την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου ή αλλιώς διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια η οποία θα επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Έστω μία γενική ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Όπου O παριστά το είδος που ανάγεται και R παριστά το είδος που οξειδώνεται.

Το ολικό ρεύμα είναι η διαφορά του ανοδικού ρεύματος από το καθοδικό:

$$i = i_b - i_f \quad (1.7.23)$$

Οι αντίστοιχες, ανοδική και καθοδική ενέργεια ενεργοποίησης, στο δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης είναι ΔG_{0c} και ΔG_{0a} .

$$\Delta G_a = \Delta G_{0a} - (1-\alpha) nFE \quad (1.7.24)$$

$$\Delta G_c = \Delta G_{0c} + \alpha nFE \quad (1.7.25)$$

Όπου α οι ενεργότητες των ειδών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, F η σταθερά του Faraday και n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων.

Οι κινητικές σταθερές της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι:

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad (1.7.26)$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^0)} \quad (1.7.27)$$

Ενώ για το δυναμικό ισχύει η εξίσωση Nernst:

$$E_{redox} = E_{redox}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right] \quad (1.7.28)$$

Όπου E^o το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, E η ηλεκτρεγερτική δύναμη, T η απόλυτη θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R=8.314 \text{ J/K.mol}$) και C_{ox} , C_{red} οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις οξειδωσης και αναγωγής.

1.7.5 Υπέρταση ηλεκτροχημικού στοιχείου

Όταν ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο διαρρέεται από ρεύμα, τότε η διαφορά δυναμικού V , μεταξύ των δύο ημιστοιχείων του έχει διαφορετική τιμή σε σχέση με την ηλεκτρεγερτική του δύναμη. Η διαφορά μεταξύ V ($=V_{cath}-V_{anod}$) και E ονομάζεται *υπέρταση* (n_{cell}) του ημιστοιχείου.

$$n_{cell} = V - E \quad (1.7.29)$$

Η διαφορά μεταξύ του δυναμικού V ενός ηλεκτροχημικού ημιστοιχείου όταν διαρρέεται από ρεύμα και της ηλεκτρεγερτικής δύναμης E (υπέρταση ημιστοιχείου), οφείλεται στην πτώση της ωμικής αντίστασης στον ηλεκτρολύτη και στις αναπτυσσόμενες υπερτάσεις στα δύο ημιστοιχεία.

$$V = E - (n_{anod} - n_{cathod} + IR_{elec}) \quad (1.7.30)$$

Όπου I το ηλεκτρικό ρεύμα και R_{elec} η ωμική αντίσταση ηλεκτρολύτη.

Η υπέρταση εκφράζει τις ενεργειακές απώλειες, εξαιτίας μη αντιστρεπτών φαινομένων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και σε αντίθεση με τη διαφορά δυναμικού, δύναται να μετρηθεί πειραματικά.

Η μέτρηση της υπέρτασης ενός μεμονωμένου ημιστοιχείου (ανόδου ή καθόδου) σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, προϋποθέτει μηδενική υπέρταση στο δεύτερο ημιστοιχείο. Η ανάπτυξη μηδενικής υπέρτασης με τη μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος είναι χαρακτηριστικό των μη πολώσιμων επιφανειών. Συνεπώς για να μετρηθεί η υπέρταση ενός ημιστοιχείου, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) θα πρέπει να συνδυαστεί με ένα άλλο μη πολώσιμο ημιστοιχείο.

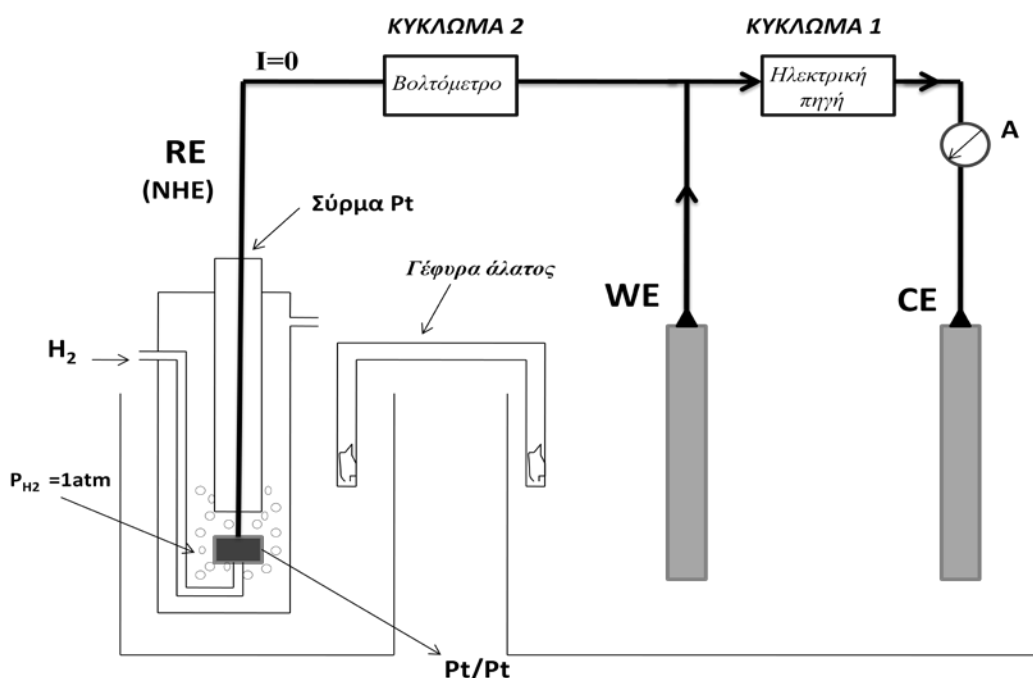
Επίσης για την μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας απαιτείται μηδενισμός ή μέτρηση της ωμικής υπέρτασης ($n_{ohm}=IR_{elec}$).

Η ελαχιστοποίηση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη μεταξύ ανόδου και καθόδου μπορεί να επιτευχθεί στην υδατική ηλεκτροχημεία με προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ενός αδρανούς αλλά ιδιαίτερα αγωγίμου υπό τη μορφή διαλύματος ηλεκτρολύτη, όπως για παράδειγμα το KCl. Ο ηλεκτρολύτης αυτός θα ονομάζεται φέρων ηλεκτρολύτης διότι τα

ιόντα του μπορούν να μεταφέρουν το ρεύμα χωρίς να λαμβάνουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια.

Αν στο ηλεκτροχημικό στοιχείο οι ηλεκτρολύτες στην πλευρά του ηλεκτροδίου εργασίας και στο δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι διαφορετικοί τότε για την σύνδεση των δύο διαλυμάτων χρησιμοποιείται γέφυρα άλατος η οποία έχει πολύ μικρή ωμική αντίσταση (π.χ. KCl) και αποτρέπει την ανάπτυξη μιας πρόσθετης διαφοράς δυναμικού (δυναμικό υγρής επαφής ή υγρού συνδέσμου).

Η μέτρηση της υπέρτασης σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων (όπως περιγράφεται παραπάνω) συχνά δημιουργεί προβλήματα και για το λόγο αυτό αντί του συστήματος δύο ηλεκτροδίων, χρησιμοποιείται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων και δύο κυκλωμάτων, όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.26.



Σχήμα 1.26: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος τριών ηλεκτροδίων για μέτρηση της υπέρτασης μεμονωμένου ημιστοιχείου (WE) [79]

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.26, το ηλεκτρόδιο εργασίας διαρρέεται από ρεύμα I με τη βοήθεια του κυκλώματος 1, ενώ με το κύκλωμα 2 μετράται παράλληλα η διαφορά δυναμικού ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE). Το κύκλωμα 1 περιλαμβάνει εκτός από το ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode, CE), μία ηλεκτρική πηγή μεταβλητής τάσης και ένα αμπερόμετρο για μέτρηση του ρεύματος.

Το κύκλωμα 2 περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα βολτόμετρο για τη μέτρηση του δυναμικού V_{WR} του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το βολτόμετρο έχει μεγάλη εσωτερική αντίσταση, έτσι ώστε το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα 2 και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, να είναι αμελητέο. Με αυτό τον τρόπο η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς παραμένει σταθερή.

1.7.6 Σημαντικές παράμετροι φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων

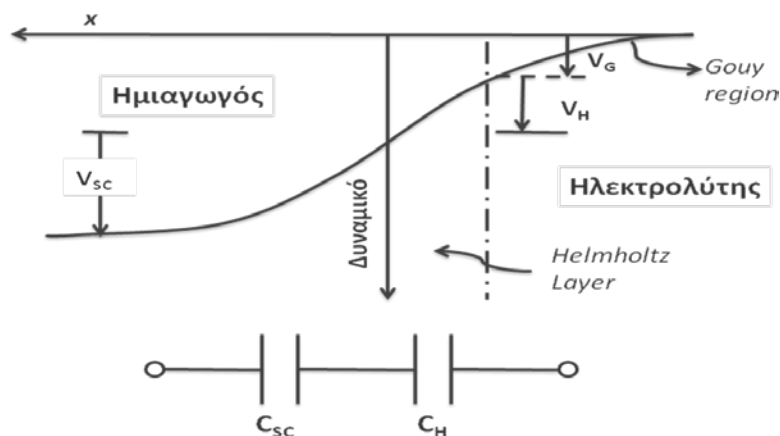
Όπως έχει περιγραφεί και σε προηγούμενες ενότητες, όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα απορροφάται από έναν ημιαγωγό, τότε ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους ένα θετικό φορτίο (οπή).

Ο διαχωρισμός των φορέων φορτίου συνιστά την ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή εκκένωσης ή αλλιώς στην περιοχή διαχωρισμού φορτίου (space charge region), το μέγεθος του οποίου στην συγκεκριμένη περιοχή είναι αρκετά ισχυρό (της τάξης των 10^5 V/cm) ώστε να αποτρέπει την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή εκκένωσης. Η περιοχή εκκένωσης είναι το σημείο όπου ο ημιαγωγός εξαντλείται από τους φορείς πλειονότητας (ηλεκτρόνια).

Η κατανομή του δυναμικού στην περιοχή αυτή δίνεται από την σχέση [83]:

$$V(x) = -\left(\frac{qN_D}{2\epsilon_s}\right)x^2 \quad (0 \leq x \leq W) \quad (1.7.31)$$

Όπου N_D η πυκνότητα των φορέων φορτίου πλειονότητας, ϵ_s η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, q το ηλεκτρικό φορτίο, x μια οποιαδήποτε θέση στο στερεό και W το πλάτος εκκένωσης (depletion width).



Σχήμα 1.27: Κατανομή δυναμικού στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη [84]

Η συνολική διαφορά δυναμικού σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

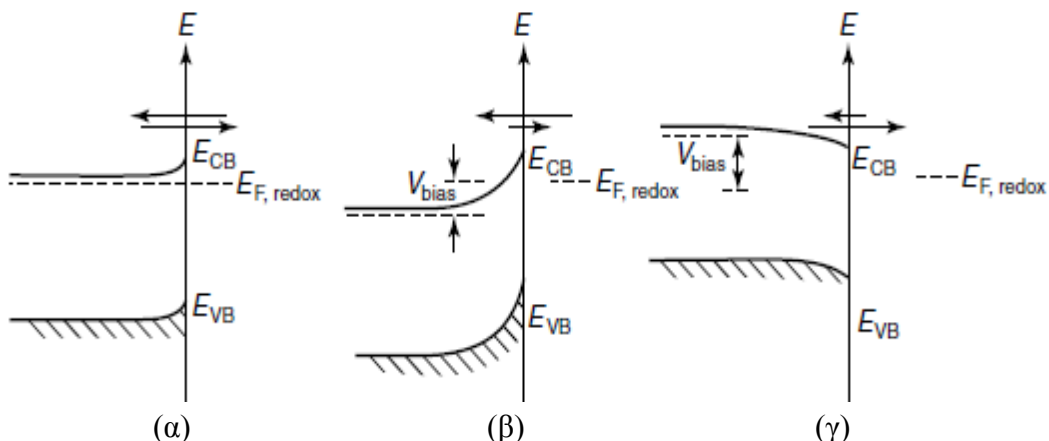
$$V_t = V_{sc} + V_H + V_G \quad (1.7.32)$$

Όπου V_t η διαφορά δυναμικού που μετράται μεταξύ μιας ωμικής επαφής του ημιαγωγού και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, V_{sc} η πτώση δυναμικού στον ημιαγωγό, V_H και V_G οι πτώσεις δυναμικού στην περιοχή του επιπέδου Helmholtz και Gouy αντίστοιχα [84].

Αν και κατά την ακτινοβολήση η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας δεν παρουσιάζει μεγάλες αλλαγές, η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας μεταβάλλεται σημαντικά. Στην περιοχή εκκένωσης με τον πλήρη διαχωρισμό των φορέων φορτίου το ρεύμα που παράγεται υπολογίζεται από τη σχέση:

$$I = I_{ph} - I_o \left[\exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.7.33)$$

Στην οποία παρουσιάζεται το ρεύμα των φορέων μειονότητας I_{ph} το οποίο είναι ανάλογο με τη φωτονική ροή, το ρεύμα ανταλλαγής ή ρεύμα κορεσμού I_o και το επιβαλλόμενο δυναμικό V .



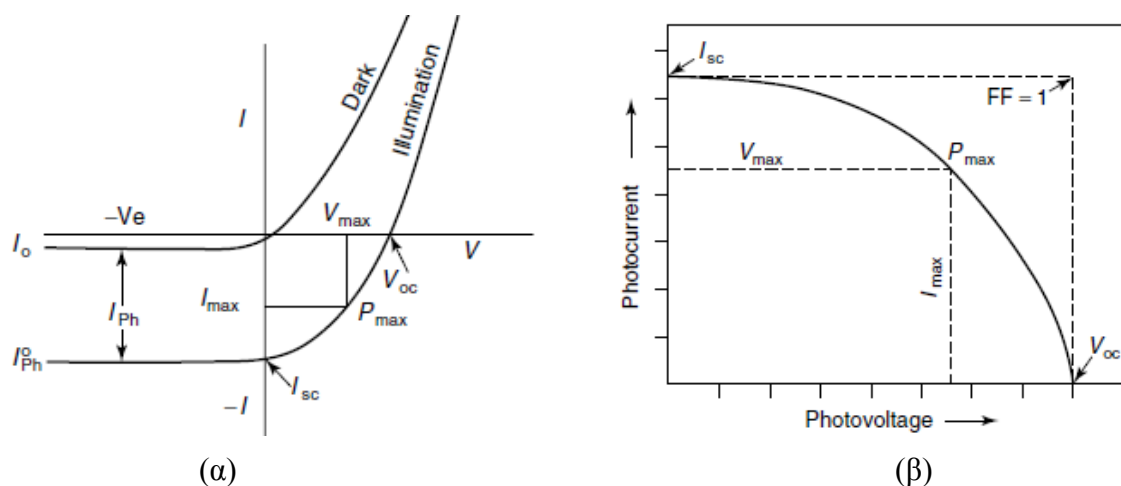
Σχήμα 1.28: Ενεργειακό διάγραμμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου- ηλεκτρολύτη σε κατάσταση ισορροπίας (α) και κατά την επιβολή αρνητικού (β) και θετικού (γ) δυναμικού.

Συνήθως ισχύει ότι $I_{ph} \gg I_o$, συνεπώς το 1 μπορεί να αμεληθεί από τη σχέση (1.7.33).

Το φωτόρευμα παίρνει τη μέγιστη τιμή όταν το δυναμικό του κυκλώματος ισούται με μηδέν. Το ρεύμα αυτό ονομάζεται **ρεύμα βραχυκυκλώματος** (*short circuit current, I_{sc}*).

Αντίστοιχα μέγιστη τιμή στο δυναμικό παρατηρείται όταν το ρεύμα ισούται με μηδέν. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται **δυναμικό ανοικτού κυκλώματος** (*open circuit potential, V_{oc}*) και ορίζεται από τη σχέση:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_o}\right) \quad (1.7.34)$$



Σχήμα 1.29: Χαρακτηριστικό διάγραμμα I-V ενός ηλεκτροχημικού κελιού σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολήσης (α) και τα χαρακτηριστικά του μεγέθη (β) [14]

Για να μετρηθεί η **απόδοση** ενός φωτοηλεκτροχημικού συστήματος, συνήθως χρησιμοποιείται το μέγιστο το γινόμενο ρεύματος και δυναμικού, $P_{max}=(IV)_{max}$ και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P_{in}). Η σχέση που δίνει την απόδοση αυτή είναι:

$$n\% = \frac{(IV)_{max}}{P_{in}} \times 100\% \quad (1.7.35)$$

Όμως σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι υπολογισμού της απόδοσης [49,85].

- *Εξωτερική κβαντική απόδοση (External Quantum Efficiency, EQE)* και *απόδοση μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα (Incident Photon to Current conversion Efficiency, IPCE)*. Η εξωτερική κβαντική απόδοση ενός κελιού είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγονται στο κελί προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο κελί. Η απόδοση μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα είναι μία μέθοδος μέτρησης της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης και βρίσκεται από τη σχέση [49]:

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc} (mA/cm^2)}{\lambda (nm) \times P (mW/cm^2)} \quad (1.7.36)$$

Όπου J_{sc} είναι η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης και P είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα δεδομένο μήκος κύματος λ . Η απόδοση $IPCE$ παίρνει τιμές από 0 έως 1.

- *Εσωτερική κβαντική απόδοση (Internal Quantum Efficiency, IQE)* είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγονται σε ένα κελί προς τον πραγματικό αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται από το κελί. Τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ένα

κελί δεν απορροφούνται όλα. Ένα ποσοστό τους μπορεί απλά να διέρχεται από το κελί ή να ανακλάται στην επιφάνεια. Συνεπώς η εσωτερική κβαντική απόδοση αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από την εξωτερική κβαντική απόδοση, με εύρος τιμών και πάλι από 0 μέχρι 1.

Άλλη διαδικασία μέτρησης της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE ή n) σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, είναι:

$$n = \frac{\Delta G^{\circ} \times R}{P} \quad (1.7.37)$$

Όπου ΔG° είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πολλαπλασιαζόμενη με το ρυθμό R σχηματισμού καυσίμου (moles/sec) και διαιρούμενη με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας P .

Η σχέση 1.7.37 μπορεί να μετατραπεί σε:

$$n = \frac{E \times I}{P} \quad (1.7.38)$$

με χρήση των εξισώσεων (1.7.18) ($\Delta G = nFE$) και (1.7.20) ($I = nFR$).

Στην περίπτωση επιβολής δυναμικού (V_{app}) στο σύστημα η εξίσωση (1.7.38) παίρνει τη μορφή:

$$n = \frac{(E - V_{app}) \times I}{P} \quad (1.7.39)$$

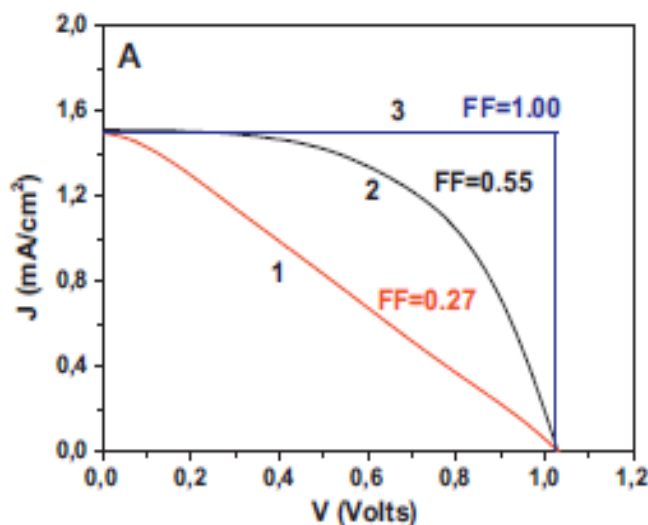
Μία ακόμα σημαντική παράμετρος για τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα είναι ο **παράγοντας πλήρωσης (fill factor, FF)**, ο οποίος χαρακτηρίζει την ικανότητα ενός συστήματος να μετατρέψει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τη σχέση [49]:

$$FF = \frac{(IV)_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.7.40)$$

Το εύρος τιμών στο οποίο μπορεί να κυμαίνεται ο FF είναι μεταξύ 0 και 1. Σε μία ιδανική περίπτωση ο παράγοντας πλήρωσης ισούται με 1 (όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.29 (β)).

Η τάση εξόδου του συστήματος εξαρτάται από την αντίσταση του εξωτερικού φορτίου το οποίο διαρρέεται από ρεύμα. Όσο αυξάνεται η αντίσταση τόσο αυξάνεται και η τάση. Για άπειρη αντίσταση (πολύ μεγάλη τιμή), η τάση ισοδυναμεί με την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), ενώ για μηδενική αντίσταση, η τάση είναι επίσης μηδέν και το ρεύμα παίρνει τη μέγιστη τιμή που ισοδυναμεί με το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}).

Στο παρακάτω σχήμα (1.30) παρουσιάζονται δύο πραγματικές καμπύλες του FF (1,2) συγκριτικά με την ιδανική καμπύλη (3).



Σχήμα 1.30: Γραφική παράσταση απεικόνισης του FF [49]

Η ιδανική καμπύλη (3) παρουσιάζει ένα μέγιστο ρεύμα, σταθερό και ανεξάρτητο από το μέγεθος του εξωτερικού φορτίου, σε αντίθεση με τις πραγματικές μετρήσεις (καμπύλες 1, 2) στις οποίες φαίνεται το ρεύμα να μειώνεται όσο η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου αυξάνεται, δηλαδή όσο η τάση εξόδου αυξάνεται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kondarides D.I., 'Photocatalysis' Encyclopedia of life support systems (EOLSS)
- [2] Herrmann J.M., Catalysis Today 53 (1999) 115
- [3] Konstantinou I.K., Albanis T.A., Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1.
- [4] Koupelis T., In Quest of the universe, Edited by Jones & Bartlett Learning.
- [5] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Chem.Rev. 95 (1995) 735
- [6] Seeger K., Semiconductor Physics: An introduction, by Springer
- [7] Wikipedia: the free encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>
- [8] Mills A., Le Hunte S., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1
- [9] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. 95 (1995) 69
- [10] Salvador P., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 612
- [11] Zur A., McGill T.C., Phys. Rev. B 28 (1983) 2060.
- [12] Photocatalysis: Fundamentals & Applications, Edited By Serpone N. and Pelizzetti E., Chapter 5, Colloidal Semiconductors, Gratzel M., John Wiley & Sons (1989)
- [13] Grätzel M., Nature 414, 338-344 (15 November 2001) doi: 10.1038/35104607
- [14] Maheshwar S., Photoelectrochemistry, Chapter 4, The Photoelectrochemistry of Semiconductor/Electrolyte Solar Cells,
- [15] Gratzel M., 'Energy Resources through Photochemistry and Catalysis' Academic Press, NY (1983)

- [16] Beydoun, D., Amal R., Low G., McEvoy S., J. Nanoparticle Res. 1(1999) 439
- [17] Herrmann J.R., *Helvetica Chimica Acta* 84 (2001) 2731
- [18] Herrmann J.R., *Topics in Catalysis* 34 (2005) 49 DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2
- [19] I. Poulivos, I. Tsachpinis, *J. Chem. Technol. Biotechn.* 71 (1999) 349
- [20] Fox M.A., Dulay M.T., *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- [21] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1
- [22] Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R., *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5196
- [23] Bourikas K., Styliadi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Langmuir*, 21 (2005) 9222
- [24] Blake D.M., National Renewable Energy Laboratory (1999)
- [25] O'Shea K.E., Pernas E., Saiers J., *Langmuir*, 15 (1999) 2071.
- [26] Subramanian V., Wolf E., Kamat P., *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11439
- [27] Μπούρας Π. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών (2007).
- [28] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522
- [29] D'Oliveira J.C., Al-Sayyed G., Pichat P., *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990) 990
- [30] Patsoura A., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Appl. Catal. B: Environ.*, 64 (2006) 171
- [31] Park M.S., Kang M., *Mater. Lett.*, 62 (2008) 183
- [32] Ioannides T., Verykios X.E., *J. Catal.*, 161 (1996) 560
- [33] Hiehata K., Sasahara A., Onishi H., *Nanotechnology*, 18 (2007) 1.
- [34] Strataki N., Boukos N., Paloukis F., Neophytides S.G., Lianos P., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8 (2009) 639
- [35] Dobosz A., Sobczynski A., *Water Res.*, 37 (2003) 1489
- [36] Tran, H., Chiang K., Scott J., Amal R., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4 (2005) 565.
- [37] Wang C-M., Heller A., Gerischer H., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5230.
- [38] Subramaniam V., Wolf E.E., Kamat P.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 1943.
- [39] Chandrasekharan N., Kamat P.V., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10851.
- [40] Teoh W.Y., Madler L., Amal R., *J. Catal.*, 251 (2007) 271.
- [41] Mizukoshi Y., Makise Y., Shuto T., Hu J., Tominaga A., Shironita S., Tanabe S., *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 387.
- [42] Antoniadou M., Kondarides D.I., Labou D., Neophytides S. and Lianos P., An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592.
- [43] Kawai M., Kawai T., Naito S. and Tamaru K., The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/TiO₂: Production of H₂ and aldehyde from gaseous alcohol and water, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 58.
- [44] Sakata T. and Kawai T., Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 341.
- [45] Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A. and Verykios X.E., Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions, *Catal. Lett.* 122 (2008) 26
- [46] Strataki N., Bekiari V., Kondarides D.I. and Lianos P., Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 184
- [47] Lee J.-S., Kato T., Fujishima A. and Honda K., Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1179
- [48] Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M. and Pina C.D., From glycerol to value-added products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434
- [49] Lianos P., Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 575.

- [50] Zhang H., Chen G., Bahnemann B.W., *Electrochemistry for the environment*, Chapter 16, (2010) Springer, DOI: 10.1007/978-0-387-68318-8_16
- [51] Srinivasan S., Wade J., Stefanakos E.K., Visible light photocatalysis via CdS/TiO₂ nanocomposite materials, *Journal of Nanomaterials* 87326 (2006) 1
- [52] Yu, J.C., Wu L., Lin J., Li P., Li Q., Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of nanosized CdS-sensitized TiO₂ crystalline photocatalyst. *Chem. Commun.* 9(2003) 1552
- [53] Bessekhoud, Y., Chaoui N., Trzpit M., Ghazzal N., Robert D., Weber J.V., UV/Vis versus visible degradation of acid orange II in a coupled CdS:TiO₂ semiconductors suspension. *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chem.* 183(2006) 218
- [54] Kang GM., Han H.-E., Kim K.-J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 125 (1999) 119
- [55] Sobczynski A., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., Mallouk T., Webber S.E., White J.M., *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3316.
- [56] Kakuta N., Park K.H., Finlayson M.F., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., Webber S.E., White J.M., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5028.
- [57] Reber J-F., Rusek M., *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 824
- [58] Gobimda Chandra De, Anadi Mohan Roy, Sitansu Sekhar Bhattacharya, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 19
- [59] Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4714–4720
- [60] Liu Q., Wu X., Wang B., Liu Q., Preparation and super-hydrophilic properties of TiO₂/SnO₂ composite thin films, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2255–2262
- [61] Pilkenton S., Raftery D., Solid-state NMR studies of the adsorption and photooxidation of ethanol on mixed TiO₂-SnO₂ photocatalysts, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 24 (2003) 236–253
- [62] Ueno A., Kakuta N., Park K.H., Finlayson M.F., Bard A.J., Campion A., Fox M.A., Webber S.E., White J.M., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3828
- [63] Hirano K., Suzuki E., Ishikawa A., Moroi T., Shiroishi H. and Kaneko M., Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 136 (2000) 157
- [64] Abe R., Sayama K. and Arakawa H., Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 166 (2004) 115
- [65] Bi Z.-C. and Tien H.-T., Photoproduction of hydrogen by dye-sensitized systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 717
- [66] Osora H., Li W., Otero L. and Fox M. A., Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ thin films by a polyimide bearing pendent substituted-Ru(bpy)₃²⁺ groups, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 43 (1998) 232-238
- [67] Gringue D., Horowitz G., Garnier E., *Ber. Buns. Phys. Chem.* 91 (1987)
- [68] Miyake H., and Kozuka H., Photoelectrochemical properties of Fe₂O₃-Nb₂O₅ films prepared by sol-gel method, *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 17951
- [69] Wang, J.A., Limas-Ballesteros R., Lopez T., Moreno A., Gomez R., Novaro O. and Bokhimi X., Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-state reaction mechanism in iron-doped TiO₂ photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9692
- [70] Choi W.Y., Termin A., Hoffmann M.R., *J. Phys. Chem.* 94 (1984) 13669
- [71] Serpone N., Lawless D., Disdier J. and Herrmann J.-M., Spectroscopic photoconductivity and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺ and V⁵⁺ cations, *Langmuir*, 10 (1994) 643
- [72] Davydov L., Reddy E. P., France P. and Smirniotis P. G., Transition-metal substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *J. Catal.*, 203 (2001) 157

- [73] Radecka, M., Wierzbicka M., Komornicki S. and Rekas M. Influence of Cr on photoelectrochemical properties of TiO₂ thin films. *Physica B-Condensed Matter*, 348 (2004) 160
- [74] Saha, N.C. and Tompkins H.G., Titanium nitride oxidation chemistry – an X-ray photoelectron-spectroscopy study, *J. Appl. Phys.* 72(1992) 3072
- [75] Sato S., Nakamura R. and Abe S., Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping, *App. Catal. A: General*, 284 (2005) 131
- [76] Matsuoka M., Kitano M., Takeuchi M., Tsujimaru K., Anpo M., Thomas J. M., Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catal. Today*, 122 (2007) 51
- [77] Lee, D.H., Cho Y.S., Yi W.I., Kim T.S., Lee J.K. and Jung H.J., Metalorganic chemicalvapor- deposition of TiO₂-n anatase thin-film on Si substrate. *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 815
- [78] Serpone N., Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24287
- [79] Μπεμπέλης Σ., Ηλεκτροχημεία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2001.
- [80] Bockris J.O'M, Reddy A.K.N. and Aldeco M.G., *Modern Electrochemistry, Fundamentals of Electrode Processes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- [81] Compton R.G, Sanders G.H.W., *Electrode Potentials*, Oxford Chemistry Primers, Oxford Univ. Press, 1996.
- [82] Gerischer H., *The CRC handbook of solid state electrochemistry*, Chapter 2, Principles of electrochemistry, CRC Press, 1997.
- [83] Hamnett A. in *Comprehensive Chemical Kinetics* (Eds.: R. G. Compton), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 61, Vol. 27
- [84] Rajeshwar K., *Encyclopedia of Electrochemistry*, Chapter 1, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, Wiley-VCH (2007).
- [85] Varghese O.K., Grimes C.A., Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using Titania nanotube array photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 374.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα κύρια συστατικά μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας είναι: το ηλεκτρόδιο της ανόδου, το ηλεκτρόδιο της καθόδου, η διαχωριστική μεμβράνη αγωγής ιόντων και ο ηλεκτρολύτης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα πιο συνηθισμένα υλικά για τη χρήση αυτή.

2.1. Υλικά για Ηλεκτρόδια

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων σε μορφή λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται υποστρώματα εύκαμπτα ή μη, τα οποία πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες.

Θα πρέπει καταρχήν να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, να είναι σε ορισμένες περιπτώσεις διαφανή και όσο το δυνατόν πιο λεπτά, να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να επιτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο υπόστρωμα.

Συνήθως ο ημιαγωγός εναποτίθεται σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει ένα ηλεκτραγώγιμο υμένιο, είτε από οξειδίο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (Indium Tin Oxide, ITO), είτε από διοξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Fluorine Tin Oxide, FTO). Τα γυάλινα αυτά υποστρώματα χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν δηλαδή επιφανειακή αντίσταση 8-15 Ω [36,37], όπως επίσης και από καλή διαπερατότητα 80-85% για την περιοχή του ορατού φάσματος.

Τα εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα γυάλινα, μιας και είναι λιγότερο εύθραυστα και με μικρότερο κόστος και βάρος. Όμως δεν έχουν τόσο καλή αγωγιμότητα και δεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες χρειάζονται για την παρασκευή φωτοκαταλύτη όπως το TiO_2 . Ως εύκαμπτα υποστρώματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φύλλα από πολυμερή όπως ITO-PET (poly(ethylene terephthalate)) ή υμένια polyethylene naphthalate (PEN-ITO) πάνω στα οποία έχει γίνει εναπόθεση στρώματος ITO ή ακόμα μεταλλικά φύλλα και μεταλλικές σήτες. Για την χρήση τέτοιων ηλεκτροδίων είναι απαραίτητο οι θερμοκρασίες να μην υπερβαίνουν τους 150°C.

2.2 Φωτο-άνοδος

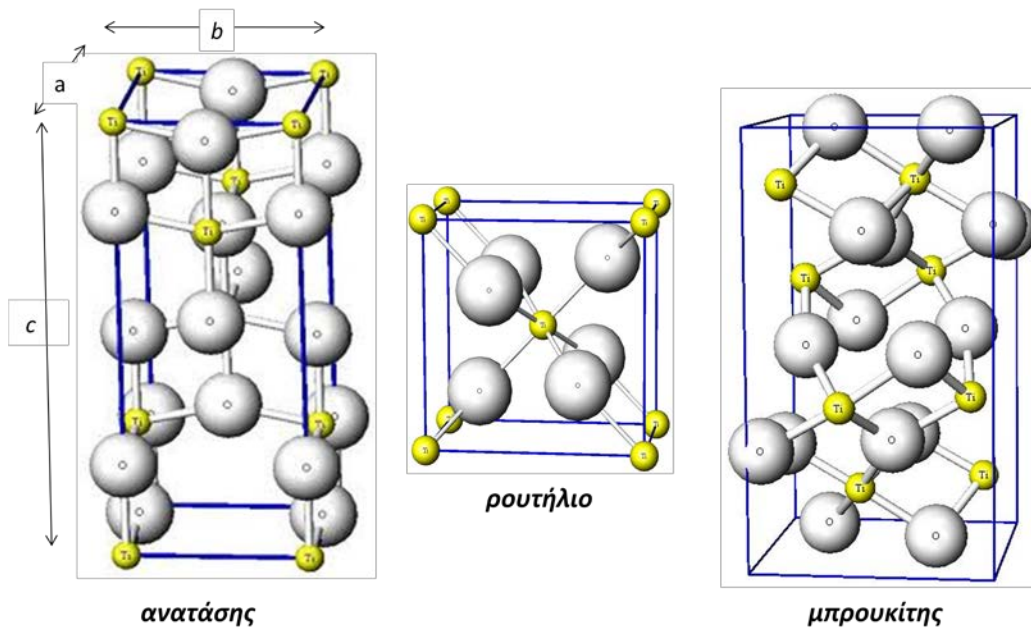
Η φωτοάνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που φέρει τον φωτοκαταλύτη, ο οποίος διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίων. Όπως έχει αναφερθεί οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί. Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την καταλληλότητα του ημιαγωγού για τη χρήση του σε φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες, είναι οι ηλεκτρονικές δομές του, το ενεργειακό του χάσμα, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τα ηλεκτροχημικά του δυναμικά.

2.2.1 Παρουσίαση του TiO_2

Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες μέχρι σήμερα, λαμβάνοντας υπόψη τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια, TiO_2 , συνιστά ένα αποτελεσματικό και πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, παρουσιάζοντας πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς, βρίσκοντας εφαρμογές στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, στην παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτικές διεργασίες και σε φωτοβολταϊκά κελιά. Το TiO_2 είναι ευρέως διαθέσιμο, φθινό, μη τοξικό, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, φιλικό προς το περιβάλλον, βιολογικά και χημικά αδρανές, και μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε με ορατή ακτινοβολία με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης.

Πρόκειται για ένα n-τύπου ημιαγωγό, που απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές. Τον ανατάση (anatase) και το ρουτήλιο (rutile) που είναι τετραγωνικής μορφής και τον μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους [1,5]. Ο μπρουκίτης μπορεί να μετατραπεί σε ρουτήλιο σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ενώ ο ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτήλιο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες δομής του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, της δομής του ανατάση $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$ και της δομής του μπρουκίτη $a=9.174 \text{ \AA}$, $b=5.449 \text{ \AA}$ και $c=5.138 \text{ \AA}$.

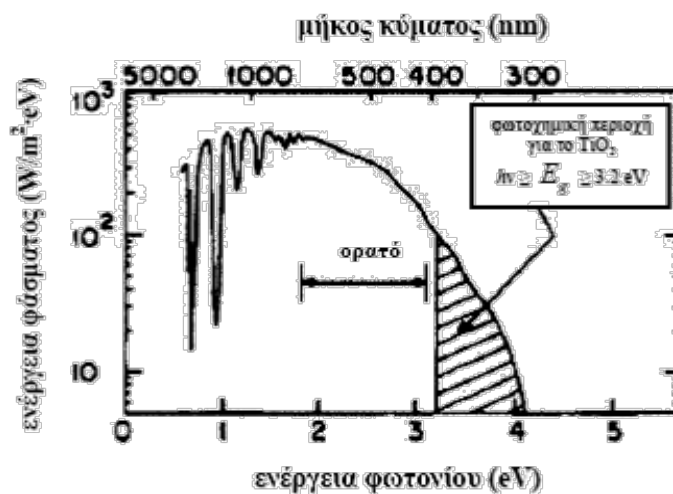


Σχήμα 2.1: Κρυσταλλικές δομές TiO₂ (μεγάλες σφαίρες είναι τα ανιόντα οξυγόνου και μικρές τα κατιόντα Ti)

Η πιο σταθερή δομή TiO₂ είναι το ρουτήλιο, όμως πιο αποτελεσματικός σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι ο ανατάσης [6].

Οι διαφορές στον τρόπο σύνδεσης των κατιόντων τιτανίου με τα ανιόντα οξυγόνου στις κρυσταλλικές δομές του TiO₂ είναι εκείνες που προκαλούν διαφορές στην πυκνότητα μάζας και στην ηλεκτρονική δομή.

Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3.23 eV και του ρουτηλίου 3.02 eV [3], κατά συνέπεια το «κατώφλι» του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφούν οι δύο αυτές δομές, ανατάσης και ρουτήλιο, είναι στα 384nm και 410nm, αντίστοιχα [4].



Σχήμα 2.2: Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής TiO₂ [6]

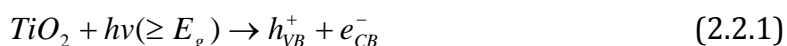
Παρόλο που το TiO₂ θεωρείται κατάλληλος φωτοκαταλύτης, οι μεγάλες τιμές του ενεργειακού του χάσματος, αποτελούν ένα σημαντικό μειονέκτημα για την φωτοκαταλυτική του δράση, αφού η ακτινοβολία που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα και όχι στο ορατό, δηλαδή μόνο ένα μικρό ποσοστό (<5%) από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

| | E _G (eV) | E _{CB} (V vs.NHE, pH=0) | E _{VB} (V vs. NHE, pH=0) |
|----------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Ανατάσης | 3.23 | -0.32 | 2.91 |
| Ρουτήλιο | 3.02 | -0.11 | 2.91 |

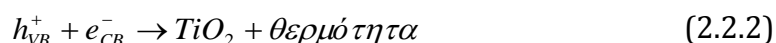
Πίνακας 2.1: Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των κρυσταλλικών δομών ανατάση και ρουτήλιου [8]

Η απόδοση του TiO₂ σε κάθε αντίδραση εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας της κάθε δομής που μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού [2], όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, και η ειδική επιφάνεια, αλλά και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η ένταση της ακτινοβολίας, το pH του ηλεκτρολύτη και η επιβολή δυναμικού (αν επιβάλλεται) [7]. Αυτά τα χαρακτηριστικά του TiO₂ επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών κατά τη φωτοδιέγερσή του.

Όπως έχει ήδη αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, όταν ο ημιαγωγός διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.



Μερίδα των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται τόσο στην μάζα όσο και στην επιφάνεια του TiO₂, όπου και συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους με την οποία εκλύουν θερμότητα [38].



Όταν το TiO₂ βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το H₂O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH⁻ στην επιφάνεια του TiO₂, τα οποία είναι παγίδες οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου [59-64].





Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και ανάγουν τα παραγόμενα ιόντα H^+ , παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για την βέλτιστη απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος γίνεται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή του).

Η υψηλή φωτοενεργότητα του TiO_2 οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής του ανατάση στο πλέγμα του, καθώς η δομή του ρουτηλίου είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας μεγάλου ποσοστού ομάδων υδροξυλίου στη επιφάνεια του ανατάση, οι οποίες κατακρατούν τις οπές, ενώ στην περίπτωση του ρουτηλίου ευνοείται η αντίδραση επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών [9-10].

Πολύ σημαντικό ρόλο επίσης παίζουν οι συνθήκες παρασκευής του TiO_2 και η θερμική του κατεργασία, καθώς σε υψηλότερες των $600^\circ C$ θερμοκρασίες, η δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοενεργότητάς του [11-13]. Βέβαια ο συνδυασμός των δύο κρυσταλλικών δομών, ανατάση και ρουτηλίου, σε συγκεκριμένες αναλογίες, στο κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Ένας ευρέως διαδεδομένος τύπος TiO_2 , είναι η εμπορικά διαθέσιμη Degussa P-25, η οποία παρουσιάζει αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Η P-25 αποτελείται από μείγμα ανατάση:ρουτηλίου σε αναλογία 3:1. Η παρουσία της δομής του ανατάση αυξάνει την ενεργότητα του υλικού, ενώ ταυτόχρονα το ρουτήλιο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτή, εμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών [14-17]. Ο λόγος για τον οποίο το ρουτήλιο συμπεριφέρεται ως παγίδα ηλεκτρονίων που παράγονται στον ανατάση είναι ότι το ρουτήλιο έχει χαμηλότερη στάθμη από τον ανατάση, όπως φαίνεται και από τα δυναμικά της στάθμης αγωγιμότητας του Πίνακα 2.1.

Γενικά με την εφαρμογή νανοσωματιδίων στη φωτοκατάλυση, έχει γίνει εισαγωγή εκτός από την P25 και άλλων νέων εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO_2 , όπως η Hombikat UV 100 από την εταιρεία Sachtleben Chemie και η Anatase από την εταιρεία Aldrich.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

| | Κρυσταλλικότητα | Μέγεθος Σωματιδίων (nm) | Ειδική Επιφάνεια (m^2/g) |
|---|------------------------------|--------------------------|--|
| <i>Degussa P-25 (Degussa-Huels)</i> | Ανατάσης 80% Ρουτήλιο 20% | 24 ± 2 37 ± 3 | 50 |
| <i>Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie)</i> | Ανατάσης 100% | 6 | 250 |
| <i>Anatase (Aldrich)</i> | Ανατάσης 100% | 47 | 10 |

Πίνακας 2.2: Μορφολογικά χαρακτηριστικά εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO_2

Εκτός από την κρυσταλλικότητά του, μία άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 είναι το μέγεθος των σωματιδίων του. Η νανοκρυσταλλική μορφή του φωτοκαταλύτη βελτιώνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη αυξάνεται πάρα πολύ όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειωθεί στην κλίμακα των νανομέτρων. Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα κολλοειδών αιωρημάτων του TiO_2 σε αυτή την κλίμακα μεγέθους ερευνήθηκε αρχικά από τους Gratzel et al. [18]. Τα πλεονεκτήματα τέτοιων κολλοειδών αιωρημάτων είναι: η οπτική τους διαφάνεια (μηδενική σκέδαση του φωτός), η γρήγορη διάχυση των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια και η μεγάλη τους ειδική επιφάνεια [19].

Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο ευκολότερα συμπεριφέρονται ως μοριακές οντότητες στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Ο περιορισμός στο χώρο των φορέων φορτίου μέσα σε νανοκλίμακα παράγει τις λεγόμενες κβαντικές επιδράσεις μεγέθους (size quantization effects). Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο με την μείωση του μεγέθους του σωματιδίου και αυτό μπορεί να αποδειχθεί από τη μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος. Οι άκρες των ζωνών μετατοπίζονται και δίνουν μεγαλύτερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Τα επίπεδα της ζώνης σθένους μετατοπίζονται προς χαμηλότερα (θετικότερα) δυναμικά ενώ τα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζονται προς υψηλότερα (αρνητικότερα) δυναμικά, αυξάνοντας και τη δραστηριότητα των φορέων φορτίου.

Όπως έχει προαναφερθεί το TiO_2 είναι ένας σταθερός φωτοκαταλύτης, με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($E_G=3.2\text{eV}$), ο οποίος όμως είναι ενεργός μόνο στο υπεριώδες φως. Επομένως, η έρευνα για την επέκταση της ενεργού περιοχής στην περιοχή του ορατού, είναι μια μεγάλη επιστημονική πρόκληση και ως εκ τούτου έχει αποτελέσει κομμάτι και

της παρούσας διατριβής. Για να γίνει ένα σύστημα πιο αποδοτικό θα πρέπει επίσης να αποφεύγεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η τροποποίηση των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών με γνώμονα: (1) την αποτροπή της επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, με αύξηση του διαχωρισμού του φορτίου και (2) την αύξηση της απόκρισης του μήκους κύματος στο ορατό. Μέθοδοι επίτευξης της βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας είναι η φωτοευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών, η μίξη ημιαγωγών, η ενίσχυση του ημιαγωγού με προσμίξεις ή ιόντα μετάλλων και η προσθήκη οργανικών ενώσεων, όπως έχουν ήδη περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο (§1.6).

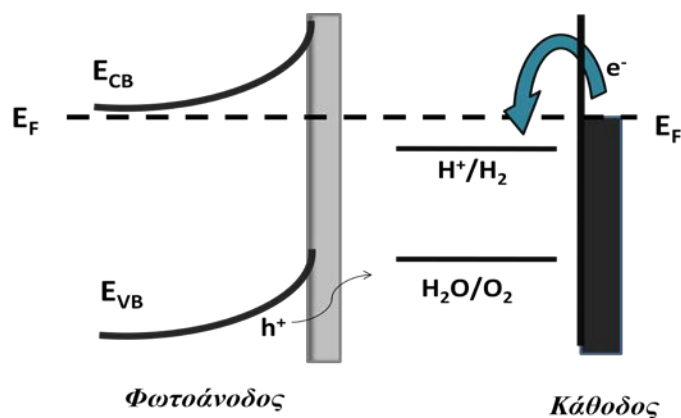
2.3 Κάθοδος

Εκτός από το ηλεκτρόδιο της ανόδου, εξίσου σπουδαίο ρόλο στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας παίζει η επιλογή του ηλεκτροδίου της καθόδου, δηλαδή του αντιηλεκτροδίου στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναγωγής.

Η κάθοδος φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα.

Ο ηλεκτροκαταλύτης για να είναι αποδοτικός θα πρέπει να έχει μεγάλο έργο εξόδου (work function), μικρό μέγεθος σωματιδίων συνεπώς και μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι χημικά αδρανής, ανθεκτικός, ηλεκτροχημικά ευσταθής και να μην επηρεάζεται από την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη. Επίσης, ακόμα ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό του είναι να έχει συμβατό δυναμικό με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να υπάρχει υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Η επιλογή ευγενών-αδρανών μετάλλων όπως Pt, Au, Pd, Ag, Ru [51-53,57] είναι ιδιαίτερα αποδοτική στις φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες. Το επίπεδο Fermi των μετάλλων αυτών βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , που συνιστά την άνοδο, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στο μέταλλο και να αποφεύγεται η επανασύνδεση τους με τις οπές [66].



Σχήμα 2.3: Ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικού κελιού [65]

Οι μέχρι σήμερα μελέτες έχουν δείξει ότι ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο πλέον κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης [20-26,39]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με τη μορφή σύρματος ή φύλλου Pt, είτε εναποτιθέμενος σε αγώγιμο υπόστρωμα (FTO, ITO, Carbon Cloth, Carbon Paper) όπου παρουσιάζει και σημαντικότερη απόδοση εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του (1-5nm).

Εξαιτίας ωστόσο, του μεγάλου του κόστους, έχουν προταθεί και άλλα φτηνότερα υλικά για τη χρήση τους ως ηλεκτροκαταλύτες, όπως για παράδειγμα ο άνθρακας. Οι Kay και Gratzel (1996) [40], έχουν χρησιμοποιήσει άνθρακα σε συνδυασμό με γραφίτη προς αντικατάσταση του λευκοχρύσου, όπως επίσης και άνθρακα σε συνδυασμό με νανοσωματίδια TiO₂. Επίσης, έρευνες δείχνουν ότι αγώγιμα πολυμερή όπως PEDOT (poly[3,4-ethyenedioxythiophene]) [54,55] και PolyPyrrrole (PPy) [50,56], εναποτιθέμενα σε αγώγιμα υποστρώματα, έχουν σημαντική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα.

| <i>Στοιχείο</i> | <i>Έργο Εξόδου (eV)</i> |
|-----------------|-------------------------|
| Ag | 4.52-4.74 |
| Al | 4.06-4.26 |
| Au | 5.10-5.47 |
| C | ~5 |
| Cd | 4.08 |
| Co | 5 |
| Fe | 4.67-4.81 |
| Ni | 5.04-5.35 |
| Pd | 5.22-5.60 |
| Pt | 5.12-5.93 |
| Ru | 4.71 |

Πίνακας 2.3: Έργο εξόδου διάφορων στοιχείων του περιοδικού πίνακα

2.4 Ηλεκτρολύτης

Για την επίτευξη εσωτερικής αγωγιμότητας σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, στο υδατικό διάλυμα προστίθεται ηλεκτρολύτης, που προσφέρει ιοντική αγωγιμότητα.

Με το διοξείδιο του τιτανίου ως ηλεκτρόδιο ανόδου, οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι το καυστικό νάτριο (NaOH) ή το καυστικό κάλιο (KOH) [27-35,39] και ο λόγος είναι η επίτευξη υψηλής τιμής pH. Παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων υδροξυλίου OH^- διασφαλίζεται η δέσμευση των οπών άρα και η αποφυγή της επανασύνδεσης τους με τα ηλεκτρόνια, αλλά και η παραγωγή ριζικών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την φωτοαποικοδόμηση οργανικών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, όπως έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Εν συντομία, η οξειδωση της οργανικής ουσίας απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας μοριακό υδρογόνο υπό αναερόβιες και νερό υπό αερόβιες συνθήκες. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η φωτοκαταλυτική οξειδωση (αποικοδόμηση) οργανικών ουσιών με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου (υπό αναερόβιες συνθήκες).

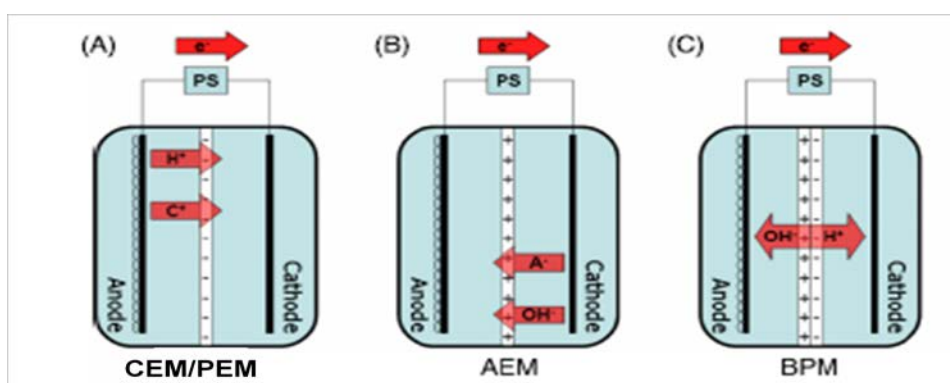
Τα ιόντα με την μεγαλύτερη κινητικότητα είναι τα OH^- και τα H^+ , όμως στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης δεν είναι ανθεκτικός σε υψηλό pH (όπως το για παράδειγμα το ZnO), έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ηπιότεροι ηλεκτρολύτες όπως KNO_3 , Na_2SO_4 , LiClO_4 [39,41-44]. Επίσης στις περιπτώσεις ημιαγωγών όπως CdS και ZnS, οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι Na_2S και Na_2SO_3 [45-49] μιας και οι ουσίες αυτές που περιέχουν θείο, μπορούν να οξειδωθούν και να λειτουργήσουν ως θυσιαστήριες ενώσεις, χωρίς να αλλοιώσουν τον ημιαγωγό [39].

Όταν η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους, επιτυγχάνεται με τη χρήση μεμβράνης αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρου.

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται αναλυτική περιγραφή των τύπων μεμβράνης αγωγής ιόντων που χρησιμοποιούνται σε φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες.

2.5 Μεμβράνη αγωγής ιόντων

Στην περίπτωση που ο φωτοαντιδραστήρας αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους επιτυγχάνεται εξωτερικά μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος και εσωτερικά με διαχωριστική μεμβράνη αγωγής ιόντων ή με φίλτρο glass frit. Ανάλογα με τη διαπερατότητα που θέλουμε να επιτύχουμε, επιλέγουμε και διαφορετικό τύπο μεμβράνης. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες διαχωριστικών μεμβρανών και χωρίζονται σε (α) μεμβράνες αγωγής κατιόντων (ή πρωτονίων), (β) μεμβράνες αγωγής ανιόντων και (γ) μεμβράνες με αμφοτερικά χαρακτηριστικά, δηλαδή που μπορούν να είναι διαπερατές και από ανιόντα και από κατιόντα συγχρόνως.



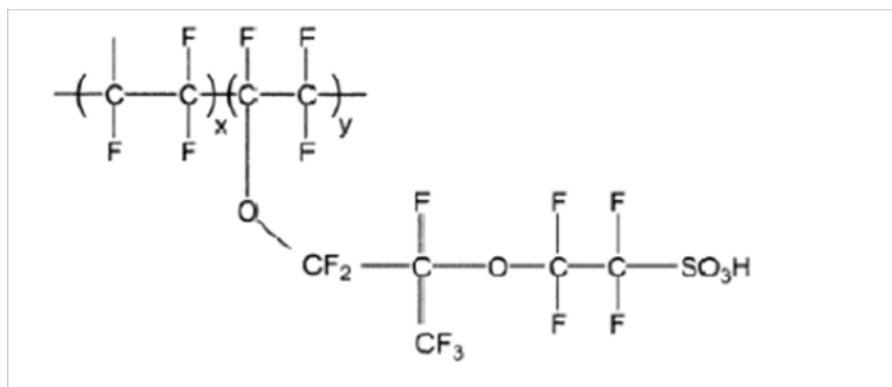
Σχήμα 2.4: Φωτοηλεκτροχημικά κελιά με (A) Μεμβράνη Αγωγής Κατιόντων (ή πρωτονίων, Cation/Proton Exchange Membrane, CEM/PEM), (B) Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (Alkaline Exchange Membrane, AEM) και (C) Μεμβράνη με αμφοτερικά χαρακτηριστικά (Bipolar Membrane, BPM) [83]

2.5.1 Μεμβράνη αγωγής πρωτονίων (PEM)

Στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων που θέλουμε να επιτύχουμε μεταφορά ιόντων υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο, η πιο κατάλληλη μεμβράνη αγωγής ιόντων, είναι η εμπορική πολυμερική μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων Nafion®.

Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία πολυμερική μεμβράνη ικανή για χρήση σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι: η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, η χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας του κελιού και η μη διαπερατότητα από ανιόντα [67-72].

Η χημική δομή του Nafion® φαίνεται στο σχήμα 2.5. Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή. Το Nafion® έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO₃H). Η κύρια αλυσίδα (PTFE), παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων [74-79].



Σχήμα 2.5: Χημική δομή του Nafion® [73]

Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης [80-82]. Σημαντικό είναι η χρήση της Nafion να περιορίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C, όπου εμφανίζονται προβλήματα ευαισθησίας και μειωμένης αγωγιμότητας.

Οι μεμβράνες Nafion® της εταιρείας DuPont, διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm , αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion τύπου N117.

2.5.2 Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (AEM)

Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων αποτελούνται από αδιάλυτα πολυκατιόντα τα οποία φέρουν θετικό φορτίο και επιτρέπουν τη δίοδο σε ιόντα με το αντίθετο φορτίο. Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων με το ίδιο pH. Ο ρόλος της μεμβράνης αγωγής ανιόντων είναι να επιτρέπουν τη δίοδο κυρίως σε ιόντα OH^- από τον θάλαμο της ανόδου στο θάλαμο της καθόδου [84].

Τα ιόντα OH^- στο φωτοηλεκτροχημικό κελί, καταναλώνονται και αναγεννιούνται με την αντίδραση αναγωγής στο θάλαμο της καθόδου και μέσω της μεμβράνης AEM, επιτυγχάνεται μία συνεχής ροή ιόντων OH^- στο σύστημα.

Η μεμβράνη αγωγής ανιόντων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας προμηθεύτηκε από την εταιρεία *Membranes International Inc.*, και περιέχει ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου η παρουσία των οποίων παρέχει τη χημική σταθερότητα της μεμβράνης όταν διαχέονται τα ιόντα υδροξυλίου.

Ο τύπος *AMI-7001* που χρησιμοποιήθηκε, έχει πάχος 0.45 ± 0.025 mm, είναι χημικά και μηχανικά σταθερός σε αλκαλικό περιβάλλον και ανθεκτικός σε θερμοκρασίες μέχρι 90°C.

Εκτός από τις μεμβράνες αγωγής ιόντων, για το διαχωρισμό των δύο θαλάμων του φωτοαντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε ένα πορώδες φίλτρο διαχωρισμού από πυρίτιο, το λεγόμενο **Glass ή silica frit**, το οποίο δεν κάνει διάκριση στη μεταφορά ανιόντων ή κατιόντων και με τη χρήση του επιτυγχάνεται η επικοινωνία και η συνεχής ροή ιόντων μεταξύ των δύο θαλάμων χωρίς να γίνεται ανάμειξη του όγκου των δύο ηλεκτρολυτών.

Το Glass frit είναι φτιαγμένο από καθαρό, άμορφο SiO₂, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 1000 °C), έχει υψηλή αντίσταση στη μεταβολή θερμοκρασίας και καλή χημική αντίσταση. Το προϊόν προμηθευτήκαμε από την εταιρεία ROBU (Germany) και έχει πορώδες SGQ 5, διάμετρο 25 mm και πάχος 2 mm.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Asiah M.N., Basri M.Z., Rusop M., Electrical properties of nanostructured Titanium dioxide thin films prepared by sol-gel spin coating method, Defect and Diffusion Forum 312-315 (2011) 1027-1031, DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.1027
- [2] Wold A., Photocatalytic properties of TiO₂, Chem. Mater., 5 (1993) 280
- [3] Wang Z., Helmersson U. and Kall P.-O., Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, Thin Solid Films, 405 (2002) 50
- [4] Baowan D., Triampo W., Triampo D., Encapsulation of TiO₂ nanoparticles into single-walled carbon nanotubes, New J. Phys. 11 (2009) 093011
- [5] Fahmi A., Minot C., Silvi B., Causa M., Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals, Phys. Rev. B 47 (1993) 11717.
- [6] Linsebigler, A.L., Lu G.Q. and Yates J.T.. Photocatalysis on TiO₂ surfaces principles, mechanisms, and selected results. Chemical Reviews, 95(1995) 735
- [7] Hoffmann, M.R., Martin S.T., Choi W.Y. and Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, 95(1995) 69
- [8] Lee S.-K., Mills A., Platinum and Palladium in Semiconductor Photocatalytic Systems, Factors affecting the purification of water and air, Platinum Metals Rev., 47 (2003) 61
- [9] Wold A., Photocatalytic properties of TiO₂, Chem. Mater., 5 (1993) 280
- [10] Gaya U. I. and Abdullah A.H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 9 (2008) 1
- [11] Zhang Q., Gao L., Guo J., Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis, Appl. Catal. B: Environm., 26 (2000) 207
- [12] Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M., Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, Catal. Today, 96 (2004) 119
- [13] Chen Y.-F., Lee C.-Y., Yeng M.-Y., Chiu H.-T., The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, J. Crystal Growth, 247 (2003) 363
- [14] Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., Explaining the enhance photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 4545

- [15] Hurum D.C., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: surface versus lattice mechanisms, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 977
- [16] Kawahara T., Ozawa T., Iwasaki M., Tada H., Ito S., Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution-reprecipitation method, *J. Coll. Interf. Sci.*, 267(2003)377
- [17] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J. Catal.*, 203(2001)82
- [18] Grätzel M., *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 376
- [19] Hoffmann A.J., Mills G., Lee H. and Hoffmann M.R., *J. Phys. Chem.* 96 (1992)5546
- [20] Ueno H., Nemoto J., Ohnuki K., Horikawa M., Hoshino M., Kaneko M., Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897
- [21] Kaneko M., Ueno H., Saito R., Yamaguchi S., Fujii Y., Nemoto J., UV light activated decomposition/cleaning of concentrated biomass wastes involving also solid suspensions with remarkably high quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 254
- [22] Fox M.A., Dulay M., *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chem. Rev.* 93(1993)341-357
- [23] Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Banumathi Arabindoo, Bahnemann D.W., Murugesan V., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Research* 38 (2004) 3001–3008
- [24] Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P. P., Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions, *Fuel* 87 (2008) 3483–3489
- [25] Sun B., Vorontsov A.V., Smirniotis P. G., Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation, *Langmuir* 19 (2003) 3151-3156
- [26] Bamwenda, G.R., Tsubota S., Nakamura T. and Haruta M., Photoassisted hydrogen production from a water–ethanol solution – a comparison of activities of Au–TiO₂ and Pt–TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 89 (1995) 177–189.
- [27] Park J.H., Kim S., Bard A.J., Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (2006) 24
- [28] Tode R., Ebrahimi A., Fukumoto S., Iyatani K., Takeuchi M., Matsuoka M., Lee C.H., Jiang C.-S., Anpo M., Photocatalytic decomposition of water on double layered visible light-responsive TiO₂ thin films prepared by a magnetron sputtering deposition method, *Catal. Lett.* 135 (2010) 10
- [29] Antoniadou M., Kondarides D.I., Labou D., Neophytides S., Lianos P., An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592
- [30] Bae S., Kang J., Shim E., Yoon J., Joo H., Correlation of electrical and physical properties of photoanode with hydrogen evolution in enzymatic photoelectrochemical cell, *J. Power Sources* 179 (2008) 863
- [31] Antoniadou M., Lianos P., Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photofuelcell, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 307
- [32] Noworyta K., Augustynski J., Spectral photoresponses of carbon-doped TiO₂ films electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) E31
- [33] Mohapatra S.K., Misra M., Mahajan V.K., Raja K.S., Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO_{2-x}C_x

- nanotube as a photoanode and Pt/TiO₂ nanotubes as a cathode, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8677
- [34] Matsuoka M., Kitano M., Fukumoto S., Iyatani K., Takeuchi M., Anpo M., The effect of the hydrothermal treatment with aqueous NaOH solution on the photocatalytic and photoelectrochemical properties of visible light-responsive TiO₂ thin films, *Catal. Today* 132 (2008) 159
- [35] Su L., Jia W., Schempf A., Lei Y., Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2199
- [36] Ji W.W., et al., A new type counter electrode for Dye-sensitized solar cells, *Sci. China Ser. Et-Tech Sci.* 52 (2009) 1923.
- [37] Wang Y., et al. Large-area SnO₂: F thin films by offline APCVD, *Mater. Res.Bull.* 46 (2011) 1262
- [38] Bard A.J., Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors, *J. Photochem.* 10 (1979) 59
- [39] Lianos P., Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 575
- [40] Kay, A. και Grätzel, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 44 (1996)99
- [41] Fujishima A., Kato T., Maekawa E., Honda K., Mechanism of the current doubling effect. I. The ZnO photoanode in aqueous solution of sodium formate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1671
- [42] Lee J.-S., Kato T., Fujishima A., Honda K., Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1179
- [43] Beranek R., Neumann B., Sakthivel S., Janczarek M., Dittrich T., Tributsch H., Kisch H., Exploring the electronic structure of nitrogen-modified TiO₂ photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies, *Chem. Phys.* 339 (2007) 11
- [44] Beranek R., Macak J.M., Gartner M., Meyer K., Schmuki P., Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2640
- [45] Chi C.-F., Liao S.-Y., Lee Y.-L., The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation, *Nanotechnology* 21 (2010) 025202.
- [46] Song X.-M., Wu J.-M., Yan M., Distinct visible-light response of composite films with CdS electrodeposited on TiO₂ nanorod and nanotube arrays, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2203.
- [47] Lee Y.-L., Chi C.-F., Liao S.-Y., CdS/CdSe Co-sensitized TiO₂ photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell, *Chem. Mater.* 22 (2010) 922
- [48] Wang G., Yang X., Qian F., Zhang J.Z., Li Y., Double-sized CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation, *Nano Lett.* 10 (2010) 1088
- [49] Milczarek G., Kasuya A., Mamykin S., Arai T., Shinoda K., Tohji K., Optimization of a two-compartment photoelectrochemical cell for solar hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 919–926
- [50] Bay, L., et al. *Sol. energ. Mater. Sol. Cells.* 90(2006) 341
- [51] Nusbauer. *Alternative Redox Systems for the Dye - Sensitized Solar Cells.*
- [52] Zao G., Kozuka H., Yoko T., Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles, *Thin Solid Films* 277(1996) 147
- [53] Su L., Jia W., Schempf A., Lei Y., Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2199

- [54] De Leeuw D.M., Kraakman P.A., Bongaerts P.F.G., Mutsaers C.M.J., Klaassen D.B.M., Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators, *Synthetic Metals* 66 (1994) 263
- [55] Lee K.-M., Chiu W.H., Wei H.Y., Hu C.W. Suryanarayanan V., Hsieh W.F., Ho K.C., Effects of mesoscopic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1716
- [56] Yuan Y., Zhou S., Zhuang L., Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 3490
- [57] Drew K., Girishkumar G., Vinodgopal K., Kamat P.V., Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: TiO₂/Pt-Ru hybrid catalyst for methanol oxidation, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11851
- [58] Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401–425
- [59] Bahnemann D., Henglein A., Lilie J. and Spanhel L., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 709.
- [60] Salvador P. and Gutierrez C., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3696.
- [61] Salvador P., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3869.
- [62] Gerischer H. and Heller A., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5261.
- [63] Lawless D., Serpone N. and Meisel D., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5166.
- [64] Micic O.I., Zhang Y., Cromack K.R., Trifunac A.D. and Thurnauer M.C., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7277.
- [65] Grimes C.A., Varghese O.K., Ranjan S., *Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer (2008)
- [66] Yoshida M., Yamakata A., Takanahe K., Kubota J., Osawa M., Domen K., ATR-SEIRAS Investigation of the Fermi Level of Pt Cocatalyst on a GaN Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (37), pp 13218–13219
- [67] Gottesfeld S. and Zawodzinski T.A., *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in Alkire R.C., Gerischer H., Kolb D.M., and Tobias C.W. (Eds.) *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, Wiley-VCH, New York, (1997).
- [68] Motupally S., Becker A.J., Weidner J.W., *Journal of the Electrochemical Society* 147, 3171 (2000).
- [69] Voss H.H., Wilkinson D.P., Johnson M.C., Basura V., *Electrochimica Acta* 40, 321 (1995).
- [70] Wilson M.S., Gottesfeld S., *Journal of the Electrochemical Society* 139, L28 (1992).
- [71] Paganin V.A., Oliveira C.L.F., Ticianelli E.A., Springer T.E., Gonzalez E.R., *Electrochimica Acta* 43, 3761 (1998).
- [72] Mench M.M.M., Wang C.Y., *Journal of the Electrochemical Society* 150, A79 (2003).
- [73] S. Pereira Nunes, K.-V. Peinemann (Editors), *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA, Weinheim, Germany (2006).
- [74] Collier A., Wang H., Yuan X.-Z., Zhang J., Wilkinson D.P., *Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1838 (2006).
- [75] Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 31, 953 (1993).
- [76] Patil Y.P., Seery TAP, Shaw M.T., Parnas R.S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 6141 (2005).
- [77] Huang C., Tan K.S., Lin J., Tan K.L., *Chemical Physics Letters*, 371, 80 (2003).
- [78] Schmittinger W., Vahidi A., *Journal of Power Sources* 180, 1 (2008).
- [79] Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explains*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003).

- [80] Kadirov M.K., Bosnjakovic A., Schlick S., *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7660 (2005).
- [81] Bosnjakovic A., Schlick S., *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 4332 (2004).
- [82] Le Canut J., Abouatallah R.M., Harrington D.A., *Journal of Electrochemical Society*, 153, A857 (2006).
- [83] Rozendal R. A., Sleutels T. H. J. A., Hamelers H. V. M. and Buisman C. J. N., Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater, *Water Sci. Techn.* 57.11(2008)
- [84] Merle G., Wessling M., Nijmeijer K., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science* 377 (2011) 1– 35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

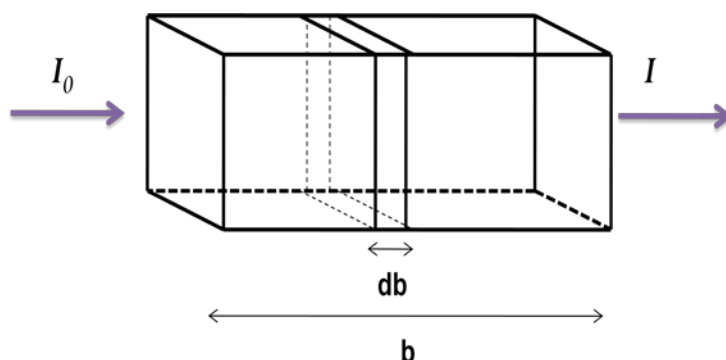
Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση φωτοκαταλυτών (κυρίως TiO_2) εναποτιθέμενους σε αγώγιμα υποστρώματα με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτών, η πειραματική διάταξη και οι φωτοαντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

3.1 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Φωτοκαταλυτών

3.1.1 Φασματοφωτομετρία απορρόφησης Ορατού-Υπεριώδους

Για τις μετρήσεις απορρόφησης των υμενίων TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί συσκευή φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους, η βασική λειτουργία της οποίας στηρίζεται στο νόμο των Beer-Lambert για την οπτική απορρόφηση ενός υλικού [1]. Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα που είναι υπό μελέτη.



Σχήμα 3.1: Μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από υλικό πάχους db

Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα περιγράφεται ποσοτικά από δύο ξεχωριστούς αλλά σχετιζόμενους όρους. Τη διαπερατότητα και την απορροφητικότητα. Διαπερατότητα είναι ο λόγος ανάμεσα στην ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα I , προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1.1)$$

Η μείωση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα οδηγεί σε διαπερατότητα μικρότερη του 1. Η εξίσωση (3.1.1) δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τους παράγοντες που οδηγούν στη μείωση αυτή, παρά μόνο καταγράφει την παρατηρούμενη μείωση. Εκτός από τα απορροφώντα είδη του δείγματος που ενδιαφέρουν την ανάλυση, στη μείωση της ακτινοβολίας συμμετέχουν ακόμη φαινόμενα όπως η ανάκλαση και η απορρόφηση από τις κυψελίδες ή από άλλα συστατικά του δείγματος και η σκέδαση της ακτινοβολίας. Η απαλοιφή αυτών των παρεμποδίσεων γίνεται με τη χρήση ενός δείγματος αναφοράς το οποίο δεν περιέχει τα χημικά στοιχεία του δείγματος που απορροφούν. Η απορρόφηση του δείγματος αναφοράς μετρείται και αφαιρείται από την απορρόφηση του δείγματος. Ως I_0 τελικά λαμβάνεται η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα αναφοράς.

Εναλλακτικά η μείωση της ακτινοβολίας εκφράζεται με το μέγεθος της απορροφητικότητας (οπτική πυκνότητα), το οποίο περιγράφεται από τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.1.2)$$

Η γραφική παράσταση της απορροφητικότητας, έναντι του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνιστά το φάσμα απορρόφησης του δείγματος.

Ανάμεσα στην απορροφητικότητα και τη συγκέντρωση ενός υλικού που απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπάρχει η παρακάτω σχέση:

$$\text{Νόμος Beer-Lambert:} \quad A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3.1.3)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η απορρόφηση A , του δείγματος (π.χ. διαλύματος) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης c που βρίσκεται μέσα σε λεπτή κυψελίδα μήκους b . Ο παράγοντας ε είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και είναι ένας συντελεστής αναλογίας, χαρακτηριστικός του προσδιοριζόμενου είδους και εξαρτώμενος από το μήκος κύματος, λ .

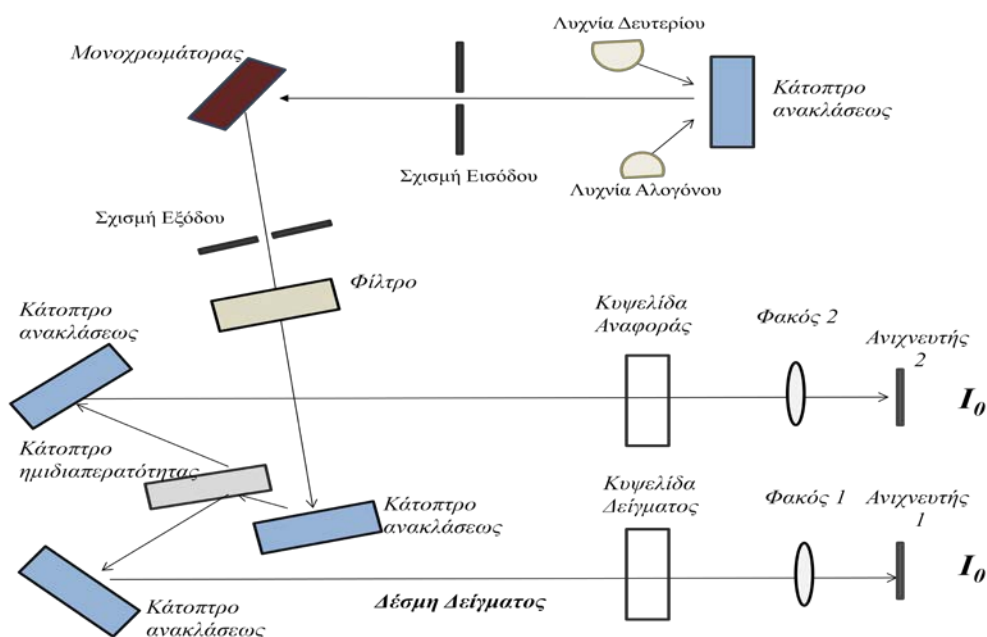
Η σχέση γραμμικότητας που δηλώνει ο νόμος Beer-Lambert ισχύει εφόσον (1) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, (2) δεν μεταβάλλει τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης των απορροφούντων μορίων, (3) το μέσο απορρόφησης είναι ομοιογενές και δεν σκεδάζει ή ανακλά την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Η απορρόφηση είναι ιδιότητα προσθετική. Αν σε ένα δείγμα απορροφούν n χημικά είδη σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, η συνολική απορρόφηση είναι το άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων:

$$A = b \sum_i^n \epsilon_i \cdot c_i \quad (3.1.4)$$

Για την παρουσίαση του τρόπου με τον οποίο καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης ενός δείγματος, κρίνεται αναγκαία η περιγραφή των τμημάτων που αποτελούν την συσκευή απορροφήσεως.

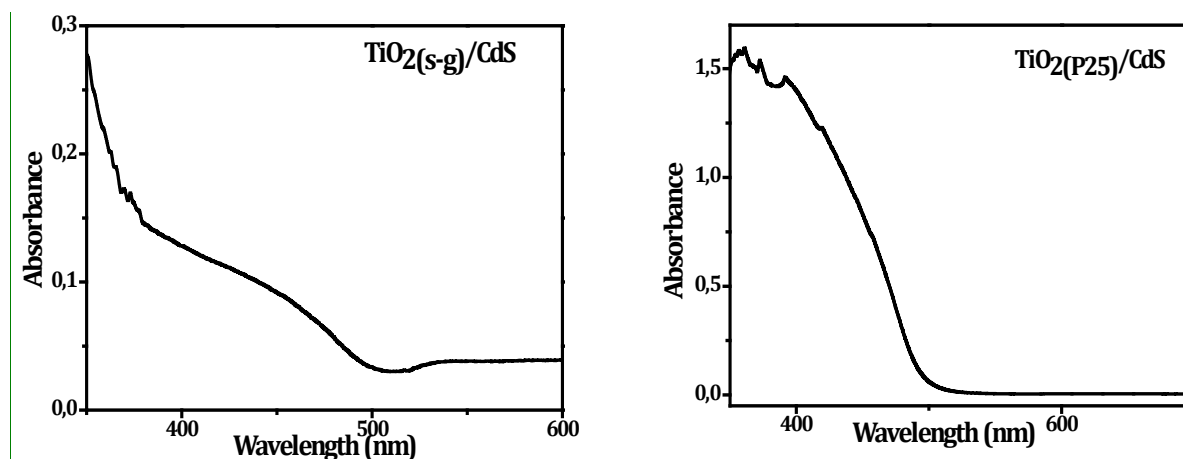
Συνήθως τα φασματοφωτόμετρα UV/vis χρησιμοποιούν δύο λυχνίες με διαφορετική φασματική απόκριση καλύπτοντας μήκη κύματος από 190 μέχρι 900nm. Για την περιοχή του υπεριώδους χρησιμοποιείται μία λυχνία Δευτερίου και για την περιοχή του ορατού λυχνία Αλογόνου με νήμα πυρακτώσεως. Το φως από τη λυχνία ανακλάται μέσω ενός καθρέπτη και εισέρχεται σε μονοχρωμάτορα μέσω μιας σχισμής στην είσοδό του. Το μονοχρωματικό φως που εξέρχεται διαχωρίζεται από ένα ημιδιαπερατό κάτοπτρο σε δύο δέσμες ούτως ώστε να διέρχεται είτε από τη θέση του υπό μελέτη δείγματος είτε από το δείγμα αναφοράς. Το φάσμα απορρόφησης του δείγματος που μελετάται σε σχέση με το δείγμα αναφοράς εξαρτάται από την ένταση του φωτός που καταγράφεται στον ανιχνευτή. Η καταγραφή της οπτικής πυκνότητας που παρουσιάζει το υλικό σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθορίζει το φάσμα απορρόφησης, το οποίο καταγράφεται ηλεκτρονικά σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 3.2: Σχηματική Απεικόνιση της διάταξης του φασματοφωτόμετρου ορατού – υπεριώδους [2]

Για την περίπτωση απορρόφησης στερεών, μη διαφανών δειγμάτων, οι μετρήσεις των φασμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης, η οποία συγκεντρώνει και λαμβάνει υπόψη στη διαδικασία, την ακτινοβολία που σκεδάζεται.

Παραδείγματα φασμάτων απορρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3 για διαφανή υμένα TiO_2/CdS και για υμένα παρασκευασμένα με τη χρήση της εμπορικά διαθέσιμης Degussa P25 $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{CdS}$ (αδιαφανή- σφαίρα ολοκλήρωσης).



Σχήμα 3.3: Φάσματα απορρόφησης για υμένα TiO_2/CdS , διαφανή (s-g) και μη διαφανή (P25)

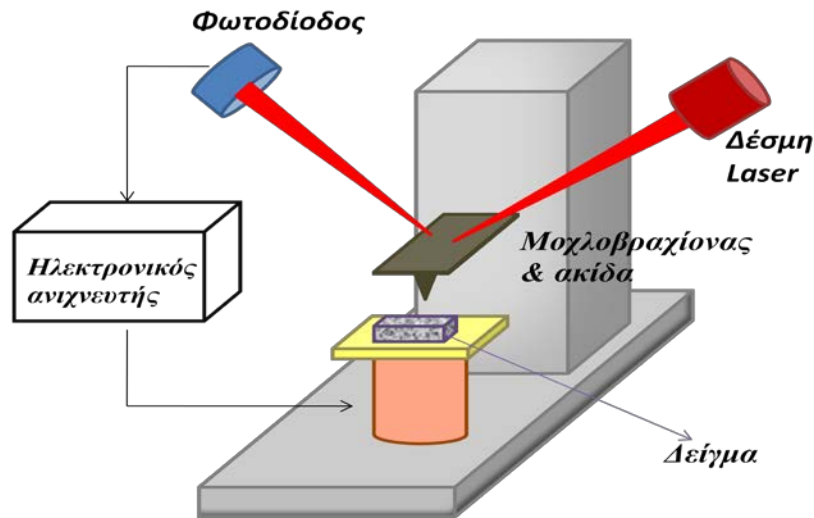
Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους Cary 1E, Varian.

3.1.3 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Οι μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope, AFM) πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μορφολογίας του καταλύτη πάνω στο υπόστρωμα, το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη διασπορά τους και την τραχύτητα της επιφάνειας [4-6].

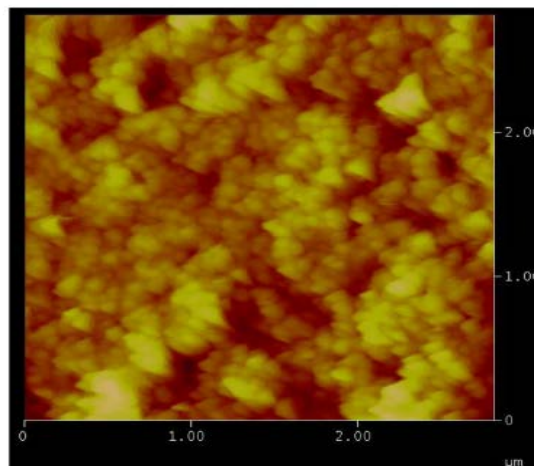
Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μίας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Στην πράξη, ένας εύκαμπτος βραχίονας με μία πολύ λεπτή ακίδα, περίπου 10-100 Angstrom, πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Η δύναμη που εφαρμόζεται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας, έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Με τη μέτρηση της μετατόπισης του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατή η εκτίμηση της δύναμης αλληλεπίδρασης ακίδας-επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM εξηγούνται ποιοτικά με τη θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals [7]. Τα αποτελέσματα της σάρωσης της επιφάνειας περνούν μέσα από φωτοδιόδο, οδηγούνται στον ανιχνευτή και στη συνέχεια

εμφανίζονται στην οθόνη του υπολογιστή. Σχηματική αναπαράσταση μιας συσκευής AFM παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM)[8]

Η αναλυτική ικανότητα του μικροσκοπίου καθορίζεται από την ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας και από την ευαισθησία του συστήματος στην ανίχνευση των αποκλίσεων του μοχλοβραχίονα. Τα σύγχρονα AFM μικροσκόπια σχεδιάζονται έτσι ώστε να έχουν αναλυτική ικανότητα σε ατομικό επίπεδο.



Σχήμα 3.5: Είδωλο AFM, από υμένιο $\text{TiO}_2(\text{P}25)$

Οι μετρήσεις μικροσκοπίας AFM για την παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, χρησιμοποιώντας μια συσκευή MultiMode Scanning Probe Microscope, Veeco.

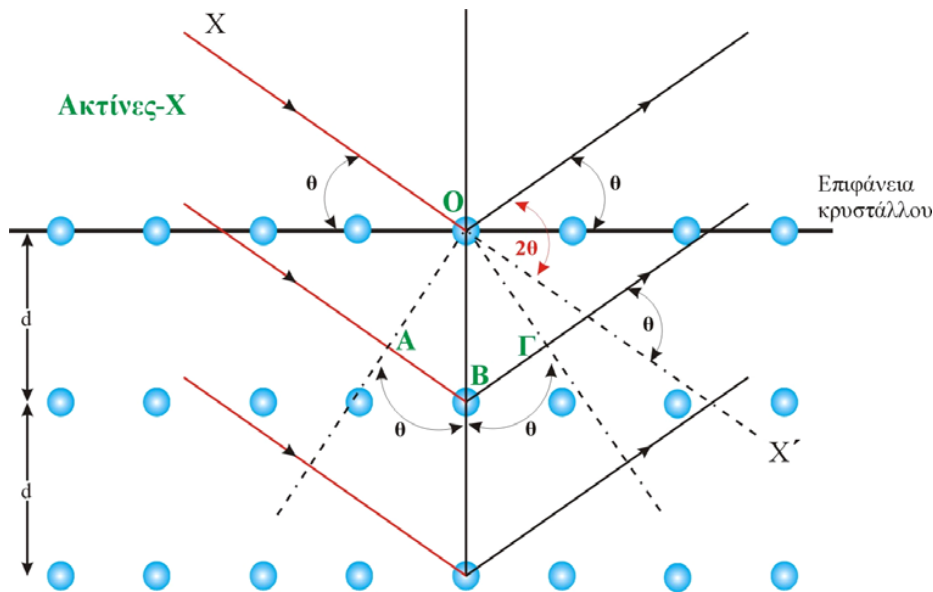
3.1.4 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), προσφέρει τη δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών, όσον αφορά την κρυσταλλική δομή,

τις αποστάσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, τη φυσική κατάσταση του υλικού, το μέγεθος και την υφή των κόκκων.

Γενικά τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες X. Η περίθλαση σε αδρές γραμμές μπορεί να περιγράψει ως το φαινόμενο διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα με διαστάσεις, τάξης μεγέθους ίσης με το μήκος κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , με περιορισμό $d \leq \lambda$. Ένας φυσικός κρύσταλλος μπορεί να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης ακτίνων X μιας και η διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1\AA . Μια δέσμη ακτίνων X, θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί εκ νέου, από μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου [9]. Τα αρχικά πειράματα περίθλασης πραγματοποιήθηκαν από τους Knipping και Laue οι οποίοι επιβεβαίωσαν ότι οι ακτίνες X είναι κύματα και τα άτομα σε έναν κρύσταλλο είναι διευθετημένα σε κανονική διάταξη. Έκτοτε η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής.

Η τεχνική περίθλασης XRD εντάσσεται στις μη καταστρεπτικές μεθόδους, που δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα και μπορεί να εφαρμοστεί επιτόπου, *in situ* [10]. Με τη διερεύνηση των κορυφών της περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων X σε χαμηλές γωνίες μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα που αφορούν τη διασπορά μιας φάσης [11]. Συγκεκριμένα η περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στο γεγονός ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα και έτσι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Όταν μια δέσμη προσπίπτει σε ένα υλικό σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται σε διάφορα επίπεδα όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο [1]

Οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με το υλικό και χαρακτηριστικό σχήμα. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τον τύπο των ατόμων, τη θέση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα και η ποσοτικοποίηση τους δίνει ακριβείς πληροφορίες για το υλικό [12].

Η συσκευή για μετρήσεις XRD αποτελείται από μία πηγή ακτίνων X, η ακτινοβολία της οποίας συνήθως προέρχεται από μία λυχνία Cu με φίλτρο Ni, ώστε να παρέχει ακτινοβολία με $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, και από έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης. Η ένταση ρεύματος και η τάση λειτουργίας της λυχνίας είναι αντίστοιχα, 30mA και 40kV. Το δείγμα τοποθετείται σε έναν ειδικό θάλαμο και περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου με ρυθμό 0.02 °/min. Κατά την περιστροφή του δείγματος δημιουργείται συνεχώς μία νέα γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης αποτυπωμένο στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Για την περίπτωση μελέτης δειγμάτων TiO_2 η τεχνική περίθλασης ακτίνων X μπορεί να δώσει πληροφορίες για την περιεκτικότητα $f(\%)$, του δείγματος σε ανατάση και ρουτήλιο ανάλογα με την ένταση των κορυφών, σύμφωνα με την εξίσωση [13]:

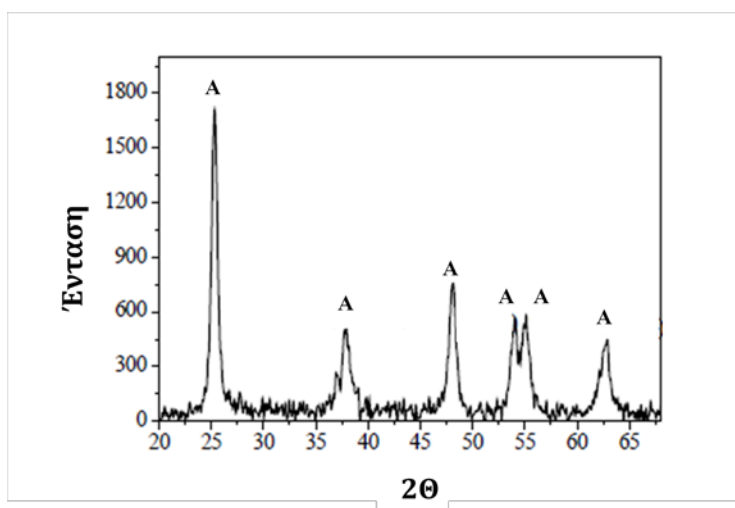
$$f = \frac{1}{1+1.265 \frac{I_R}{I_A}} \times 100 \quad (3.1.5)$$

Όπου I_R η ένταση της πιο ισχυρής κορυφής της μορφής του ρουτηλίου και I_A η ένταση της πιο ισχυρής κορυφής της μορφής του ανατάση. Οι κορυφές είναι περισσότερο οξείες, δηλαδή η ένταση είναι μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι του υλικού. Το

μέγεθος των κρυσταλλιτών l , στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 υπολογίζεται με την εξίσωση Scherrer [14-15]:

$$l = \frac{\kappa\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1.6)$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, με τις οποίες ακτινοβολείται το δείγμα, B είναι το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της, θ είναι η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και κ είναι μία σταθερά η οποία συνήθως παίρνει την τιμή 0.9 [16]. Η εξίσωση Scherrer μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Καλύτερη ακρίβεια επιτυγχάνεται όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40 Å και το ποσοστό της υπό μελέτη φάσης στο σύνολο του υλικού είναι μεγαλύτερο από 1% [3]. Παράδειγμα μέτρησης με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X για $\text{TiO}_{2(s-g)}$

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας μια συσκευή Bruker D8 Advance.

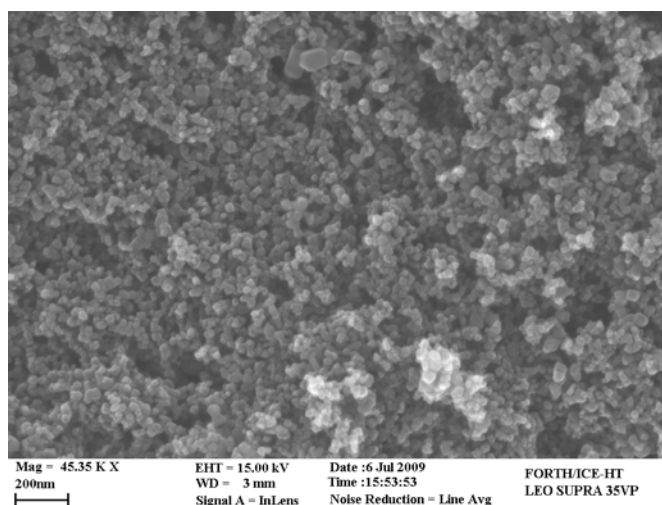
3.1.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscope, SEM) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με το μέγεθος και την μορφολογία των νανοκρυστάλλων.

Μια πολύ λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με την επίδραση υψηλής τάσεως σε θάλαμο υψηλού κενού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων περνά από ένα θάλαμο

ηλεκτρομαγνητικών συγκεντρωτικών φακών και σαρώνεται κατά μήκος του δείγματος σε συγχρονισμό με τη δέσμη ενός καθοδικού σωλήνα. Καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσκρούει πάνω στο δείγμα, εκπέμπονται, ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης, είτε δευτερογενή είτε οπισθοσκεδάζοντα ηλεκτρόνια που συλλέγονται και παράγουν σήματα με τα οποία προσαρμόζεται η ένταση της δέσμης του καθοδικού σωλήνα. Η φύση της δέσμης σάρωσης είναι τέτοια που να παρέχεται η δυνατότητα εξέτασης σε μεγάλο βάθος πεδίου και τα είδωλα παρουσιάζουν μια πολύ φυσική τρισδιάστατη απεικόνιση.

Ένα παράδειγμα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8 στο οποίο απεικονίζεται το είδωλο από υμένιο TiO_2 .



Σχήμα 3.8: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)-είδωλο TiO_2

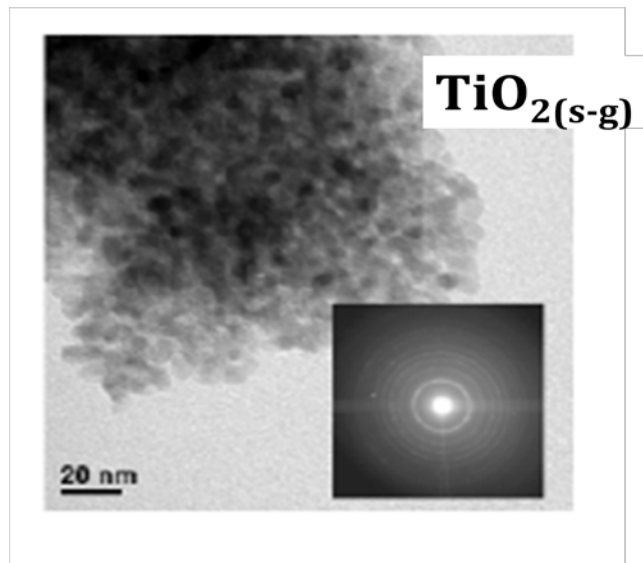
Οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας μία συσκευή LEO SUPRA 35VP.

3.1.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

Η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM) σκοπό έχει ένα λεπτομερή προσδιορισμό της κατανομής των συστατικών στον όγκο του κάθε καταλυτικού σωματιδίου.

Στην μικροσκοπία TEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος, εστιάζεται σε αυτό και σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα προσπίπτουν πάνω σε μία κάμερα η οποία βρίσκεται πίσω από το δείγμα. Από την εμφάνιση του φιλμ προκύπτουν φωτογραφίες με κάποιες σκοτεινές περιοχές οι οποίες αντιστοιχούν σε σημεία του καταλύτη με μεγάλη πυκνότητα που εμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων μέσα από το δείγμα. Ως εκ τούτου οι σκοτεινές κηλίδες, δίνουν το περίγραμμα των συσσωματωμάτων του καταλύτη στα σημεία με μεγαλύτερη πυκνότητα και έτσι προσδιορίζεται το μέγεθος τους.

Μία χαρακτηριστική εικόνα TEM απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9 για υμένιο με TiO_2 .



Σχήμα 3.9: Εικόνες TEM για $\text{TiO}_2(\text{s-g})$

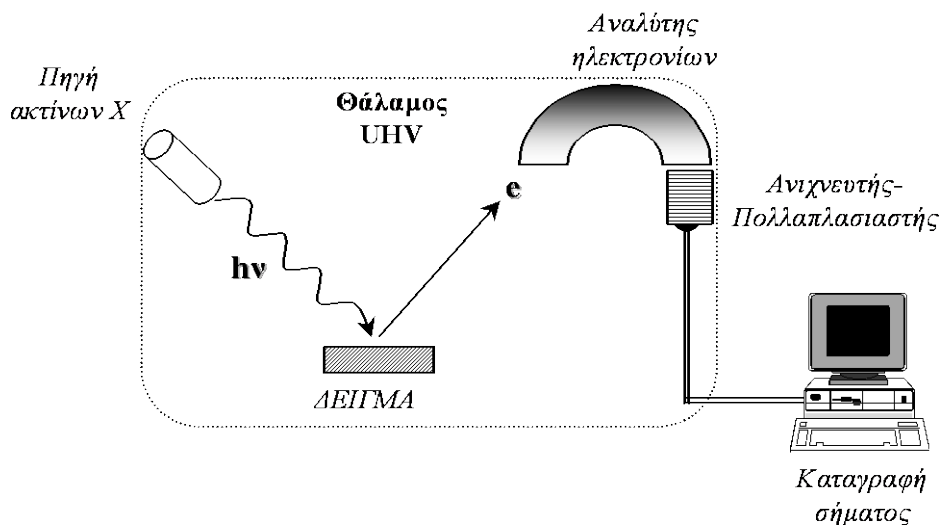
Οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας TEM πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», χρησιμοποιώντας μία συσκευή FEI CM20.

3.1.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (XPS)

Η φασματοσκοπία των φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X εφαρμόζεται συνήθως για το καθορισμό της χημικής σύστασης της επιφάνειας και βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Ακτινοβολία ενέργειας $h\nu$, προσπίπτει στα άτομα του δείγματος προκαλώντας την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων με χαρακτηριστική ενέργεια σύνδεσης, E_B . Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται σε ένα ημισφαιρικό αναλυτή, διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια, E_K και στη συνέχεια συγκεντρώνονται στον ανιχνευτή που παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης της δέσμης των ηλεκτρονίων (Σχήμα 3.10). Η ενέργεια σύνδεσης των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων μεταφέρει χημική πληροφορία σχετική με την οξειδωτική και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των στοιχείων του δείγματος. Η τιμή της υπολογίζεται από την κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων σύμφωνα με τη σχέση:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.1.7)$$

όπου Φ , το έργο εξόδου του φασματόμετρου.



Σχήμα 3.10: Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας ακτίνων X [17]

Συνήθως η διέγερση γίνεται με ακτίνες από την χαρακτηριστική γραμμή εκπομπής του Mg K α (1254 eV ενέργεια και 0.98 nm μήκος κύματος) ή του Al K α (1487 eV και 0.83 nm) και διεγείρονται ηλεκτρόνια των εσωτερικών τροχιακών (τροχιακά καρδιάς) [21]. Ο αριθμός των ηλεκτρονιακών σταθμών καθώς και οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστικές για τα άτομα κάθε στοιχείου. Γι' αυτό οι ενεργειακές θέσεις των κορυφών στο φάσμα XPS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική ανάλυση μιας στερεάς επιφάνειας. Οι ενέργειες σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονιακών σταθμών ενός στοιχείου είναι δυνατό να υποστούν θετική (αρνητική) μετατόπιση όταν η επιφάνεια είναι οξειδωμένη (ανηγμένη). Οι χημικές μετατοπίσεις έχουν εύρος 0-5 eV ανάλογα με την χημική κατάσταση του ατόμου. Για την εύρεση της μετατόπισης συνήθως χρησιμοποιείται ένα "εσωτερικό" πρότυπο αναφοράς, για παράδειγμα η ενεργειακή θέση της στάθμης 1s του άνθρακα (C1s) που υφίσταται στις επιφάνειες πριν από τον καθαρισμό τους.

Η ποσοτική ανάλυση με την φασματοσκοπία XPS βασίζεται στη θεώρηση η πιθανότητα ιονισμού μιας εσωτερικής ηλεκτρονιακής στάθμης είναι ανεξάρτητη από την κατάσταση σθένους του συγκεκριμένου στοιχείου. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση των κορυφών XPS είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που ανιχνεύονται στην αναλυόμενη περιοχή της επιφάνειας.

Ο χώρος στον οποίο γίνονται τα πειράματα εκκενώνεται σε υπερύψηλο κενό (UHV) δηλαδή σε πίεση $<10^{-7}$ - 10^{-10} mbar. Η φασματοσκοπία XPS επιτρέπει την ποιοτική

ανάλυση της επιφάνειας ενός στερεού υλικού, π.χ. ενός καταλύτη, αλλά και την ποσοτική ανάλυση αυτής. Η ένταση της κορυφής ενός φωτοηλεκτρονικού φάσματος ακτίνων X εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντίστοιχου στερεού στην επιφάνειά του, βάθους μέχρι 40 Å, την πιθανότητα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από τις ηλεκτρονιακές στοιβάδες, την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων καθώς και από τον αριθμό και την ταχύτητα σαρώσεων του κάθε φάσματος [17-18]. Οι ποσοτικοί υπολογισμοί απαιτούν τη σύγκριση των δεδομένων που προκύπτουν σε κάθε πειραματική μελέτη με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [17] για όλα τα ηλεκτρονιακά επίπεδα των στοιχείων. Στην παρούσα εργασία, οι πειραματικές μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο που λειτουργεί στις εγκαταστάσεις του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών στην Πάτρα (SPECS LHS-10UHV).

Τα κυριότερα τμήματα του φασματομέτρου είναι, ένα σύστημα αντλιών πολύ υψηλού κενού (Ultra High Vacuum – UHV), την πηγή ακτινοβολίας (ακτίνων X), τον αναλυτή των κινητικών ενεργειών των ηλεκτρονίων (επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη ενέργεια κάθε φορά), το σύστημα ανίχνευσης, πολλαπλασιασμού και μέτρησης των ηλεκτρονίων με αντίστοιχη κινητική ενέργεια και δύο θαλάμους. Από τους θαλάμους αυτούς, ο ένας χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του δείγματος και ο άλλος για την ανάλυση, στους οποίους μπορεί να επιτευχθεί κενό της τάξης των 10⁻⁹ torr. Σε τόσο χαμηλή πίεση, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στην αέρια φάση είναι πολύ μεγαλύτερη από τις αποστάσεις μετακίνησης των σωματιδίων μέσα στη συσκευή. Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή δε χάνουν ενέργεια σε συγκρούσεις με μόρια στην αέρια φάση και κατά συνέπεια τα φαινόμενα που παρατηρούνται οφείλονται σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα επιφανειακά στρώματα του δείγματος. Τα τελικά φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X καταγράφονται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και από αυτά τα φάσματα εξάγονται οι πληροφορίες και τα συμπεράσματα για το είδος και την ποσότητα της μελετούμενης ένωσης.

3.1.8 Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου (FTIR)

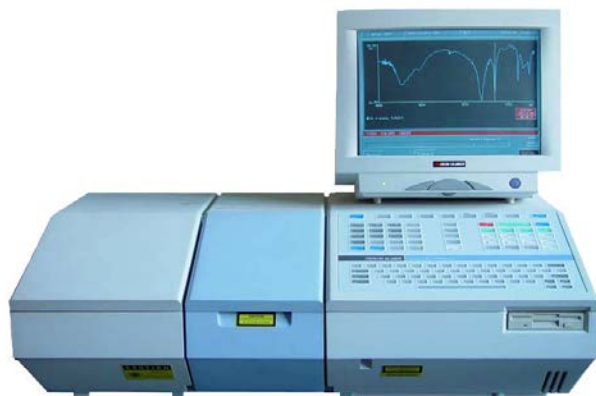
Στην περιοχή του υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε καταστάσεις δόνησης ή κάμψης των

δεσμών των μορίων, για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του υπέρυθρου [3].

Από τη φασματική μελέτη υπέρυθρου, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις με τις οποίες συνδέονται.

Η βασική αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου υπέρυθρου βασίζεται στην αρχή λειτουργίας των οργάνων απλής δέσμης. Ο θάλαμος μέσα στον οποίο εισάγεται το δείγμα απαιτείται να είναι απαλλαγμένος από υγρασία, προσμίξεις και CO₂ για να αποφεύγεται η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του δείγματος, η ανίχνευση συγκεκριμένων ζωνών απορρόφησης και η εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων όσον αφορά την επιφανειακή δομή του. Η ακτινοβολία του δείγματος γίνεται με πολυχρωματική δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας. Όταν η πολυχρωματική υπέρυθρη προσπίπτει στο ως προς εξέταση δείγμα, ένα ποσοστό των φωτονίων απορροφώνται από τα μόρια του δείγματος. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε συχνότητες ν , οι οποίες είναι οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα μόρια της ουσίας. Στα φάσματα υπέρυθρου κάθε συχνότητα ισοδυναμεί με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μελετά αυτές τις διαφορές οι οποίες εκφράζουν τη διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου του δείγματος. Οι απορροφήσεις συναρτήσεως του μήκους κύματος σε κάθε περιοχή προσδιορίζονται μετά από μαθηματική ανάλυση του κάθε φάσματος, ανάλυση ή μετασχηματισμός Fourier. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την τεχνική FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectrophotometer), μπορεί να γίνει σάρωση του φάσματος αρκετές φορές και το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναληπτικών σαρώσεων που έχουν εκτελεστεί. Με τον τρόπο αυτό όταν αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων, ο «θόρυβος» μειώνεται και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά.

Παρακάτω παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Perkin-Elmer τύπου RX1.



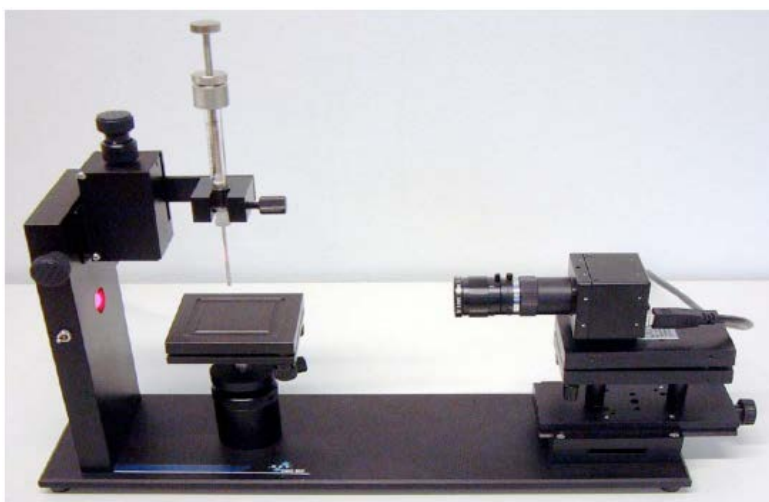
Σχήμα 3.11: Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR από την Perkin-Elmer (RX1)

3.1.9 Μετρήσεις υδροφιλικότητας

Η υδροφιλικότητα μίας επιφάνειας μπορεί να υπολογιστεί με μέτρηση της γωνίας επαφής που προκύπτει όταν μία σταγόνα νερού διαβρέξει την υπό μελέτη επιφάνεια.

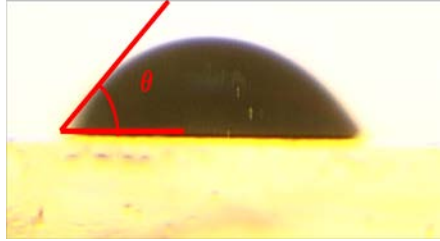
Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής, CAM 100, που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.12. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική θέση και με τη χρήση σύριγγας, τοποθετείται μια σταγόνα υγρού πάνω σε αυτό. Με χρήση κατάλληλου φακού, η εικόνα λαμβάνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή όπου και αποτυπώνονται τα αποτελέσματα και γίνεται η επεξεργασία αυτών. Η σταγόνα του υγρού πέφτει κάθετα στο

δείγμα (υμένιο TiO_2) και η μέτρηση της γωνίας επαφής πραγματοποιείται από την τομή της εφαπτομένης της σταγόνας και του υποστρώματος.



Σχήμα 3.12: Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης γωνίας επαφής [2]
Όταν η μέτρηση της γωνίας επαφής γίνεται με χρήση νερού πάνω σε δείγμα υμενίου TiO_2 , μια μικρή γωνία επαφής υποδηλώνει ότι το δείγμα είναι υδροφιλικό, ενώ μεγάλη γωνία

επαφής σημαίνει ότι το δείγμα είναι υδρόφοβο. Η γωνία επαφής ισορροπίας μετρείται μέσω της διαβρέχουσας φάσης. Αν $\theta < 90^\circ$, η επιφάνεια θεωρείται υδατοδιαβρεκτική, στην πραγματικότητα όμως θεωρείται πως όταν η $\theta < 65^\circ$ η επιφάνεια θεωρείται υδατοδιαβρεκτική.



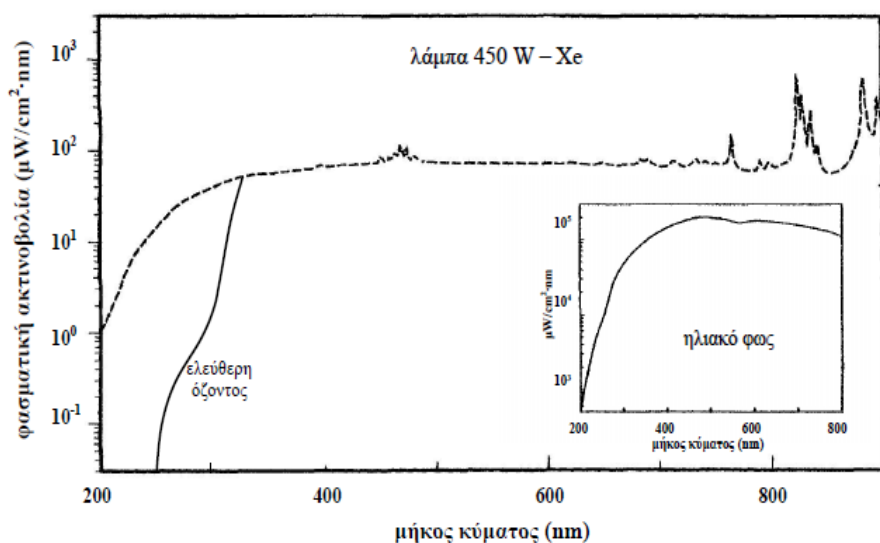
Σχήμα 3.13: Απεικόνιση της γωνίας επαφής μεταξύ μίας σταγόνας και μίας στερεής επιφάνειας [19]

3.2 Φωτεινή Πηγή Ακτινοβολίας

Η διέγερση του φωτοκαταλύτη στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε με χρήση εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (λάμπα Xe, Oriel 450W).

Η πηγή φωτός είναι μία λυχνία τόξου η οποία αποτελείται από μία άνοδο και μία κάθοδο που περιβάλλονται από αέριο Xe και καλύπτονται από ύαλο χαλαζία. Η λυχνία ξεκινά να λειτουργεί με ισχυρό ηλεκτρικό παλμό 15kV, ionίζοντας το αέριο ώστε να δημιουργηθεί εκκένωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια η εφαρμογή χαμηλής τάσης συνεχούς ρεύματος (25 A και 18V) εξασφαλίζει τη κανονική λειτουργία της λυχνίας. Η λάμπα βρίσκεται σε κλειστό, σκοτεινό θάλαμο, εξοπλισμένο με ένα κάτοπτρο το οποίο είναι τοποθετημένο με τέτοιο τρόπο ώστε να εκμεταλλεύεται το σύνολο της ακτινοβολίας που εκπέμπεται.

Το φάσμα της λάμπας Xe προσεγγίζει αρκετά το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας όπως φαίνεται στα φάσματα εκπομπής τους που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14 και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά στις φωτοκαταλυτικές μελέτες.

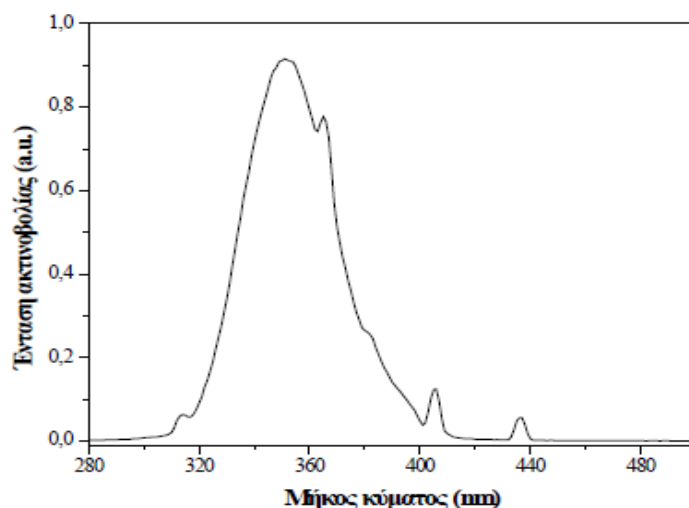


Σχήμα 3.14: Φασματική κατανομή λάμπας Xe.
Ένθετο: Φασματική κατανομή ηλιακού φωτός [20]

Όταν οι πειραματικές μετρήσεις γίνονται με ορατή ακτινοβολία, χρησιμοποιείται ένα ειδικό φίλτρο το οποίο προσαρμόζεται στην έξοδο της ακτινοβολίας από τη λάμπα και επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας πάνω από συγκεκριμένο μήκος κύματος αποκόπτοντας μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση που το φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικό σύστημα απαιτεί χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, τότε ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν απλοί λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας, οι εμπορικά ονομαζόμενοι **black light**. Η ηλεκτρική ισχύς του κάθε λαμπτήρα είναι 4 W ενώ η ακτινοβολία που προσπίπτει στον φωτοκαταλύτη έχει μετρούμενη ένταση 0.8 mW/cm².

Το φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.15. Η εκπομπή του μήκους κύματος εκπομπής του λαμπτήρα είναι 300-550nm όμως μια ισχυρή κορυφή εκπομπής εμφανίζεται στα 350nm.

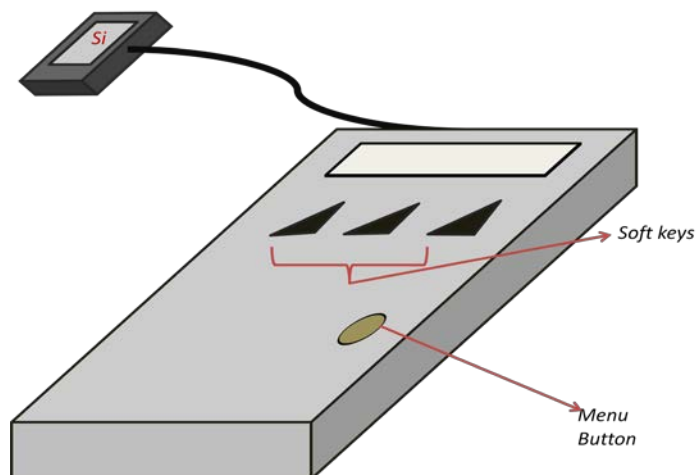


Σχήμα 3.15: Φάσμα εκπομπής λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας

Η ένταση της ακτινοβολίας στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε με χρήση ψηφιακού ακτινομέτρου.

3.3 Μέτρηση έντασης ακτινοβολίας

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικό σύστημα μετρήθηκε με τη χρήση ενός ψηφιακού οργάνου μέτρησης ισχύος/ενέργειας ακτινοβολίας, της εταιρείας Oriel, με την ονομασία *Radiant Power/Energy Meter (Model 70260)*. Τα βασικά μέρη του οργάνου είναι ένας ανιχνευτής πυριτίου (Si), το παράθυρο του οποίου έχει εμβαδόν 1 cm^2 και ένας ψηφιακός καταγραφέας στον οποίο αποτυπώνεται η μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε mW. Το παράθυρο του ανιχνευτή έχει χρόνο απόκρισης στο φως 2 sec και το εύρος του μήκους κύματος της μετρούμενης έντασης εκτείνεται από 200-1100nm, ενώ σε αυτό προσαρμόζεται φίλτρο ανάλογα με την ισχύ της δέσμης της ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.16: Σχηματική απεικόνιση του Radiant Power/Energy Meter

Με τη βοήθεια αυτού του οργάνου μπορούμε να μετρήσουμε την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πάνω στον φωτοκαταλύτη, τοποθετώντας το παράθυρο Si στη θέση του δείγματος μέσα στο φωτοαντιδραστήρα.

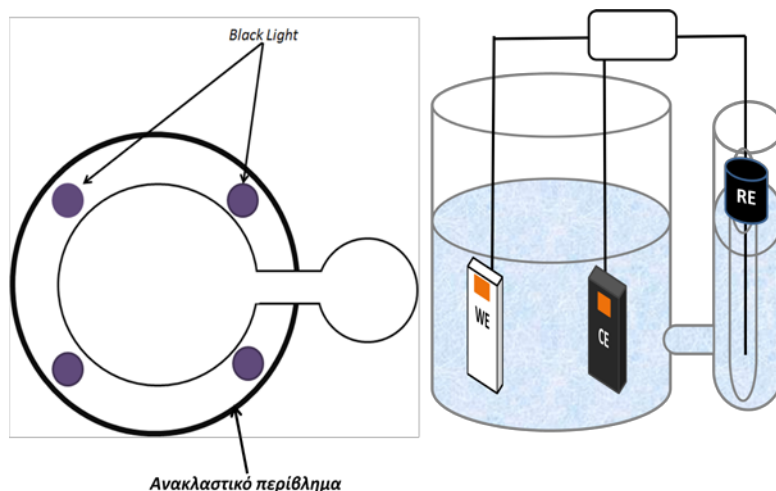
3.4 Περιγραφή φωτοαντιδραστήρων

Για τις πειραματικές μετρήσεις, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το είδος των ηλεκτροδίων και τις συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος έχουν σχεδιαστεί, κατασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων.

Στην περίπτωση που τα πειράματα διεξάγονται με τη χρήση τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE)), ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο κυλινδρικά, συγκοινωνούντα δοχεία από Pyrex Glass, εσωτερικής διαμέτρου 55mm και 15mm και ύψους 150mm και 120mm αντίστοιχα. Στο μεγαλύτερο δοχείο τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια εργασίας και το βοηθητικό, ενώ στο μικρότερο δοχείο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Σε κάποιες περιπτώσεις έγιναν μετρήσεις με το ηλεκτρόδιο αναφοράς να βρίσκεται σε κοντινή απόσταση με το ηλεκτρόδιο εργασίας (στο ίδιο δοχείο).

Το μεγαλύτερο δοχείο μέσα στο οποίο τοποθετείται ο φωτοκαταλύτης, αν διεγείρεται με υπεριώδη ακτινοβολία, το περιβάλλουν 4 λαμπτήρες τύπου black light συμμετρικά τοποθετημένοι για την επίτευξη ομοιόμορφης κατανομής της ακτινοβολίας, γύρω από τους οποίους έχει τοποθετηθεί ανακλαστικό περίβλημα με σκοπό τη συγκέντρωση της ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα και την αποφυγή της διάχυσής της προς το περιβάλλον.

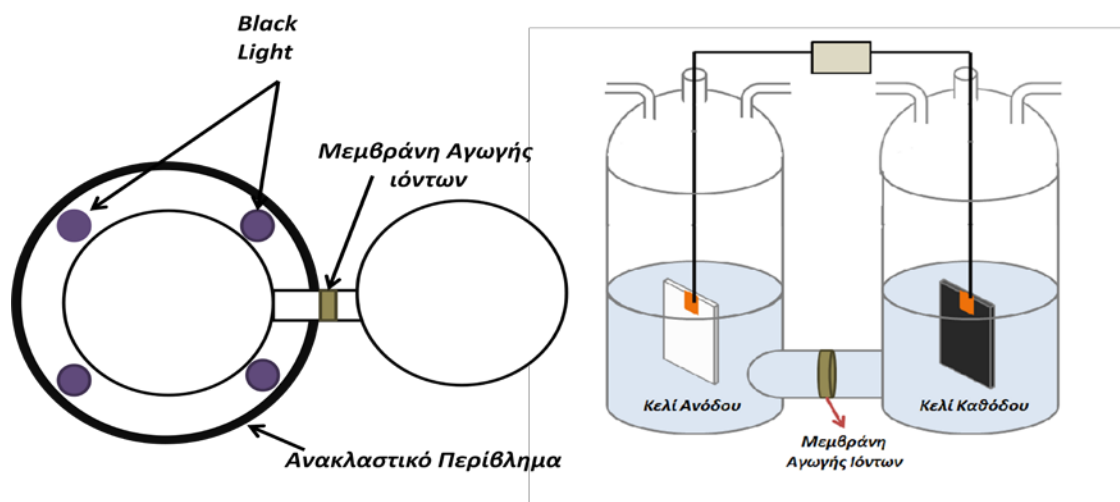
Στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται με ορατό φως, ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε σταθερή απόσταση από τη λάμπα Xe με τέτοιο τρόπο ώστε το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας να προσπίπτει στον φωτοκαταλύτη. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη φωτοβόλησης με black light.



Σχήμα 3.17: Σχηματική απεικόνιση λάμπας black light και αντιδραστήρα τριών ηλεκτροδίων

Στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων, δύο πανομοιότυπα κυλινδρικά δοχεία εσωτερικής διαμέτρου 55mm και ύψους 10cm, κατασκευασμένα με Pyrex Glass, χωρίζονται με μία μεμβράνη αγωγής ιόντων ή ένα πορώδες φίλτρο. Τα δύο κυλινδρικά δοχεία έχουν τη δυνατότητα να κλείνουν ερμητικά με τη χρήση πώματος, το οποίο διαθέτει υποδοχές για την είσοδο και έξοδο αερίου και για τις συνδέσεις των ηλεκτροδίων, για τη λειτουργία του υπό αναερόβιες συνθήκες. Κάθε θάλαμος μπορεί να δεχθεί μέχρι 200ml ηλεκτρολύτη.

Ο θάλαμος που περιέχει το ηλεκτρόδιο της ανόδου (τον φωτοκαταλύτη) φωτοβολείται με τον ίδιο τρόπο με το δοχείο πειραμάτων με τρία ηλεκτρόδια. Όταν φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, χρησιμοποιείται η λάμπα του Σχήματος 3.18 με 4 λαμπτήρες Black light, ενώ όταν φωτοβολείται με ορατή ακτινοβολία τοποθετείται και πάλι σε σταθερή απόσταση από τη λάμπα Xe.

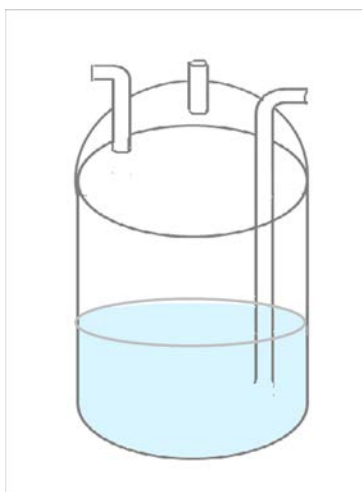


Σχήμα 3.18: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα

δύο θαλάμων και φωτοβόληση με χρήση λαμπτήρων black light

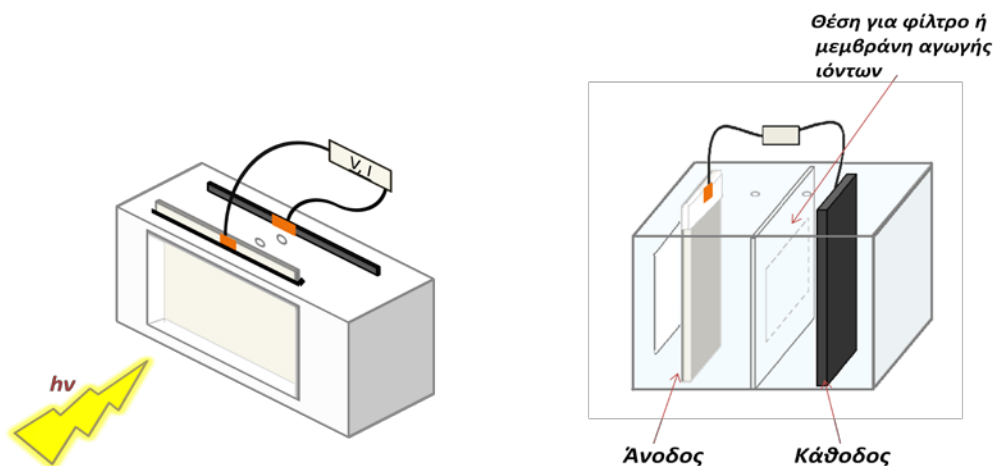
Για τις πειραματικές μετρήσεις έχει επίσης χρησιμοποιηθεί και απλός κυλινδρικός αντιδραστήρας ενός θαλάμου κατασκευασμένος από Pyrex Glass, με διάμετρο 55mm και ύψος 100mm. Στην περίπτωση αυτή, ο φωτοκαταλύτης τοποθετείται στον ίδιο θάλαμο σε κοντινή απόσταση με το ηλεκτρόδιο της καθόδου και η φωτοβόληση του επιτυγχάνεται όπως και στους προηγούμενους τύπους φωτοαντιδραστήρων, είτε με τη λάμπα Xe είτε με λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η μορφή του συγκεκριμένου φωτοαντιδραστήρα απεικονίζεται στο Σχήμα 3.19.



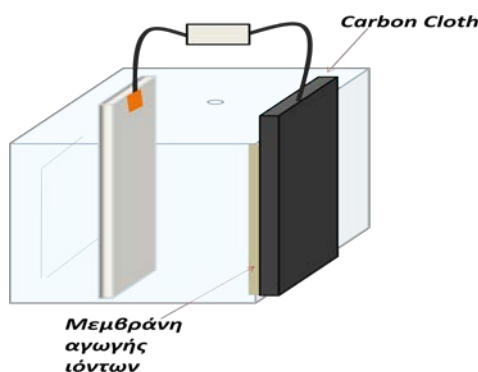
Σχήμα 3.19: Μορφή απλού κυλινδρικού φωτοαντιδραστήρα

Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε φωτοαντιδραστήρας ο οποίος κατασκευάστηκε από Plexy Glass ορθογωνίου μορφής, διαστάσεων 5.5x6.0x5.5cm και φέρει παράθυρο που να επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας στο φωτοκαταλύτη, διαστάσεων 2.5x3cm. Ο φωτοκαταλύτης στον αντιδραστήρα αυτόν βρίσκεται σε απόσταση από το ηλεκτρόδιο της καθόδου 5mm ενώ παρέχεται η δυνατότητα να τοποθετηθεί ανάμεσά τους μεμβράνη αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρο. Μια μικρή οπή στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα επιτρέπει την εισαγωγή του/των ηλεκτρολύτη/τών. Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται η μορφή του φωτοηλεκτροχημικού κελιού που περιγράφεται πιο πάνω.



Σχήμα 3.20: Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα κατασκευασμένη από Plexy Glass

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου σε κάποια πειράματα βρισκόταν εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα στη μία πλευρά, ενώ στην άλλη ήταν σε επαφή με τη μεμβράνη αγωγής πρωτονίων (Membrane Electrode Assembly), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.21.



Σχήμα 3.21: Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα με το ηλεκτρόδιο της καθόδου να βρίσκεται σε επαφή με μεμβράνη τύπου Nafion

3.5 Όργανα Πειραματικών Μετρήσεων

3.5.1. Φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις τάσης-έντασης κατά τη διάρκεια της φωτοηλεκτροχημικής διαδικασίας έχουν πραγματοποιηθεί με μετρητή/τροφοδοτικό τάσης-έντασης KEITHLEY 2601 SYSTEM Source Meter και καταγράφηκαν σε συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Μετρήσεις τάσης/έντασης έχουν πραγματοποιηθεί επίσης με ποτενσιοστάτη AUTOLAB PGSTAT 128N με χρήση του προγράμματος GPES.

Η μέτρηση τάσης/έντασης αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού οξειδοαναγωγικών συστημάτων και δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την κινητική και το μηχανισμό μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας. Πρόκειται για διαγράμματα δυναμικού/ρεύματος που εξάγονται καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται με συγκεκριμένο ρυθμό. Η διακύμανση του

δυναμικού προκαλεί τη ροή ρεύματος εξαιτίας της πραγματοποίησης μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου [21]. Ένα διάγραμμα λαμβάνεται μετρώντας το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού από μία αρχική τιμή μέχρι ένα προκαθορισμένο όριο.

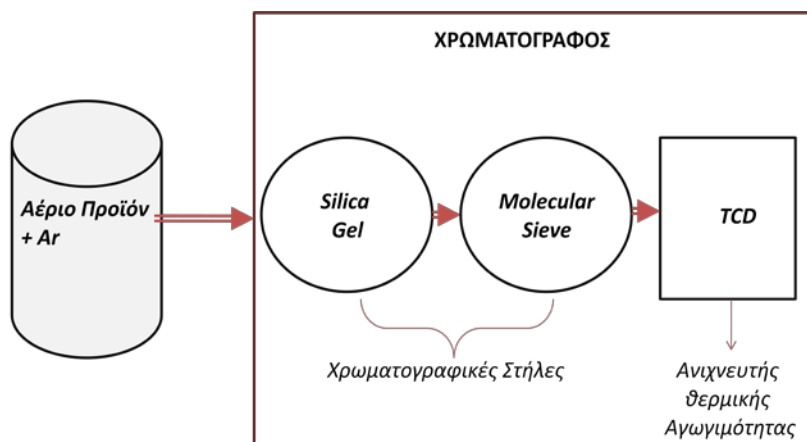
Με την ανάλυση των διαγραμμάτων μπορεί να μετρηθεί η απόδοση (και ο παράγοντας πλήρωσης) κάθε συστήματος.

3.5.2 Μετρήσεις Παραγωγής Υδρογόνου

Για την ανάλυση των αέριων προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου SRI 8610C, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και δύο χρωματογραφικές στήλες (Molecular Sieve, MS και Silica Gel, SG) (Σχήμα 3.22).

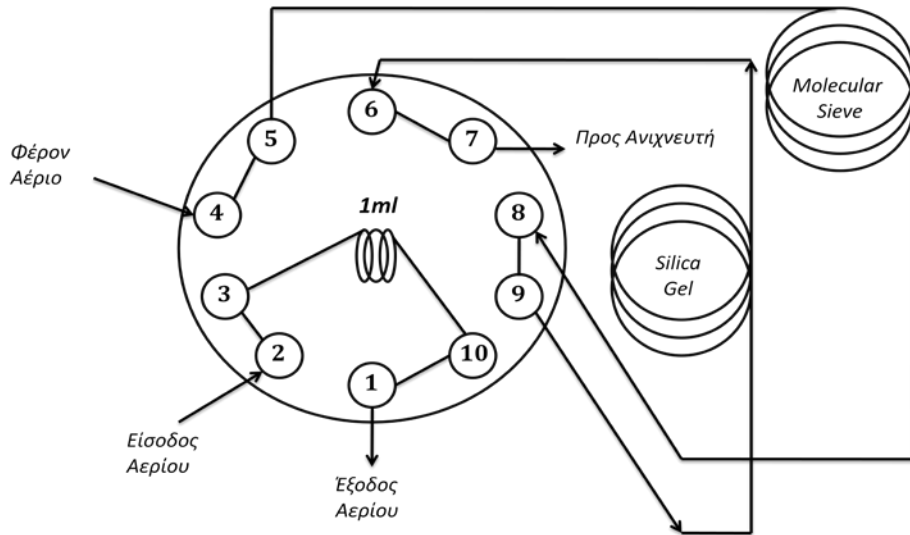
Οι στήλες χρησιμοποιούνται για την κατακράτηση των υδρογονανθράκων (Molecular Sieve) και για τον διαχωρισμό των αερίων H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 και CO (Silica Gel).

Η διαδικασία μέτρησης είναι η εξής: το αέριο προϊόν κατά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα όπου παράγεται, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο (Ar) οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης (στον αέριο χρωματογράφο) το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

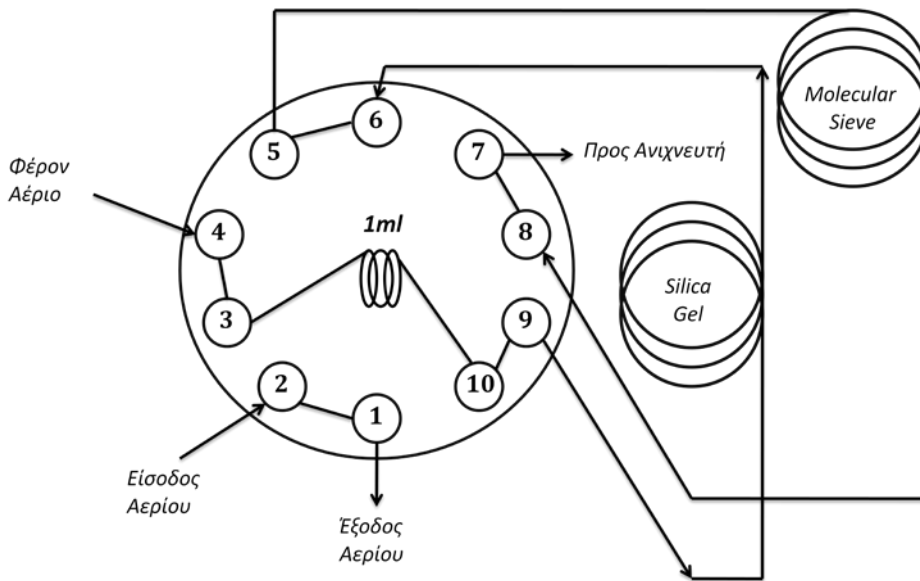


Σχήμα 3.22: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή TCD

Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο μέσω μίας αυτόματης 10-πορτης βαλβίδας, η οποία θερμαίνεται στους $60^{\circ}C$ και μπορεί να βρίσκεται είτε σε κατάσταση εισαγωγής δείγματος είτε σε κατάσταση μέτρησης ανάλογα με την επιλογή (INJECT/LOAD) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.23 και 3.24. Το δείγμα αρχικά περνά στη στήλη Silica Gel και στη συνέχεια στη στήλη Molecular Sieve προτού οδηγηθεί στον TCD ανιχνευτή και ανιχνευτούν τα αέρια συστατικά του.



Σχήμα 3.23: Λειτουργία Χρωματογράφου κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας (LOAD)



Σχήμα 3.24: Λειτουργία Χρωματογράφου κατά τη διάρκεια αποτύπωσης χρωματογραφήματος (INJECT)

Η ανίχνευση των στοιχείων του δείγματος επιτυγχάνεται με σύγκριση των τιμών θερμικής αγωγιμότητας του κάθε στοιχείου με την τιμή του φέροντος αερίου. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή είναι ρυθμισμένη στους 80°C και λειτουργεί με παροχή ρεύματος 80mA.

Ο χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του προγράμματος PeakSimple λαμβάνεται αυτόματα δειγματοληψία σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

Για τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου έχει χρησιμοποιηθεί αέριο μίγμα αναφοράς, συγκέντρωσης 0.25% H₂ σε Ar. Από την επιφάνεια της κορυφής κάθε χρωματογραφήματος υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής αέριου H₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Pecsok R. L., Shields L. D., Cairns T., McWilliam I. G., “Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση”, Σ. Βολιώτης (απόδοση στα ελληνικά), 2η Έκδοση, Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα, 1980
- [2] Μπούρας Π., “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [3] Κορδούλης Χ.Α., Λυκουργιώτης Α.Σ., Καταλυτικές επιφάνειες, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003
- [4] Katsumata K., Nakajima A., Shiota T., Yoshida N., Watanabe T., Kameshima Y., Okada K., Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 180 (2006) 75
- [5] Wu K.-R., Wang J.-J., Liu W.-C., Chen Z.-S., Wu J.-K., Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 5829
- [6] Falaras P., Xagas A. P., Roughness and fractality of nanostructured TiO₂ films prepared via sol-gel technique, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 3855
- [7] Barash J.S. “Van der Waals forces”, 1988, Moscow, Nauka
- [8] Ανετάκης Κ., «Ανάπτυξη μονοστρώματος της πρωτεΐνης φερριτίνης με σκοπό τη δημιουργία κβαντικών στιγμών (quantum dots) οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίου (100)», Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2009
- [9] Young D.H., Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, 1994.
- [10] Niemantsverdriet J. W, "Spectroscopy in Catalysis", VCH, (1995)
- [11] Klug H.P., Alexander L.E., X-Ray Diffraction Procedures, 2nd ed., Wiley, New York, (1974)618
- [12] Brundle R.C., Evans A.Ch., Wilson S., Materials Characterization, Εκδόσεις Butterworth-Heinemann και Manning Publications, 1992.
- [13] Spurr R.A. and Myers H., *Anal. Chem.* 29 (1957) 760.
- [14] X-Ray Diffraction (XRD), available at <http://www.physics.pdx.edu/~pmoek/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [15] Clark G. L., X-ray Metallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2976-2976
- [16] Guillard C., Debayle D., Gagnaire A., Jaffrezic H. and Herrmann J.-M., Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods, *Mater. Res. Bul.*, 39 (2004) 1445-1458
- [17] Ζαφειράτος Σ., “Μελέτη υπέρλεπτων υμενίων χρυσού και νικελίου στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (1 0 0) της σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές”, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών (2000)
- [18] Briggs D. and Seah M. P., *Practical Surface Analysis* 2nd edit., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1996)
- [19] Αντωνιάδου Μ., Χριστοδούλου Μ., «Πειράματα ροής δύο μη αναμίξιμων φάσεων σε πορώδη μέσα κλασματικής διαβροχής», Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών (2005)
- [20] Στρατάκη Ν., «Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.

[21] Λάμπου Δ., «Διερεύνηση της ηλεκτροχημικής τροποποίησης της ενεργότητας καταλυτών Pt, PtRu σε ζεολιθικό φορέα και άνθρακα και μελέτη καταλυτών κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξυγόνου», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι παρασκευής φωτοκαταλυτών υπό τη μορφή λεπτών υμενίων εναποτιθέμενα κυρίως σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα (FTO). Οι φωτοκαταλύτες που έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί είναι TiO_2 ή σύνθετοι ημιαγωγοί TiO_2/CdS , TiO_2/ZnS , $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$ σε διάφορες περιεκτικότητες.

Επίσης περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών που εναποτίθενται στα ηλεκτρόδια καθόδου.

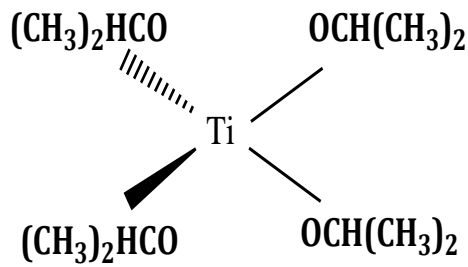
4.1. Μέθοδοι Παρασκευής Υμενίων TiO_2

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι σύνθεσης νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO_2 [1]. Μερικές από αυτές είναι η καταβύθιση σε αλκαλικά διαλύματα [2], υδρόθερμες χημικές αντιδράσεις μέσα από διαλύματα [3,4], υδρόλυση-πολυμερισμός κολλοειδών διαλυμάτων (sol-gel) [5-10], η ηλεκτροεναπόθεση, η χημική εναπόθεση ατμών κ.λ.π. Η εναπόθεση σε αγώγιμα υποστρώματα γίνεται είτε με καταβύθιση αυτών σε διάλυμα Dip Coating, με Spin Coating, με Screen Printing, με Doctor Blading κ.λ.π. Σημαντικός παράγοντας για τις συνθήκες παρασκευής του TiO_2 είναι η θερμοκρασία η οποία επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού.

Οι μέθοδοι παρασκευής του TiO_2 που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η μέθοδος sol-gel (μέθοδος μετατροπής κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η χρήση της εμπορικής Degussa P25 με τη μορφή πάστας.

4.1.1 Μέθοδος μετατροπής κολλοειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (Sol-gel, TiO_2 (s-g))

Με τη μέθοδο sol-gel, παρασκευάζονται λεπτά μεσοπορώδη υμένια από θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες, σε συνθήκες περιβάλλοντος και με σχετικά χαμηλό κόστος χημικών αντιδραστηρίων. Ως πρόδρομη ένωση αυτής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε ένα αλκοξείδιο του τιτανίου, το ισοπροποξείδιο του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), η συντακτική δομή του οποίου παριστάνεται στο Σχήμα 4.1.

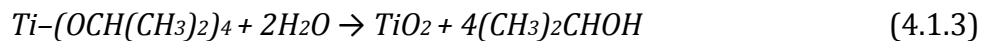


Σχήμα 4.1: Συντακτική δομή Ισοπροποξειδίου του τιτανίου

Η μέθοδος στηρίζεται στον ανόργανο πολυμερισμό, με το ισοπροποξείδιο του τιτανίου ως πρόδρομη ένωση, το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή του νερού και οδηγεί σε μεγάλους ρυθμούς ταχύτητας πολυμερισμού. Τις διεργασίες υδρόλυσης και πολυμερισμού περιγράφουν οι αντιδράσεις (4.1.1) και (4.1.2).



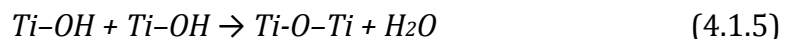
Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη διεργασία αυτή είναι:



Στα περισσότερα διαλύματα με πρόδρομη ένωση αλκοξείδιο του τιτανίου, η επαφή με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του αλκοξειδίου και άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), σύμφωνα με την αντίδραση (αναφέρεται μόνο μία ομάδα του ισοπροξειδίου):

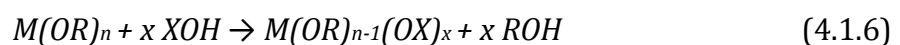


Το παραγόμενο υδροξείδιο του τιτανίου πολυμερίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

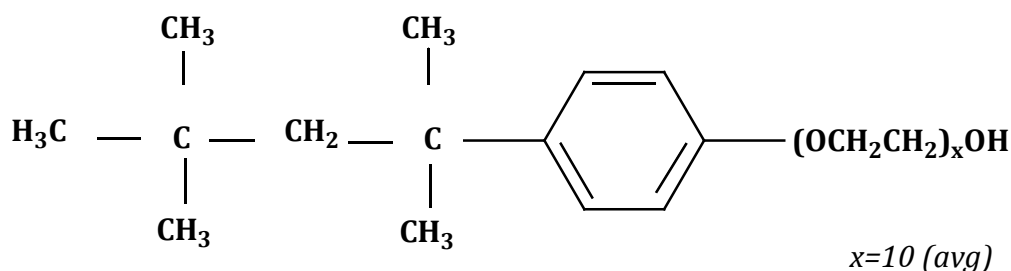


με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων TiO₂ μεγάλου μεγέθους με ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας. Για τη σύνθεση ομογενών διαλυμάτων και υμένια καλής ποιότητας απαιτείται ο έλεγχος και ο περιορισμός της καταβύθισης TiOH και συνεπώς ο έλεγχος της υδρόλυσης του αλκοξειδίου.

Η δραστικότητα του ισοπροποξειδίου του τιτανίου οφείλεται στην παρουσία ηλεκτραρνητικών αλκοξομάδων στο μόριο του η οποία καθιστά το τιτάνιο ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων (τύπου XOH), μέσω των ομάδων υδροξυλίου. Η αντίδραση της πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι:



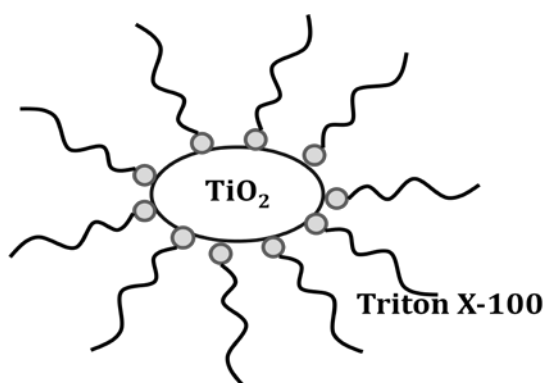
όπου M(OR)_n είναι το υπόστρωμα, XOH το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο και ROH η αποχωρούσα ομάδα. Η αντίδραση μπορεί να οδηγήσει σε: υδρόλυση όταν το X είναι



Σχήμα 4.3: Συντακτική δομή του Triton X-100 [17,18]

Οι ενώσεις όπως το Triton X-100, που παρουσιάζουν συγχρόνως υδρόφιλες και υδρόφοβες ιδιότητες ονομάζονται τασιενεργές (ή επιφανειακώς ενεργές). Το μόριο αποτελείται από ένα υδρόφιλο μέρος (πολικό) στο δεξί τμήμα του και από μία αλειφατική αλυσίδα (αριστερό μέρος) που αποτελεί το υδρόφοβο μέρος του μορίου. Ανάλογα με το είδος του φορτίου που φέρει το πολικό τμήμα της ένωσης, τα τασιενεργά μόρια διακρίνονται σε ανιονικά (όταν φέρουν αρνητικό φορτίο), σε κατιονικά (όταν φέρουν θετικό φορτίο), σε αμφιονικά (όταν φέρουν και τα δύο είδη φορτίων) και μη ιονικά (όταν το πολικό μέρος δε διαθέτει κανένα φορτίο, όπως π.χ. το Triton X-100).

Στη σύνθεση του TiO_2 με τη sol-gel μέθοδο, το Triton X-100 δρα ως μοριακό εκμαγείο με αποτέλεσμα τον περιορισμό της ανάπτυξης των σωματιδίων και τη σύνθεση νανοδομημένων σωματιδίων τιτάνιας. Αυτό οφείλεται στη μοριακή αυτοοργάνωση που συμβαίνει στα τασιενεργά μόρια μέσα σε υγρή φάση. Η αυτοοργάνωση προκαλείται από την επιδίωξη ισορροπίας και μείωσης της επιφανειακής τάσης σε ένα διάλυμα.



Σχήμα 4.4: Οργάνωση των τασιενεργών μορίων Triton X-100 γύρω από σχηματιζόμενα μόρια TiO_2 , μέσα σε διάλυμα

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή υμενίων με την sol-gel μέθοδο είναι η εξής:

- 7 gr του μορίου Triton X-100 διαλύονται μέσα 38ml άνυδρης αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνεχή ανάδευση, μέχρι το τασιενεργό μόριο να διαλυθεί πλήρως. Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα 6.8 ml οξικού οξέος (AcOH)

και 3.6ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$). Το διάλυμα παραμένει υπό συνεχή ανάδευση σε κλειστό δοχείο χωρίς να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα για 30min. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία παρασκευής του διαλύματος είναι:



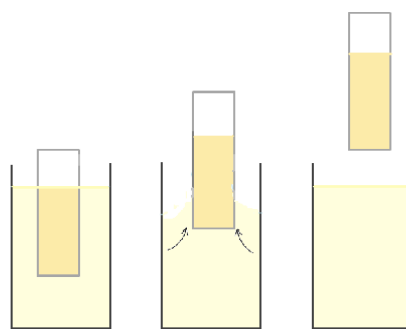
Για λόγους απλούστευσης της στοιχειομετρίας, στις πιο πάνω αντιδράσεις παρουσιάζεται μία από τις τέσσερις αλκοξυομάδες του ισοπροποξειδίου του τιτανίου [11,20].

Το νερό που σχηματίζεται από την αντίδραση εστεροποίησης (4.1.8) και (4.1.10) υδρολύει το ισοπροποξείδιο του τιτανίου σύμφωνα με την αντίδραση (4.1.4) και προκαλεί καταβύθιση ιζήματος Ti-OH και σχηματισμό ολιγομερών Ti-O-Ti , τα οποία αιωρούνται με τη βοήθεια των επιφανειακώς δραστικών μορίων.

Ταυτόχρονα με τη παρασκευή του διαλύματος TiO_2 , γίνεται και η προετοιμασία του γυάλινου αγωγίμου υποστρώματος πάνω στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση του υμενίου.

Η διαδικασία προετοιμασίας των FTO περιλαμβάνει πλύσεις σε λουτρό υπερήχων με διαλύματα ακετόνης, αιθανόλης και υπερκάθαρου νερού διαδοχικά και στη συνέχεια στέγνωμα για απομάκρυνση της υγρασίας.

Η εναπόθεση των υμενίων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel πάνω στο FTO γίνεται με τη μέθοδο πολλαπλών εμβαπτισμών (Dip Coating) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5: Διαδικασία εναπόθεσης υμενίου σε FTO

Η μη αγωγίμη πλευρά του FTO κατά τη διάρκεια του εμβαπτισμού καλύπτεται με τη χρήση κολλητικής ταινίας ώστε το υμένιο να επιστρωθεί μόνο στην αγωγίμη πλευρά του υποστρώματος.

Μετά από κάθε εμβαπτισμό το υμένιο παραμένει για λίγο στον αέρα μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και στη συνέχεια θερμαίνεται σε εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία 550°C με ρυθμό 20°C/min παραμένοντας στη θερμοκρασία αυτή για 10min. Η διαδικασία της ανόπτησης είναι απαραίτητη για να καεί το οργανικό περιεχόμενο από το γυαλί και να παραμείνει το TiO₂, το οποίο σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας προσκολλάται στο υπόστρωμα, με δεσμούς **-Ti-O-M-O-Ti-**, όπου M είναι το μέταλλο του υποστρώματος.

4.1.2 Παρασκευή υμενίων TiO₂ με εμπορική Degussa P-25

Ο εμπορικός τύπος TiO₂, Degussa P25, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (§2.2), βρίσκεται σε μορφή σκόνης και αποτελείται από μίγμα ανατάση/ρουτηλίου σε αναλογία 3:1.

Η διαδικασία εναπόθεσης κόνεων σε στερεό υπόστρωμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά της σκόνης σε κolloειδή αιωρήματα και στη συνέχεια εξάτμιση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.

- Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής TiO₂ με εμπορικά διαθέσιμη σκόνη, αναμιγνύονται 0.3g Degussa P25 με 3ml από υδατικό διάλυμα Carbowax [15,16], το οποίο προετοιμάζεται σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: 8.5ml υπερκάθαρου νερού αναμιγνύονται με 10.5ml αιθανόλης. Στη συνέχεια προστίθενται 0.8ml από υδατικό διάλυμα PEG 2000 (Polyethylene Glycol) σε αναλογία 1:1, δηλαδή διαλυμένο σε ίση ποσότητα νερού. Το διάλυμα PEG2000 50% προστίθεται με σκοπό το υμένιο που θα δημιουργηθεί να είναι ομοιόμορφο, να προσκολληθεί καλύτερα στο υπόστρωμα και να αποφευχθούν οι ρωγμές κατά τη θέρμανσή του σε υψηλή θερμοκρασία. Από την ανάμειξη της σκόνης Degussa P25 με το διάλυμα Carbowax, μετά από μαγνητική ανάδευση και ανάδευση σε λουτρό υπερήχων, προκύπτει ένας παχύρευστος αδιαφανής χυλός ο οποίος επιστρώνεται στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα είτε με Screen Printing, είτε με τη μέθοδο Doctor Blading.

Το FTO προετοιμάζεται με καθαρισμό σε διαλύματα νερού, αιθανόλης και ακετόνης μέσα σε λουτρό υπερήχων όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Μετά την επίστρωση το ηλεκτρόδιο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία 550°C, ώστε να καεί το οργανικό περιεχόμενο που προσκολλήθηκε στο υπόστρωμα και να παραμείνει καθαρή τιτάνια. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η συνολική ποσότητα τιτάνιας στο FTO (το οποίο έχει προζυγιστεί) να είναι 25mg.



Σχήμα 4.6: Ηλεκτρόδιο TiO_2 με εμπορική Degussa P25 σε FTO [16]

Σε κάποιες περιπτώσεις παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια στα οποία είχε γίνει εναπόθεση TiO_2 με τη μέθοδο sol-gel και στη συνέχεια έγινε επίστρωση της εμπορικής Degussa P25.

4.1.3 Υμένια με πολλαπλές στρώσεις TiO_2

Στην παρούσα εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί και υμένια τα οποία αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα νανοκρυσταλλικής τιτάνιας.

Η διαδικασία παρασκευής τους έχει ως εξής:

- Αρχικά πάνω στο FTO επιστρώνεται με spin-coating ένα στρώμα παρεμπόδισης TiO_2 (blocking layer, $\text{TiO}_{2\text{-bl}}$), το οποίο αποτρέπει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια FTO-νανοκρυσταλλικής τιτάνιας. Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [27,28], η εισαγωγή ενός στρώματος παρεμπόδισης, έχει ενισχύσει κατά πολύ την παραγωγή ρεύματος στα φωτοβολταϊκά κελιά (Hybrid Solar Cells, HSC).

Το στρώμα αυτό προκύπτει από την ανάμιξη 8ml EtOH με 0.7ml TTIP και μερικών σταγόνων HNO_3 .

Αφού επιστρωθεί στο FTO θερμαίνεται στους 450°C .

Στην κορυφή του $\text{TiO}_{2\text{-bl}}$, εναποτίθεται η νανοκρυσταλλική τιτάνια σε δύο στάδια.

1^ο: Αφού καλυφθεί με μονωτική ταινία, η μη αγωγίμη πλευρά του FTO, γίνεται εμβάπτισμός (dip-coating) σε διάλυμα που αποτελείται από 1g PEG2000, 8g EtOH και 1g TTIP. Από τον εμβάπτισμό δημιουργείται ένα μη διαφανές, τραχύ στρώμα $\text{TiO}_{2\text{-R}}$ (rough layer) που αποτελείται από σχετικά μεγάλα και αραιά τοποθετημένα νανοσωματίδια TiO_2 . Το υμένιο αφήνεται να στεγνώσει αρχικά στην ατμόσφαιρα και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 550°C .

2^ο: Για την κάλυψη των κενών που προκύπτουν από την εναπόθεση του $\text{TiO}_{2\text{-R}}$, στην επιφάνεια του εναποτίθενται μικρότερα και πιο πυκνά κατανεμημένα νανοσωματίδια TiO_2 , με τη μέθοδο sol-gel που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο ($\text{TiO}_{2\text{(s-g)}}$).

4.1.4 Μέθοδος Παρασκευής Σύνθετων ημιαγωγών

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν δείγματα ημιαγωγών TiO_2 σε συνδυασμό με CdS και ZnS σε διάφορες περιεκτικότητες.

Μετά την παρασκευή υμενίων τιτάνιας, είτε με τη μέθοδο sol-gel, είτε χρησιμοποιώντας Degussa P25, εναποτέθηκε CdS ή ZnS με την ακόλουθη διαδικασία:

- **CdS / TiO₂:** Η μέθοδος σύνθεσης ημιαγωγών που ακολουθήθηκε ονομάζεται μέθοδος διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιόντων (SILAR method, Successive Ionic Layer Absorption and Reaction), σύμφωνα με την οποία:

Παρασκευάζονται δύο υδατικά διαλύματα Cd(NO₃)₂ (0.1M) και Na₂S (0.1M) στα οποία εμβαπτίζεται διαδοχικά το υμένιο TiO₂. Σε κάθε εμβαπτισμό το υμένιο παραμένει στο διάλυμα για 5min και μετά από κάθε εναλλαγή διαλύματος ξεπλένεται με υπερκάθαρο νερό. Το υμένιο TiO₂ αρχικά εμβαπτίζεται στο διάλυμα Cd(NO₃)₂ ώστε να προσροφηθούν στην επιφάνειά του ιόντα καδμίου (Cd²⁺) και στη συνέχεια στο διάλυμα Na₂S προκαλώντας την αντίδραση με τα ιόντα του θείου (S²⁻) οδηγώντας στον τελικό σχηματισμό θειούχου καδμίου [21]. Οι εμβαπτισμοί επαναλαμβάνονται 10 φορές και το υμένιο τελικά παίρνει ένα έντονο κίτρινο χρώμα.

- **ZnS/TiO₂:** Η διαδικασία παρασκευής σύνθετου ημιαγωγού TiO₂/ZnS είναι ίδια με τη σύνθεση TiO₂/CdS, με μόνη αλλαγή το άλας που περιέχει τα ιόντα ψευδαργύρου. Για την προσρόφηση ZnS στην επιφάνεια του TiO₂ παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα Zn(NO₃)₂ (0.1M) και Na₂S (0.1M). Το υμένιο TiO₂ εμβαπτίζεται διαδοχικά στα διαλύματα με ενδιάμεσο ξέπλυμα για 10 κύκλους. Ο σύνθετος ημιαγωγός που προκύπτει δεν έχει χρώμα επειδή το ZnS απορροφά στο υπεριώδες.

Για την παρασκευή ημιαγωγού με σύνθεση των τριών **TiO₂/CdS /ZnS** μεταβάλλονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων αλάτων Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες που θέλουμε να επιτύχουμε και επαναλαμβάνονται οι εμβαπτισμοί στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα εάν στο υμένιο TiO₂ επιθυμούμε CdS (50%) και ZnS (50%) τα υδατικά διαλύματα που παρασκευάζονται είναι συγκέντρωσης (0.05M) Cd(NO₃)₂ – (0.05M) Zn(NO₃)₂ και (0.1M) Na₂S.

Εκτός από την προσρόφηση σε υμένιο TiO₂ με τη μέθοδο SILAR, στην παρούσα διατριβή έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης ηλεκτρόδια ανόδου τα οποία φέρουν μόνο CdS ή ZnS, που εναποτέθηκαν με πάστες που έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες σκόνες.

Οι σκόνες των φωτοκαταλυτών αυτών παρασκευάζονται σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία[22]:

- **CdS:** Για τη σύνθεση 5g σκόνης CdS αναμιγνύονται με 10.7g Cd(NO₃)₂ με 200ml υπερκάθαρο νερό και θερμαίνονται στους 70°C, υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια

παρασκευάζεται ένα δεύτερο διάλυμα στο οποίο αναμιγνύονται 8.31g Na₂S με 200ml H₂O και προστίθεται κατά σταγόνες το πρώτο διάλυμα. Το διάλυμα που προκύπτει παραμένει υπό συνεχή ανάδευση για 30min στους 70°C.

Ακολούθως φιλτράρεται και ξεπλένεται με υπερκαθαρό H₂O τρεις φορές και αφήνεται να στεγνώσει στους 70°C για 20h. Η σκόνη που προκύπτει, συνθλίβεται και κοσκινίζεται, ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία μικρότερων σωματιδίων υλικού ($d_p < 0.63\mu\text{m}$) και στη συνέχεια φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος μέχρι να χρησιμοποιηθεί.

- Αντίστοιχα παρασκευάζεται και η σκόνη **ZnS** χρησιμοποιώντας Zn(NO₃)₂ αντί του Cd(NO₃)₂ και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία.

Οι σύνθετοι φωτοκαταλύτες **CdS-ZnS** παρασκευάζονται με την ίδια μέθοδο τροποποιώντας τις ποσότητες των Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ και Na₂S ώστε να αποκτήσουμε τις επιθυμητές συγκεντρώσεις στο τελικό προϊόν.

Για τη εναπόθεση των κόνεων αυτών στο γυάλινο υπόστρωμα και την παρασκευή ηλεκτροδίων είναι απαραίτητη η δημιουργία ενός είδους πάστας η οποία γίνεται ως εξής [23,24]:

- 1.0g σκόνης CdS αναμιγνύονται με 0.1g CdCl₂ και 1.0g Ethylene Glycol. Το μίγμα αρχικά αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα και στη συνέχεια τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων μέχρι να δημιουργηθεί παχύρευστος χυλός. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό επιστρώνεται με Screen Printing σε αγωγίμο υπόστρωμα FTO και θερμαίνεται για μερικά λεπτά στους 400°C.

- Η ίδια διαδικασία ακολουθείται με τις σκόνες των σύνθετων ημιαγωγών CdS-ZnS και με τη σκόνη ZnS με μόνη αλλαγή στην περίπτωση αυτή τη χρήση 0.1g ZnCl₂ αντί του CdCl₂.

4.1.5 Παρασκευή υμενίων με εναπόθεση ZnO

Εκτός από το TiO₂, ένα από τα πιο σημαντικά υλικά για φωτοκατάλυση και κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, είναι το ZnO. Οι δύο αυτοί ημιαγωγοί παρουσιάζουν παρόμοιο ενεργειακό χάσμα και επίπεδα ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, ενώ ένα πλεονέκτημα του ZnO είναι η παρασκευή του, με ηλεκτροεναπόθεση που παρέχει κρυσταλλικό και πορώδες υμένιο από υδατικά διαλύματα χωρίς την ανάγκη επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα υμένια ZnO, που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο πορώδες, είναι αυτά που προετοιμάζονται με από κοινού εναπόθεση υδατοδιαλυτών οργανικών μορίων. Μεταξύ αυτών, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χρωστική Eosin Y θεωρείται η καταλληλότερη, καθώς μπορεί εύκολα να απορροφηθεί στην επιφάνεια του

ZnO ενώ παράλληλα δρα ως κατευθυντήριος παράγοντας που συμβάλλει στη διαμόρφωση μίας πορώδους δομής του ZnO [37-41].

Η διαδικασία που ακολουθείται για την ηλεκτροχημική εναπόθεση του ZnO πάνω σε αγώγιμο υπόστρωμα FTO περιγράφεται παρακάτω.

ZnO: Πριν την εναπόθεση, το FTO καθαρίζεται σε λουτρό υπερήχων σε διαδοχικά διαλύματα ακετόνης, αιθανόλης και υπερκάθαρου νερού και στη συνέχεια τοποθετείται σε διάλυμα 45% HNO₃ για 2 min ώστε να γίνει ελαφριά χημική απόξεση στο αγώγιμο στρώμα του, πριν τον εκ νέου καθαρισμό του.

Το FTO τοποθετείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode), ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode), χρησιμοποιείται σύρμα ψευδαργύρου. Η χρήση του σύρματος Zn, είναι σημαντική για την αποφυγή της μείωσης του pH του διαλύματος κατά την εναπόθεση, αφού η ηλεκτροχημική οξείδωση του Zn σε Zn²⁺, συμβαίνει στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE). Εντούτοις, δεν πρέπει να έχει μεγάλη επιφάνεια και πρέπει να τοποθετηθεί στο διάλυμα λίγο πριν την εναπόθεση καθώς μπορεί να εμφανιστεί αύξηση του pH μέσω της χημικής οξείδωσης του Zn από το O₂ [39]. Το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα, στο οποίο αναμιγνύονται (0.1M) KCl με (5mM) ZnCl₂ και χρωστική Eosin Y (50μM). Το διάλυμα τοποθετείται σε υδρόλουτρο με σταθερή θερμοκρασία 70°C και βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Αέριο οξυγόνο διοχετεύεται στο διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης. Με τη χρήση ποτενσιοστάτη επιβάλλεται δυναμικό -1V για 25 λεπτά.

Το υμένιο που δημιουργείται με την επαφή του με τον αέρα, παίρνει ένα κόκκινο χρώμα εξαιτίας της οξείδωσης της χρωστικής. Αφού ξεπλυθεί με νερό τοποθετείται για 12h σε αραιό υδατικό διάλυμα KOH (0.05M). Η τελευταία αυτή διεργασία γίνεται ώστε να αφαιρεθεί η χρωστική από το υμένιο του ZnO.

4.2 Παρασκευή Ηλεκτροδίων Καθόδου

Πολλές εργασίες χρησιμοποιούν σύρμα ή μεταλλικό φύλλο λευκοχρύσου σαν ηλεκτρόδιο καθόδου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο). Εντούτοις, τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν μικρή ενεργό επιφάνεια και είναι φυσικά πολύ δαπανηρά. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία έχουν παρασκευαστεί διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων που φέρουν ηλεκτροκαταλύτη υπό τη μορφή νανοσωματιδίων.

4.2.1 Εναπόθεση μετάλλων σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα

Για τη μέθοδο εναπόθεσης μεταλλικών ιόντων σε FTO παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα ενώσεων διαφόρων μετάλλων συγκέντρωσης $5 \times 10^{-4} \text{M}$, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως είναι: $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (για παρασκευή ηλεκτροδίου με Pt), $\text{Na}_2\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Au), AgNO_3 (Ag), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ru), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Rh), $\text{NiC}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ni).

Αφού καθαριστούν τα γυάλινα υποστρώματα FTO με τη μέθοδο καθαρισμού που έχει ήδη αναφερθεί, εμβαπτίζονται στα υδατικά διαλύματα των ανωτέρω αλάτων και παραμένουν σε σκοτεινό περιβάλλον για 30min μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία της προσρόφησης στην αγώγιμη πλευρά του γυαλιού.

Ακολουθεί ακτινοβολία των ηλεκτροδίων σε υπεριώδη ακτινοβολία (black light) για 15min ή θέρμανσή τους για 15min σε υψηλή θερμοκρασία (500°C), ώστε να μπορεί να γίνει η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων σε μεταλλικά ουδέτερα σωματίδια πάνω στην αγώγιμη επιφάνεια. Μετά την θέρμανση των δειγμάτων παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα τους.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για εναπόθεση μετάλλων στην επιφάνεια υμενίων TiO_2 , όπου και πάλι τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικά ή ηλεκτρόδια καθόδου.

4.2.2 Παρασκευή Ηλεκτροδίου Pt/C σε Carbon Cloth

Εκτός από γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, στην εργασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί και αγώγιμο ύφασμα άνθρακα (Carbon Cloth), στο οποίο εναποτέθηκε ο εμπορικός καταλύτης Pt (30%)/C. Ο άνθρακας γενικά έχει επιλεγεί για πολλές ηλεκτροχημικές εφαρμογές, λόγω της καλής θερμικής και ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, την αντοχή του στη διάβρωση και την υψηλή του καθαρότητα. Επιπλέον τα υλικά του άνθρακα είναι άμεσα διαθέσιμα και χαμηλού κόστους υλικά. Έτσι ο συνδυασμός του με τον Pt, μπορεί να δώσει αποδοτικά και χαμηλότερου κόστους ηλεκτρόδια.

Η αλληλουχία των βημάτων προκειμένου παρασκευασθεί το ηλεκτρόδιο, από το κατώτερο προς το ανώτερο στρώμα εναπόθεσης, έχει ως εξής:

- Παρασκευή υδρόφοβου στρώματος αποτελούμενο από σκόνη άνθρακα διαλυμένη σε διάλυμα PTFE (polytetrafluorethylene 60% υδατικό διάλυμα) σε αναλογία C:PTFE, 70:30. Από την ανάμειξη αυτή, που επιτυγχάνεται με μαγνητική ανάδευση και ανάδευση σε λουτρό υπερήχων, προκύπτει πάστα η οποία απλώνεται στο ύφασμα άνθρακα με τη χρήση σπάτουλας. Η διασύνδεση των κόκκων του άνθρακα με το PTFE και η

υδροφοβικότητά του επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 340°C με ρυθμό 2°C/min και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 30min.

- Πάνω στο υδρόφοβο στρώμα απλώνεται στη συνέχεια το καταλυτικό στρώμα, το οποίο αποτελείται από τη σκόνη του καταλύτη, από διάλυμα ιονομερούς Nafion® και ισοπροπανόλης-νερού, σε αναλογία 1:8:15. [19] Για την πλήρη ανάμειξη και τη δημιουργία σταθερού αιωρήματος είναι απαραίτητη η χρήση λουτρού υπερήχων για αρκετή ώρα. Το αιώρημα εφαρμόζεται στο υπόστρωμα με τη χρήση πινέλου. Η εξάτμιση των διαλυτών νερού και ισοπροπανόλης επέρχεται με τη θέρμανση του ηλεκτροδίου στους 80°C. Η διαδικασία εναπόθεσης καταλυτικού στρώματος επαναλαμβάνεται μέχρι η φόρτιση του ηλεκτροδίου σε Pt, η οποία αποτιμάται κατόπιν ζυγίσεων, να γίνει 0.5mg Pt/cm².

4.2.3 Μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίου με PolyPyrrrole

Με σκοπό την αντικατάσταση των μετάλλων από υλικά με χαμηλότερο κόστος, έχουν παρασκευαστεί ηλεκτρόδια με εναπόθεση πολυπυρρόλιου (Polypyrrrole). Η εναπόθεση στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνεται με τον πολυμερισμό ενός διαλύματος Pyrrrole ηλεκτροχημικά με χρήση ποτενσιοστάτη.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Το αγώγιμο υπόστρωμα τοποθετείται ως working electrode (ηλεκτρόδιο εργασίας) σε υδατικό διάλυμα 150ml που περιέχει Na₂SO₄ (0.1M), 4.5ml Pyrrrole και μερικές σταγόνες H₂SO₄ ώστε το pH να ρυθμιστεί και να είναι 1. Το διάλυμα αποξυγονώνεται με Ar ενώ βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Στο ίδιο διάλυμα τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια Counter (βοηθητικό) και Reference (αναφοράς) που αποτελούνται από φύλλο Pt και ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, αντίστοιχα. Στο σύστημα επιβάλλεται θετικό δυναμικό 0.5V το οποίο παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης. Ο χρόνος διάρκειας της εναπόθεσης είναι ανάλογος με την ποσότητα Polypyrrrole που επιθυμούμε να εναποτεθεί στο υπόστρωμα. Ένα αποδοτικό υμένιο φαίνεται να εναποτίθεται σε διάρκεια 10-20min.

4.3 Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών

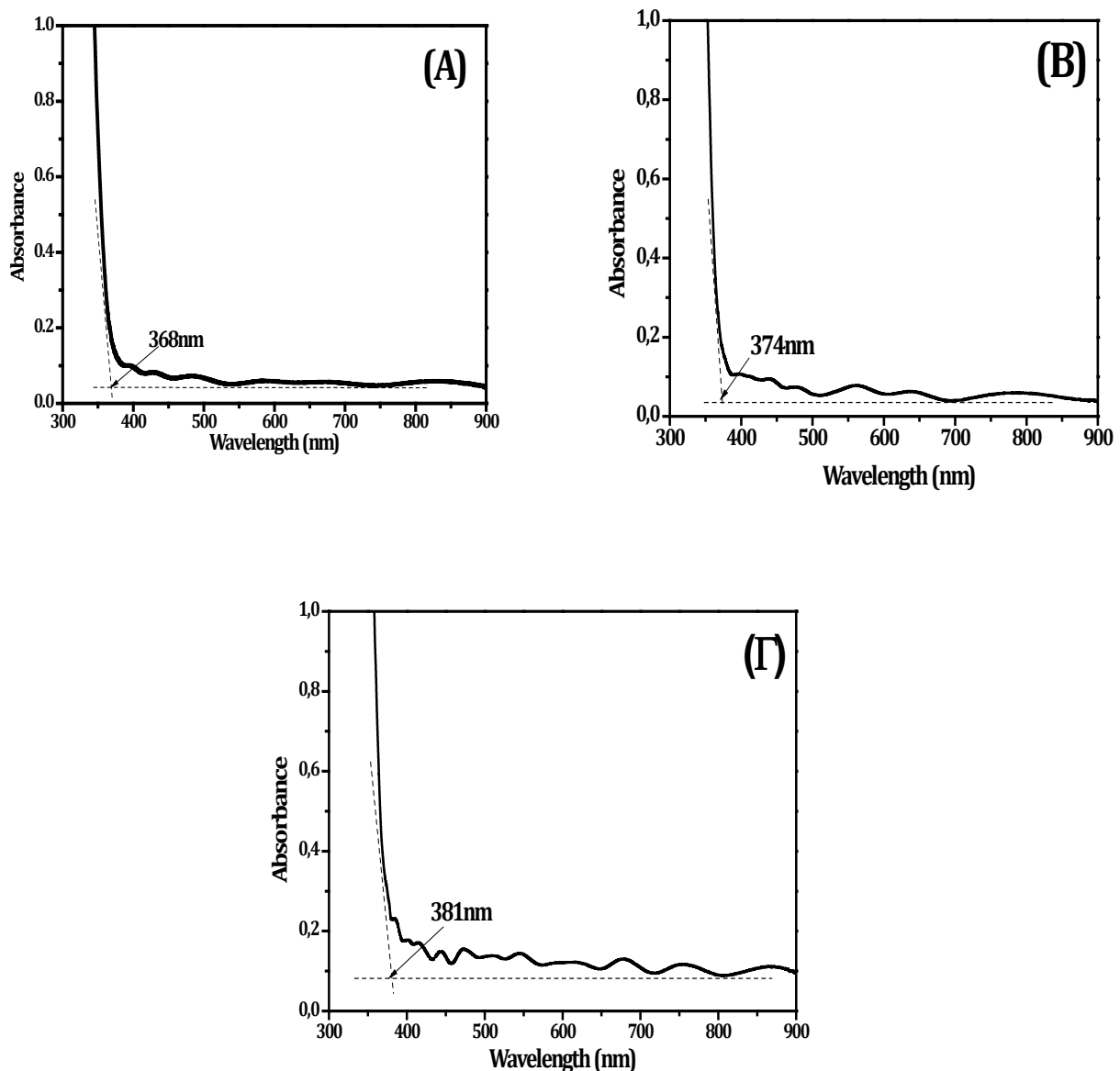
4.3.1 Μελέτη με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους

Η μέτρηση απορρόφησης με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους σε υμένια TiO₂ μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το ενεργειακό χάσμα, το πάχος του

ημιαγωγού αλλά ακόμα και για το πορώδες για το μέγεθος των σωματιδίων του και τον δείκτη διάθλασης του.

Μετρήσεις απορρόφησης ορατού/υπεριώδους σε διαφανή υμένια TiO_2 έχουν γίνει με υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel όπως έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην ενότητα 4.1.1, για διαφορετικό αριθμό εμβαπτισμών.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υμενίων $\text{TiO}_{2(s-g)}$ συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τα δείγματα που μετρήθηκαν, έχουν παρασκευαστεί με τον ίδιο τρόπο αλλά με διαφορετικό αριθμό στρώσεων $\text{TiO}_{2(s-g)}$.



Σχήμα 4.7: Φάσματα απορρόφησης υμενίων TiO_2 παρασκευασμένα με τη μέθοδο sol-gel για (A) 3 στρώσεις υλικού, (B) 6 στρώσεις υλικού και (Γ) 9 στρώσεις υλικού

Από την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού καθώς και το πάχος των υμενίων [29-31]. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με την εύρεση του σημείου τομής δύο εφαπτόμενων ευθειών. Μίας ευθείας που εφάπτεται στο κατώφλι απορρόφησης του TiO_2 (onset) και της ευθείας που εφάπτεται στην περιοχή του μήκους κύματος όπου παρατηρείται η χαμηλότερη τιμή απορρόφησης. Στην περίπτωση του υμενίου με 3 στρώσεις υλικού, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.7 (Α) η τιμή του μήκους κύματος (λ_G) στο οποίο τέμνονται οι 2 ευθείες ισούται με 368nm, στην περίπτωση του υμενίου με τις 6 στρώσεις υλικού (Σχήμα 4.7(B)) οι δύο ευθείες τέμνονται στα 374nm ενώ στην περίπτωση του υμενίου με 9 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ (Σχήμα 4.7 (Γ)), η τομή των δύο ευθειών βρίσκεται στα 381nm.

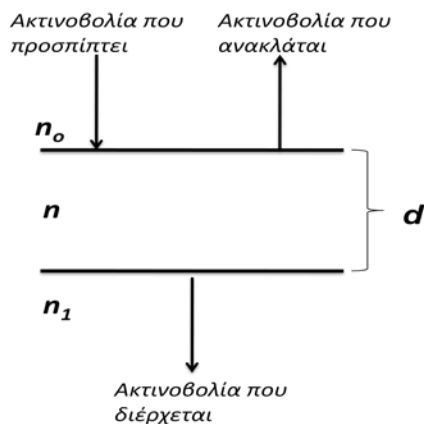
Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_G = 1240 / \lambda_G \text{ (nm)} \quad (4.3.1)$$

και για τις περιπτώσεις (Α), (Β) και (Γ) ισοδυναμεί με 3.36eV, 3.31eV και 3.25eV αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι οι τιμές αυτές του ενεργειακού χάσματος βρίσκονται πολύ κοντά, με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα, στην τιμή του ενεργειακού χάσματος της κρυσταλλικής μορφής του ανατάση (3.26 eV).

Στα πιο πάνω φάσματα απορρόφησης εμφανίζεται, σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από το κατώφλι απορρόφησης του TiO_2 , μία περιοχή ταλάντωσης ενδεικτική της ύπαρξης κροσσών συμβολής. Η διάταξη των κροσσών αυτών είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό του πάχους των υμενίων καθώς και του δείκτη διάθλασης του.

Σύμφωνα με τη θεωρία των Lyashenko και Miloslavskii (1964), όταν μία φωτεινή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει σε ένα υλικό, ένας μέρος της ανακλάται και απομακρύνεται ενώ το υπόλοιπο διαπερνά το υλικό, σύμφωνα με το Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Ανάκλαση και διαπερατότητα ακτινοβολίας μέσω ενός υμενίου[31]

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η φωτεινή δέσμη διέρχεται από ένα διαφανές γυάλινο υπόστρωμα, το οποίο δεν απορροφά το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, με δείκτη διάθλασης $n_o=1.515$ και εξέρχεται μέσω του υλικού στον αέρα με δείκτη διάθλασης $n_1=1$. Ο δείκτης διάθλασης του υλικού (TiO_2) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_o^2 n_1^2)}} \quad (4.3.2)$$

Όπου:

$$N = \frac{n_o^2 + n_1^2}{2} + 2n_o n_1 \frac{(T_{max} - T_{min})}{T_{max} T_{min}} \quad (4.3.3)$$

Στην εξίσωση (4.3.3), T_{max} είναι η μέγιστη τιμή της διαπερατότητας σε ένα μήκος κύματος λ_1 και T_{min} είναι η ελάχιστη τιμή της διαπερατότητας που εμφανίζεται σε μήκος κύματος λ_2 ανάμεσα στην κορυφή και το κοίλωμα ενός κροσσού συμβολής.

Με βάση τις εξισώσεις (4.3.2) και (4.3.3) υπολογίστηκε ο δείκτης διάθλασης n των δειγμάτων που τα φάσματά τους απεικονίζονται στο Σχήμα 4.7. Οι τιμές που αντιστοιχούν στα φάσματα (Α), (Β) και (Γ) είναι 1.56, 1.58 και 1.62.

Από τις τιμές του δείκτη διάθλασης μπορεί να υπολογιστεί και το πορώδες του υμενίου σύμφωνα με την εξίσωση [32]:

$$\Pi(\text{πορώδες}) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100 \quad (4.3.4)$$

Όπου n_d , ο δείκτης διάθλασης ενός μη πορώδους υμενίου TiO_2 με τιμή 2.52.

Για την περίπτωση του υμενίου με τις 3 στρώσεις $TiO_{2(s-g)}$ το πορώδες είναι περίπου ίσο με 73% , για την περίπτωση των 6 στρώσεων το πορώδες υπολογίζεται 72% και για την περίπτωση του υμενίου με 9 στρώσεις υλικού το πορώδες είναι 69%.

Επίσης, σύμφωνα με τους Sreemany και Sen [33], από ένα φάσμα απορρόφησης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το πάχος των υμενίων που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα που δεν απορροφά ορατό φως, σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, μέσω των τύπων:

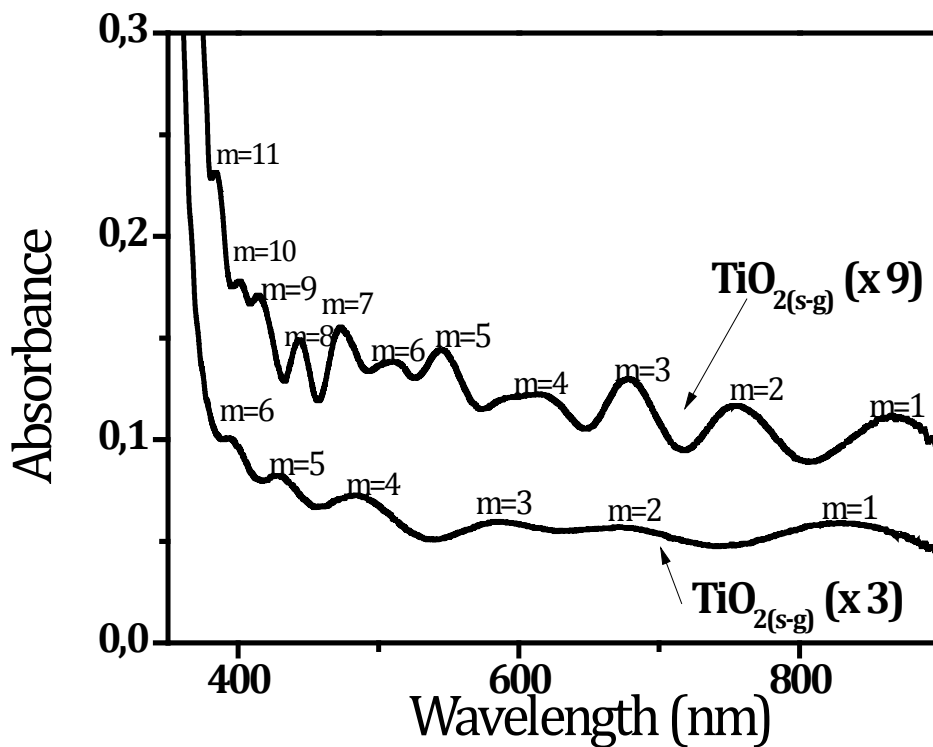
$$\text{Για } T = T_{min} \quad d = \frac{1}{4n} (2m + 1)\lambda \quad (4.3.5)$$

$$\text{Για } T = T_{max} \quad d = \frac{1}{4n} (2m + 2)\lambda \quad (4.3.6)$$

Όπου n ο δείκτης διάθλασης του TiO_2 , m η τάξη του κροσσού συμβολής, λ η τιμή του μήκους κύματος στην ελάχιστη (T_{min}) ή μέγιστη (T_{max}) τιμή της διαπερατότητας στην αντίστοιχη τάξη του κροσσού και d το πάχος του υμενίου. Το πάχος για τα τρία χαρακτηριστικά υμένια που υπολογίζεται από την πιο πάνω σχέση ισούται με $0.44\mu m$ για

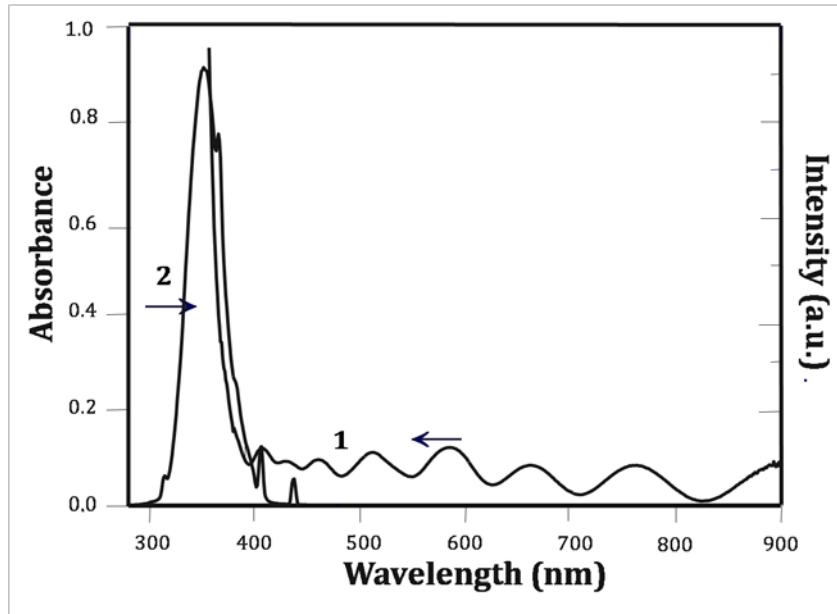
το υμένιο με τις 3 στρώσεις, 0.61 μm για το υμένιο με τις 6 στρώσεις και 1.02 μm για το υμένιο με τις 9 στρώσεις $\text{TiO}_2(\text{s-g})$. Παρατηρείται ότι το πάχος των υμενίων αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο αριθμός των στρώσεων TiO_2 .

Επίσης παρατηρείται ότι ο αριθμός των κροσσών συμβολής που εμφανίζονται σε ένα φάσμα απορρόφησης αυξάνεται με την αύξηση του πάχους του υμενίου.



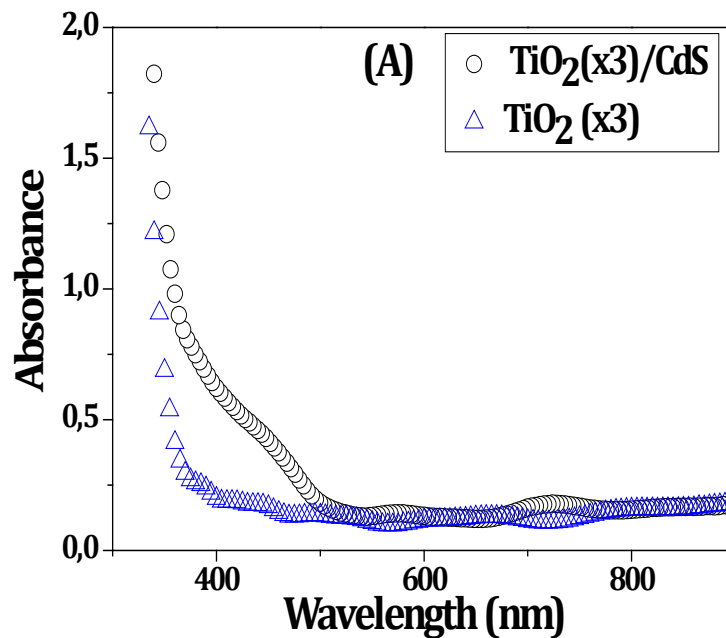
Σχήμα 4.9: Κροσσοί συμβολής σε φάσματα απορρόφησης υμενίων TiO_2 , παρασκευασμένα με τη μέθοδο sol-gel με πάχος 0.44 μm (x3) και 1.02 μm (x9)

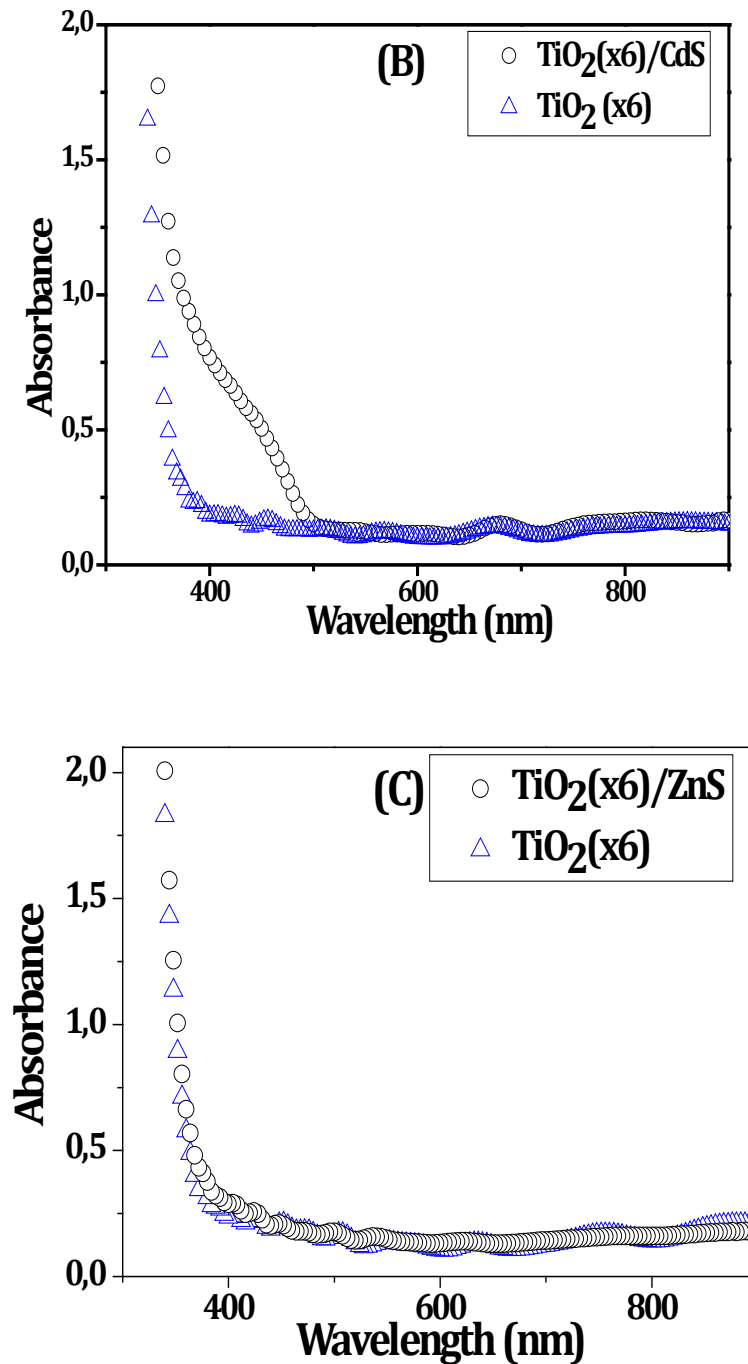
Οι πειραματικές μετρήσεις, με τη χρήση των υμενίων TiO_2 πραγματοποιήθηκαν με φωτοβολήση με υπεριώδες φως. Το συγκεκριμένο είδος ακτινοβολίας επελέγη διότι φωτοδιεγείρει τον ημιαγωγό, αφού όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 4.10, η περιοχή απορρόφησης του υμενίου ταυτίζεται απόλυτα με την περιοχή εκπομπής της λάμπας Black Light.



Σχήμα 4.10: (1) Φάσμα απορρόφησης υμενίου $\text{TiO}_2(\text{s-g})$ (παρασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel) και (2) φάσμα εκπομπής λάμπας Black Light

Φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους έχουν γίνει επίσης και για υμένια τα οποία αποτελούνται από σύνθετους ημιαγωγούς, όπως για παράδειγμα $\text{TiO}_2(\text{s-g})/\text{CdS}$ και $\text{TiO}_2(\text{s-g})/\text{ZnS}$ που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο SILAR, που αναφέρθηκε παραπάνω.

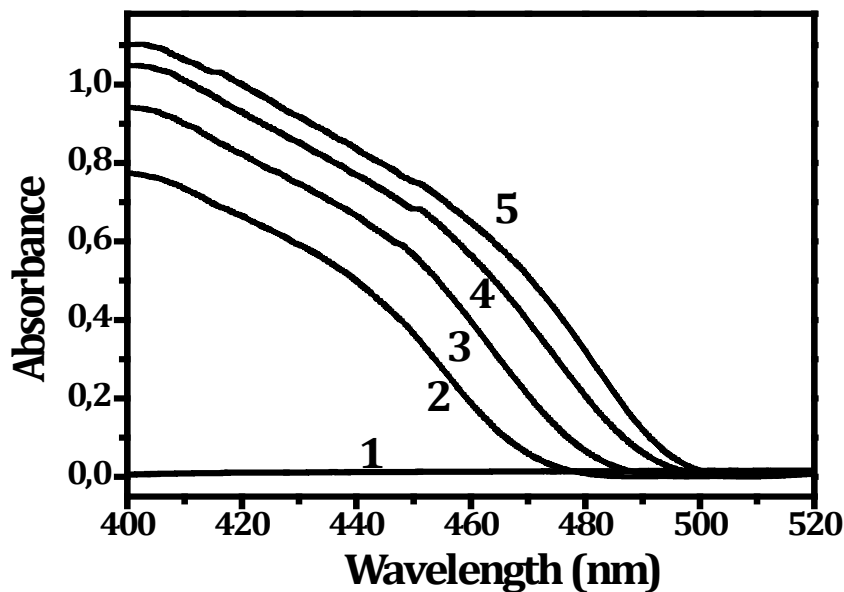




Σχήμα 4.11: Φάσματα απορρόφησης σύνθετων ημιαγωγών (A) $\text{TiO}_{2(\text{s-g})}(\text{x3})/\text{CdS}$, (B) $\text{TiO}_{2(\text{s-g})}(\text{x6})/\text{CdS}$ και (C) $\text{TiO}_{2(\text{s-g})}(\text{x6})/\text{ZnS}$

Στα φάσματα (A) και (B) που προέρχονται από μίξη TiO_2/CdS , παρατηρείται μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό τμήμα σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης του TiO_2 , ενώ στην περίπτωση της μίξης TiO_2/ZnS (C), δεν παρουσιάζεται μετατόπιση της απορρόφησης του TiO_2 , επειδή το ZnS , όπως ήδη αναφέρθηκε, απορροφά επίσης στο υπεριώδες.

Μετρήσεις φασματοσκοπίας έχουν ακόμα γίνει σε αδιαφανή υμένια $\text{TiO}_2(\text{P25})$ με διάφορες συγκεντρώσεις CdS και ZnS, παρασκευασμένα με τη μέθοδο SILAR, με τη χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης, καθώς για τα υμένια $\text{TiO}_2(\text{P25})$ που έχουν παρασκευαστεί με την εμπορικά διαθέσιμη Degussa P25, εξαιτίας της μεγάλης σκέδασης του φωτός που προκαλείται, είναι δύσκολο να πάρουμε φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους.



Σχήμα 4.12: Φάσματα απορρόφησης σύνθετων ημιαγωγών CdS-ZnS σε $\text{TiO}_2(\text{P25})$ σε διάφορες συγκεντρώσεις: (1) 100% Zn, (2) 75% Zn-25% Cd, (3) 50% Zn-50% Cd, (4) 25% Zn-75% Cd και (5) 100% Cd

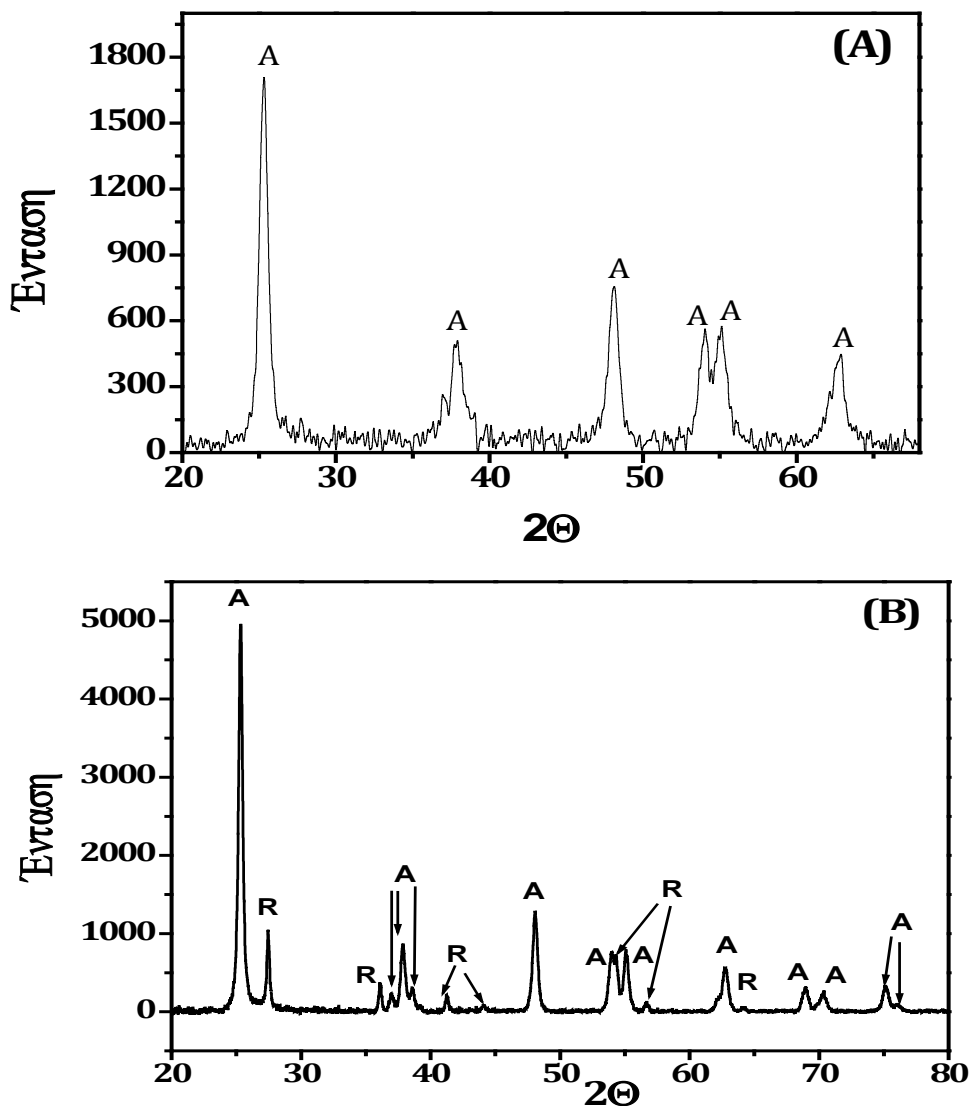
Από τα πιο πάνω φάσματα έχει αφαιρεθεί το φάσμα απορρόφησης του $\text{TiO}_2(\text{P25})$.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του CdS τόσο πιο πολύ αυξάνεται η απορρόφηση του υμενίου στο ορατό. Αντίθετα στην περίπτωση του ZnS παρατηρείται μηδενική απορρόφηση στο ορατό τμήμα.

4.3.2 Μελέτη με περίθλαση ακτίνων X

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X, έχει μελετηθεί η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του TiO_2 .

Χαρακτηριστικά φάσματα της τεχνικής αυτής απεικονίζονται στο Σχήμα 4.13 για φωτοκαταλύτες που έχουν παρασκευαστεί (A) με τη μέθοδο Sol-Gel και (B) με την εμπορικά διαθέσιμη Degussa P25.



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα XRD για (A) $\text{TiO}_2(\text{sol-gel})$ & (B) $\text{TiO}_2(\text{P25})$

Κατά τη σύνθεση του $\text{TiO}_2(\text{s-g})$ το υλικό που προκύπτει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ένα άμορφο υλικό. Η μετατροπή του σε κρυσταλλική μορφή όπως εμφανίζεται και στο Σχήμα 4.13(A) επιτυγχάνεται με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες [25]. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται αύξηση της έντασης των κορυφών των φασμάτων XRD αλλά ταυτόχρονα και μείωση του πλάτους. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της συσσωμάτωσης σε υψηλές θερμοκρασίες των σωματιδίων του TiO_2 άρα και αύξηση του μεγέθους τους [26].

Όπως προκύπτει από τα φάσματα, το TiO_2 , όταν παρασκευάζεται με τη μέθοδο sol-gel, εμφανίζεται σε κρυσταλλική μορφή του ανατάση (Σχήμα 4.13(A)) ενώ στην εμπορική μορφή του, (Degussa P25) το σύνολο των κορυφών περίθλασης αντιστοιχεί στη

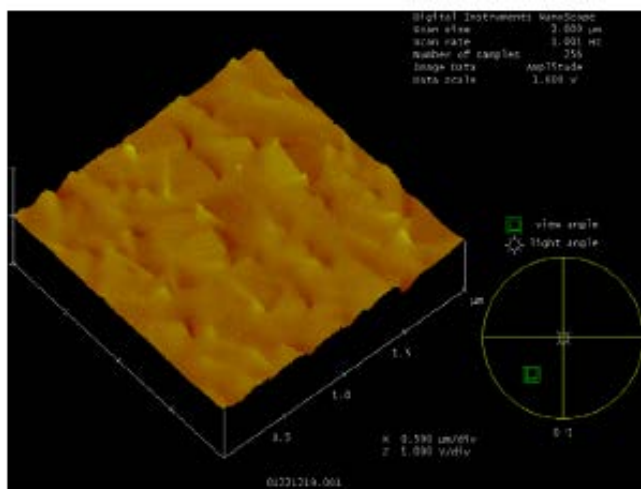
συνύπαρξη των κρυσταλλικών δομών ανατάση και ρουτηλίου σε αναλογία 70%-30% (Σχήμα 4.12(B)).

Με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer (Κεφ.3, §3.1.4), υπολογίσθηκε το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων του TiO_2 , το οποίο για την περίπτωση του $\text{TiO}_{2(s-g)}$ ισούται με $\sim 12\text{nm}$ και για την P25 $\sim 28\text{nm}$. Η τιμή που βρέθηκε για την P25 αντιστοιχεί στις προδιαγραφές αυτού του υλικού. Η τιμή όμως για το $\text{TiO}_{2(s-g)}$ είναι, όπως καθορίζεται από πιο ακριβείς μεθόδους μέτρησης, βλ. παρακάτω, μεγαλύτερη από την πραγματική. Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι σε μικρούς νανοκρυστάλλους, το περιθώριο σφάλματος είναι μεγαλύτερο.

4.3.3 Μελέτη με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

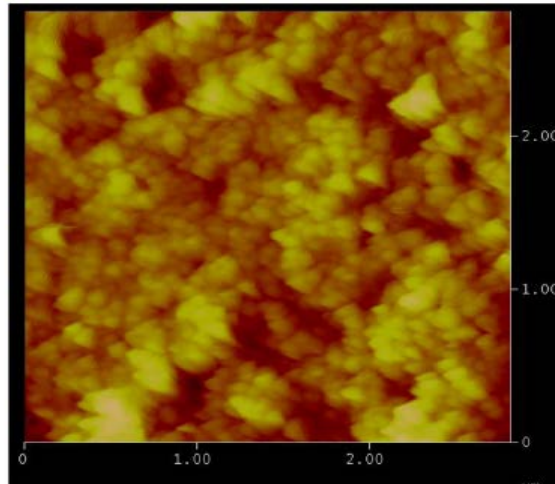
Η μορφολογία του καταλύτη πάνω στο υπόστρωμα και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του, προσδιορίστηκαν επίσης και μέσω της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων AFM.

Είδωλα και συμπεράσματα από τη μελέτη υμενίων με τη μικροσκοπία AFM παρουσιάζονται παρακάτω για διάφορα είδη υμενίων.



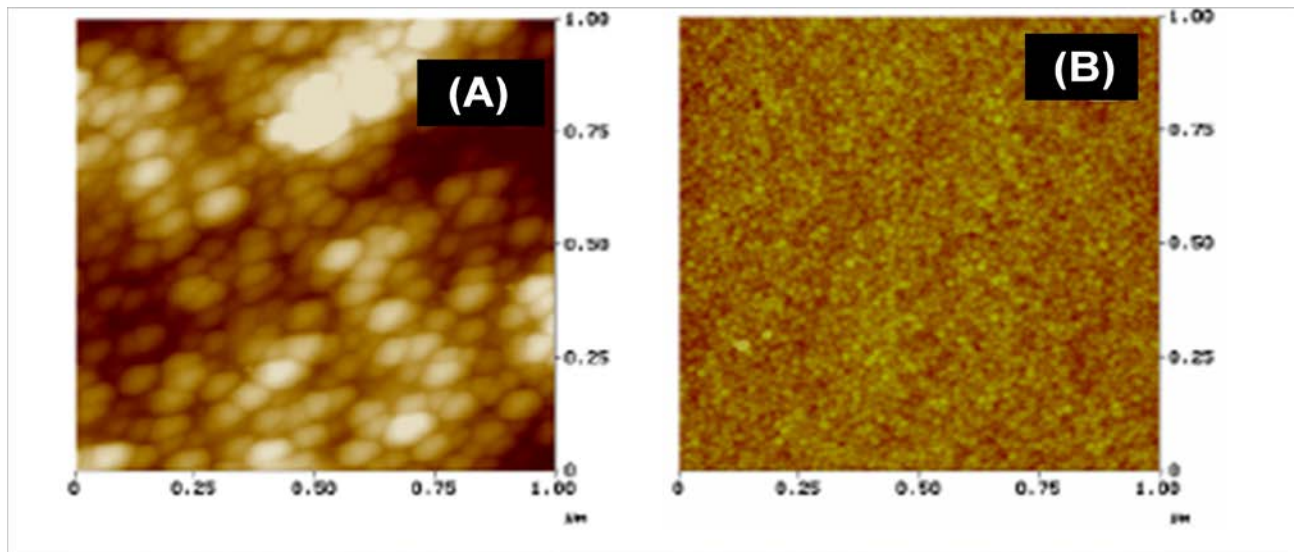
Σχήμα 4.14: Είδωλο AFM από υμένιο TiO_{2-bl} σε FTO [28]

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται ένα είδωλο από μικροσκοπία AFM, υμενίου με TiO_{2-bl} δηλαδή με το στρώμα παρεμπόδισης που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο (§4.1.3). Η εικόνα αυτή μας δείχνει ένα ομοιόμορφο συμπαγές υμένιο χωρίς κενά και σπασίματα.



Σχήμα 4.15: Είδωλο AFM από υμένιο $\text{TiO}_2(\text{P25})$ [34]

Στο Σχήμα 4.15, παρουσιάζεται υμένιο TiO_2 , παρασκευασμένο με την εμπορική Degussa P25. Όπως φαίνεται και από την μικροσκοπία, πρόκειται για μία τραχιά επιφάνεια με νανοσωματίδια μεγέθους 70-100nm, αρκετά μεγαλύτερα από τα νανοσωματίδια της εμπορικής Degussa P25, 25-30nm. Προφανώς η πύρωση του υμενίου σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε συσσωμάτωση ώστε τα σωματίδια να δίνουν την εντύπωση ότι είναι μεγαλύτερα [34].



Σχήμα 4.16: Είδωλο AFM για (A) υμένιο $\text{TiO}_2\text{-R}$ και (B) $\text{TiO}_2(\text{s-g})$ [28]

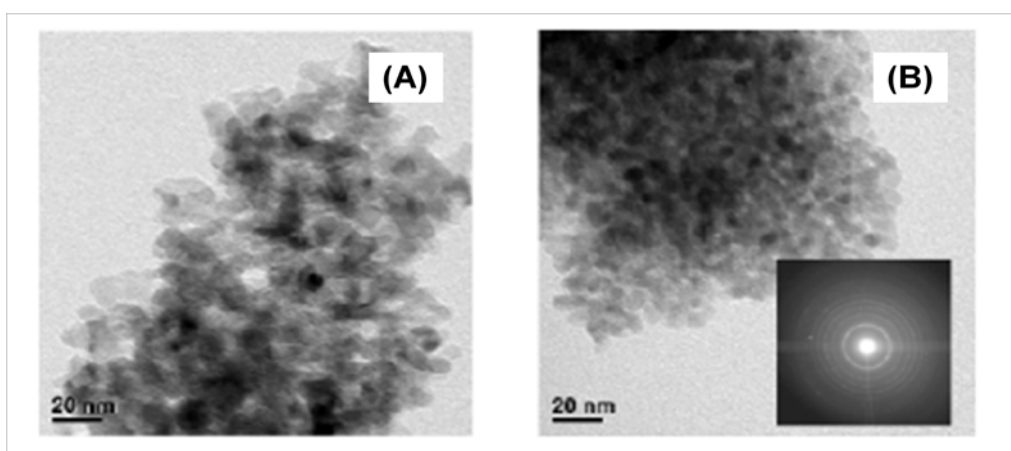
Το Σχήμα 4.16 (A) απεικονίζει το είδωλο υμενίου $\text{TiO}_2\text{-R}$ στο οποίο εμφανίζεται μία τραχιά επιφάνεια με κενά και σπασίματα σε αντίθεση με την επιφάνεια του $\text{TiO}_2(\text{s-g})$, που φαίνεται στο Σχήμα 4.16(B) να είναι ομαλή ομοιόμορφη και με μικρότερα νανοσωματίδια [28]. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων και στις δύο περιπτώσεις, υπολογίζεται με

μεγαλύτερη ακρίβεια μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας που θα δούμε στη συνέχεια.

4.3.4 Μελέτη με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας έχουμε μελετήσει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα υμένια TiO_{2-R} και $\text{TiO}_{2(s-g)}$, το καθένα ξεχωριστά και συνδυασμό των δύο, με πρώτη στρώση πάνω στο FTO, το TiO_{2-R} και στην επιφάνεια το $\text{TiO}_{2(s-g)}$.

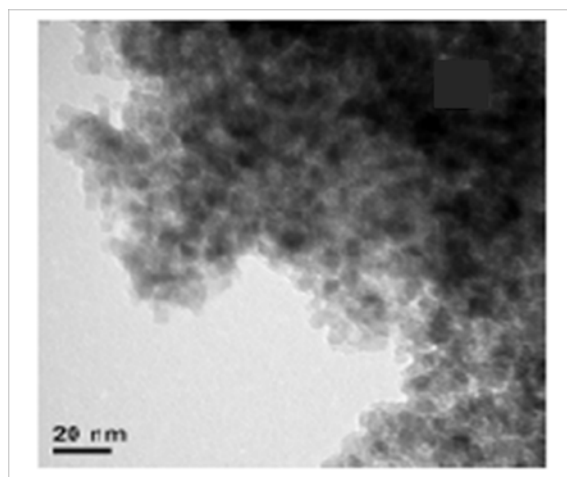
Τα αποτελέσματα που παίρνουμε όσον αφορά τη δομή του υμενίου συμπίπτουν με τα αποτελέσματα από την μικροσκοπία AFM, καθώς και πάλι η επιφάνεια του TiO_{2-R} εμφανίζεται πιο τραχιά, με περισσότερα κενά από την επιφάνεια του $\text{TiO}_{2(s-g)}$.



Σχήμα 4.17: Είδωλο TEM για υμένιο με (A) TiO_{2-R} και (B) $\text{TiO}_{2(s-g)}$

Στις εικόνες TEM που λάβαμε το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίζεται περίπου 8.5nm για την περίπτωση του TiO_{2-R} και 6.5nm για την περίπτωση του $\text{TiO}_{2(s-g)}$. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων μετράται με μεγαλύτερη ακρίβεια μέσω TEM μιας και η μικροσκοπία AFM μετρά το μέγεθος των συσσωματωμάτων της επιφάνειας.

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται είδωλο υμενίου με TiO_{2-R} σε συνδυασμό με $\text{TiO}_{2(s-g)}$.



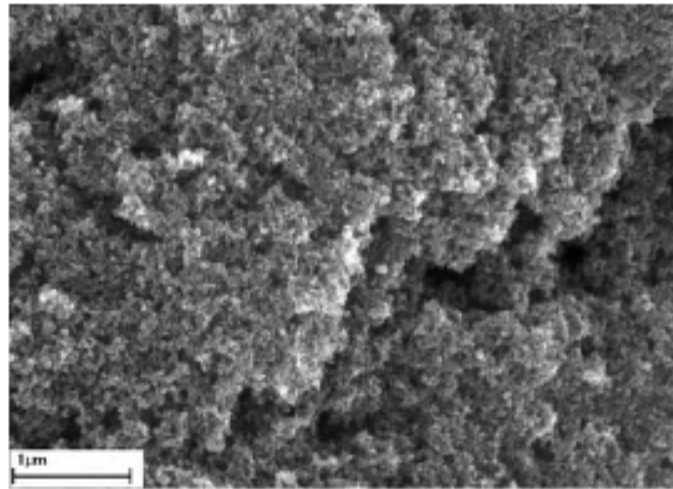
Σχήμα 4.18: Είδωλο TEM για υμένιο με TiO_{2-R} και στην κορυφή $\text{TiO}_{2(s-g)}$

Παρατηρείται ότι ο συνδυασμός των δύο ειδών TiO_2 οδηγεί στη δημιουργία ενός συμπαγούς υλικού που αποτελείται από νανοσωματίδια διαφορετικών μεγεθών, ενώ φαίνεται ότι η δομή του $\text{TiO}_{2(s-g)}$ διατηρεί την συμπαγή και λεία υφή της και ταυτόχρονα γεμίζει τα κενά που παρατηρήθηκαν στο στρώμα του TiO_{2-R} .

4.3.5. Μελέτη με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

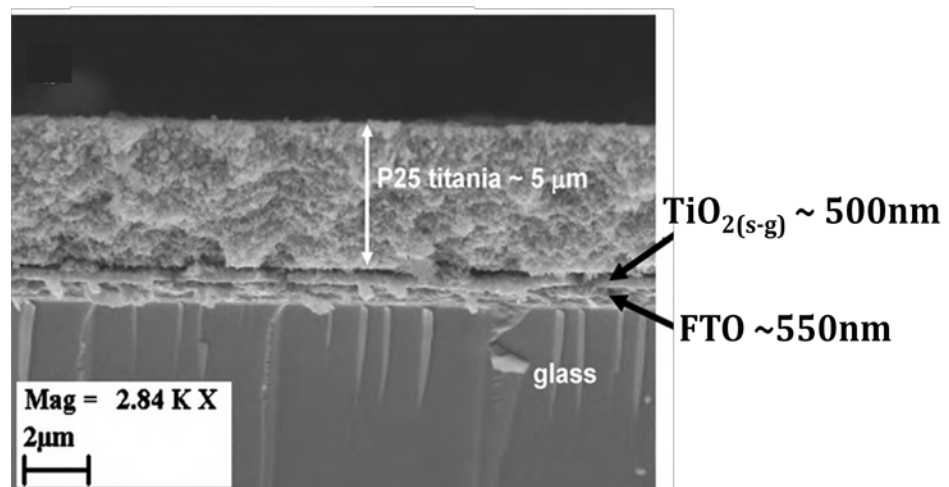
Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μελετήθηκε το πάχος και η δομή διάφορων υμενίων TiO_2 , CdS, ZnS, ZnO και Polypyrrole (PPy).

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται είδωλο από υμένιο $\text{TiO}_{2(P25)}$.



Σχήμα 4.19: Είδωλο SEM υμενίου $\text{TiO}_{2(P25)}$ (κάτοψη)[35]

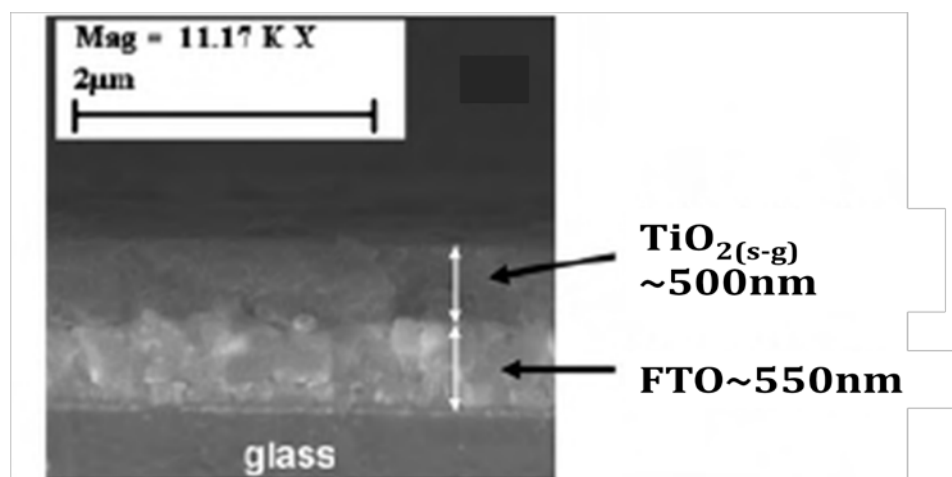
Το υμένιο αποτελείται από νανοκρυσταλλικά σφαιρικά σωματίδια μέσου μεγέθους περίπου 25-30nm. Το πάχος ενός υμενίου με μία στρώση από την εμπορική P25 αντιστοιχεί σε 5μm και αυτό φαίνεται και στην μέτρηση της πλάγιας όψης από τη ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Σχήμα 4.20).



Σχήμα 4.20: Είδωλο SEM υμενίου με 2 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ και στην κορυφή $\text{TiO}_{2(P25)}$ (Πλάγια όψη) [35]

Στο υμένιο, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 4.20, μεταξύ του αγώγιμου στρώματος FTO και της P25 έχουν εναποτεθεί δύο στρώσεις από $\text{TiO}_2(\text{s-g})$. Το πάχος των στρώσεων αυτών ισούται με $\sim 500\text{nm}$.

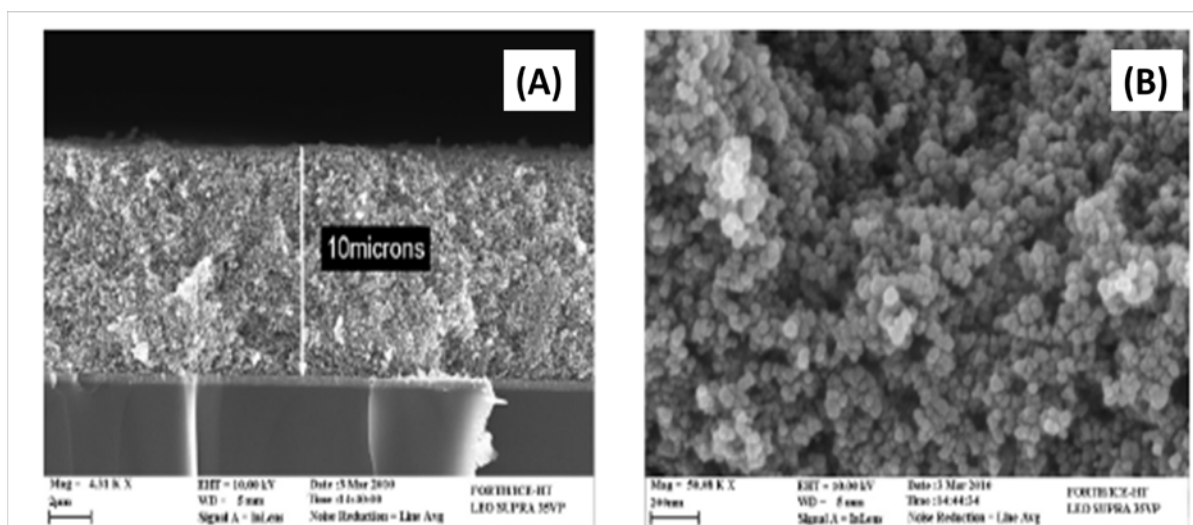
Μικροσκοπία SEM έχει γίνει ξεχωριστά για το υμένιο με $\text{TiO}_2(\text{s-g})$. Στα είδωλα αυτά παρουσιάζεται και το πάχος του αγώγιμου FTO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα να είναι περίπου ίσο με 550nm .



Σχήμα 4.21: Είδωλο SEM υμενίου με 2 στρώσεις $\text{TiO}_2(\text{s-g})$

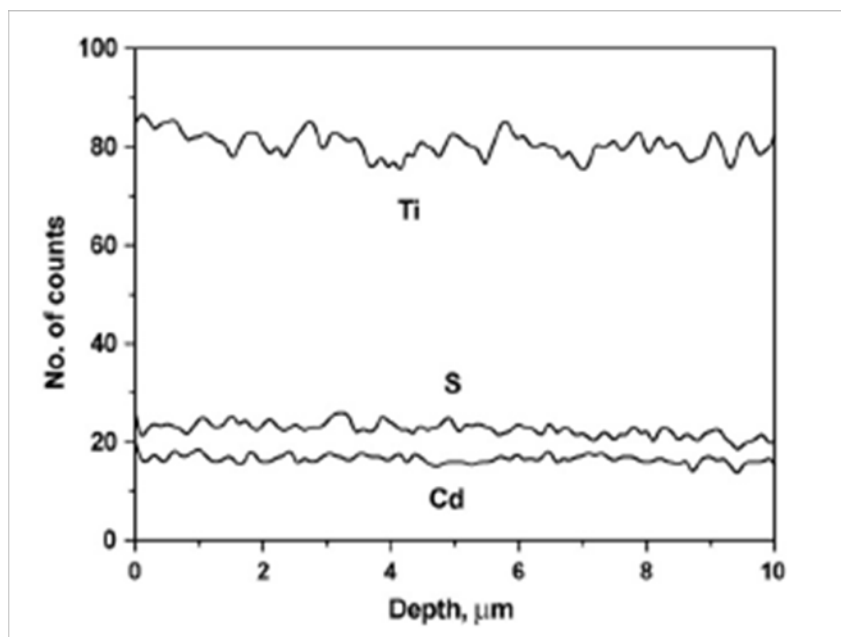
Στην παρούσα εργασία έχει γίνει μελέτη με μικροσκοπία SEM και ανάλυση EDX (Energy-dispersive X-ray analysis), για υμένια $\text{TiO}_2(\text{P25})$ στα οποία έχει εναποτεθεί CdS με τη μέθοδο SILAR.

Στα είδωλα SEM που πήραμε δεν έχουν ανιχνευθεί νανοσωματίδια CdS, παρά μόνο του TiO_2 (Σχήμα 4.22). Το πάχος του υμενίου με δύο στρώσεις από $\text{TiO}_2(\text{P25})$ αντιστοιχεί σε $10\mu\text{m}$.



Σχήμα 4.22: Είδωλο SEM υμενίου $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{CdS}$ (A) πλάγια όψη και (B) Κάτοψη [36]

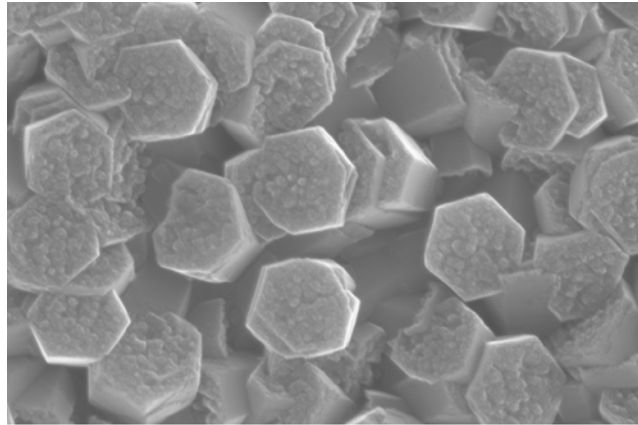
Η ανάλυση EDX πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια για τον εντοπισμό της κατανομής των ατόμων Ti, Cd και S. Με την ανάλυση δεν παρατηρείται παραλλαγή στην ατομική κατανομή με το βάθος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.23. Αυτό υποδηλώνει ότι κατά την προσρόφηση, ιόντα Cd^{2+} και S^{2-} , διεισδύουν βαθιά μέσα στη μεσοπορώδη δομή του TiO_2 , παρέχοντας μία ομοιόμορφη κατανομή. Ακόμα φαίνεται να αποτρέπεται η δημιουργία συσσωματωμάτων καθώς αυτά θα ήταν ευκολότερο να ανιχνευτούν μέσω μικροσκοπίας. Καταλήξαμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι το CdS διεισδύει εντός της μεσοπορώδους δομής TiO_2 και λαμβάνει τη μορφή πολύ μικρών, ομοιόμορφα κατανεμημένων νανοσωματιδίων.



Σχήμα 4.23: Ανάλυση με EDX της μεταβολής της συγκέντρωσης των Ti, Cd και S, ως συνάρτηση του βάθους του υμενίου [36]

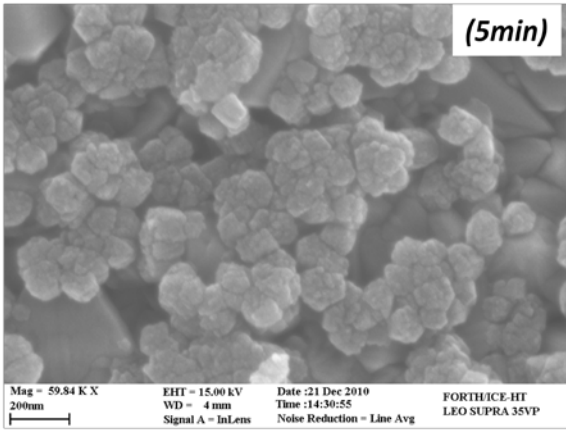
Τέλος, με μικροσκοπία SEM έχουν μελετηθεί υμένια ZnO , τα οποία παρασκευάστηκαν με ηλεκτροχημική εναπόθεση, όπως αυτή έχει περιγραφεί στην παράγραφο §4.1.5. Αυξάνοντας το χρόνο επιβολής δυναμικού, φαίνεται να αυξάνεται το πάχος του υμενίου και να γεμίζουν κάποια κενά που υπήρχαν και δεν είχαν πληρωθεί στους μικρότερους χρόνους εναπόθεσης.

Η δομή των υμενίων φαίνεται να είναι εξαγωνικοί κρύσταλλοι που αποτελούν δέσμες νανοράβδων.

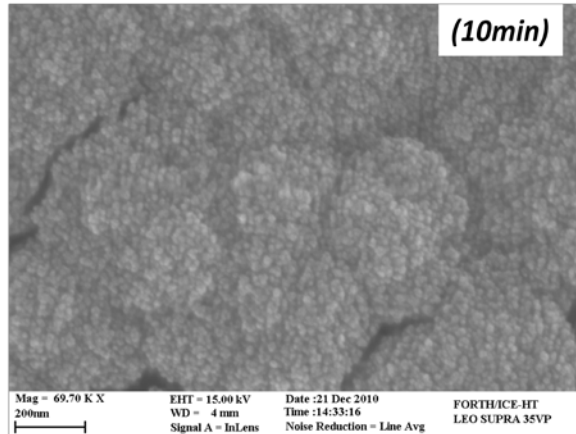


Mag = 31.57 K X EHT = 15.00 kV Date : 7 Dec 2010 FORTH/ICE-HT
 200nm WD = 6 mm Time : 12:30:51 LEO SUPRA 35VP
 Signal A = InLens Noise Reduction = Line Avg

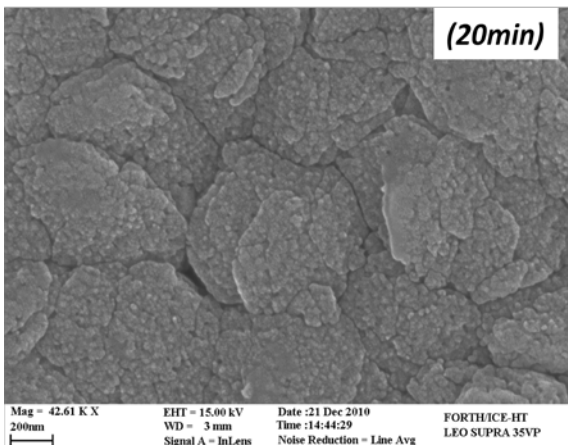
Σχήμα 4.24: Δομή υμενίου ZnO με μικροσκοπία SEM
 (Χρόνος παρασκευής: 30min, Επιβολή Δυναμικού: -0.8V)



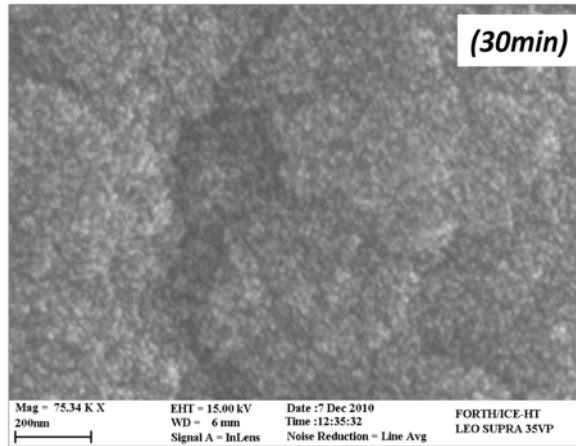
Mag = 59.84 K X EHT = 15.00 kV Date : 21 Dec 2010 FORTH/ICE-HT
 200nm WD = 4 mm Time : 14:30:55 LEO SUPRA 35VP
 Signal A = InLens Noise Reduction = Line Avg



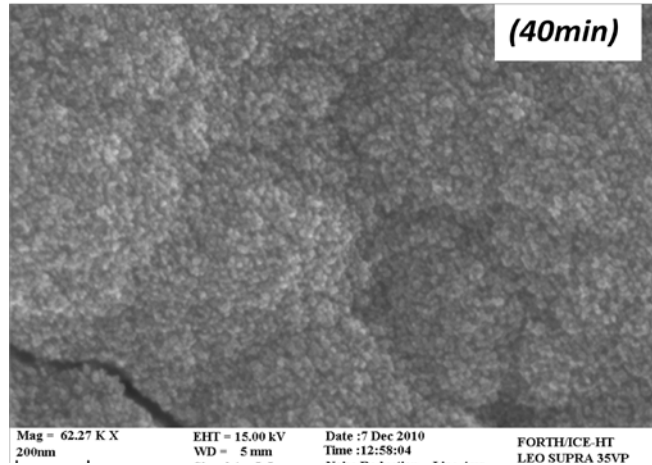
Mag = 69.70 K X EHT = 15.00 kV Date : 21 Dec 2010 FORTH/ICE-HT
 200nm WD = 4 mm Time : 14:33:16 LEO SUPRA 35VP
 Signal A = InLens Noise Reduction = Line Avg



Mag = 42.61 K X EHT = 15.00 kV Date : 21 Dec 2010 FORTH/ICE-HT
 200nm WD = 3 mm Time : 14:44:29 LEO SUPRA 35VP
 Signal A = InLens Noise Reduction = Line Avg

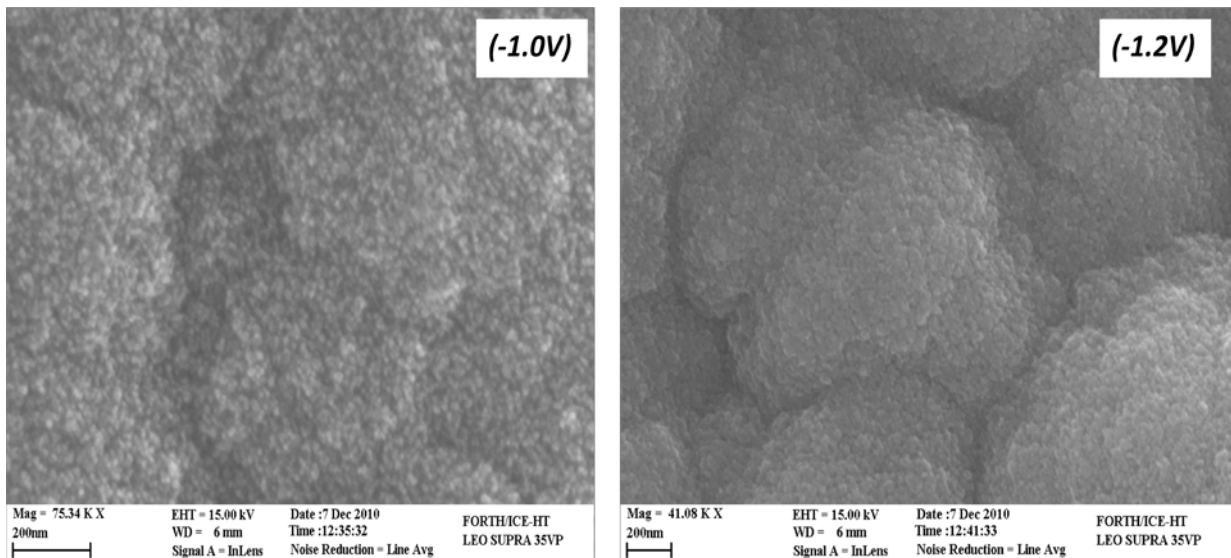


Mag = 75.34 K X EHT = 15.00 kV Date : 7 Dec 2010 FORTH/ICE-HT
 200nm WD = 6 mm Time : 12:35:32 LEO SUPRA 35VP
 Signal A = InLens Noise Reduction = Line Avg



Σχήμα 4.25: Είδωλα SEM υμενίων ZnO που παρασκευάστηκαν με επιβολή δυναμικού (-1V) για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης.

Επίσης αλλάζοντας την επιβολή δυναμικού, και κρατώντας σταθερό το χρόνο εναπόθεσης στα 30min, παρατηρήθηκε ότι καλύτερα υμένια χωρίς κενά και με ομοιόμορφη δομή επιτυγχάνονται στα -1V και -1.2V.



Σχήμα 4.26: Είδωλα SEM υμενίων που παρασκευάστηκαν με επιβολή διαφορετικού δυναμικού και σταθερό χρόνο εναπόθεσης 30min

Το πάχος κάθε υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης και το επιβαλλόμενο δυναμικό παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

| Επιβολή Δυναμικού | Χρόνος | Πάχος Υμενίου |
|-------------------|--------|-------------------------|
| -0.8V | 30min | 468-540 nm |
| -1.0V | 30min | 2.14-2.30 μm |
| -1.2V | 30min | 3.50-4.30 |
| -1.5V | 30min | $\sim 20 \mu\text{m}$ |
| -1.0V | 5min | 600nm |
| -1.0V | 10min | 980nm |
| -1.0V | 20min | 1.20-2.10 μm |
| -1.0V | 40min | 2.14 μm |

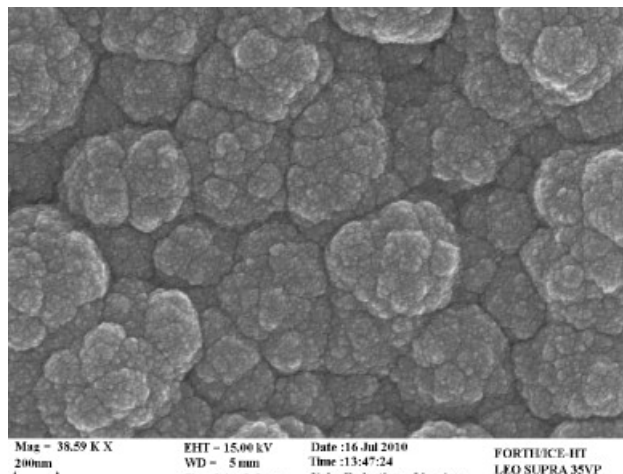
Πίνακας 4.1: Μέτρηση του πάχους των υμενίων συναρτήσει του δυναμικού και του χρόνου εναπόθεσης

Υμένια με **PPy**, έχουν επίσης χαρακτηριστεί με μικροσκοπία SEM. Η εναπόθεσή τους έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στην παράγραφο 4.2.3., για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης. Η μικροσκοπία SEM επέτρεψε την μέτρηση του πάχους των υμενίων και την παρατήρηση της αύξησης του πάχους των υμενίων καθώς μεγάλωνε ο χρόνος εναπόθεσης.

| Χρόνος Εναπόθεσης | Πάχος Υμενίου PPy |
|-------------------|-------------------|
| 10min | 450nm |
| 20min | 750nm |
| 30min | 920nm |

Πίνακας 4.2: Μέτρηση του πάχους των υμενίων συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης

Η επιφάνεια των υμενίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.27, να έχει μία σπογγώδη νανοδομή, οργανωμένη σε δέσμες, η κάθε μία από τις οποίες αποτελείται από δεσμίδες νανοσωματιδίων [42]. Η δομή δεν φαίνεται να αλλάζει σημαντικά με το χρόνο, όμως η σταθερότητα και η αντοχή των υμενίων μειώνονται σε χρόνους εναπόθεσης πέραν των 20min.



Σχήμα 4.27: Είδωλο SEM για υμένιο PPy παρασκευασμένο σε χρόνο εναπόθεσης 20min

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Chen X. and Mao S. S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891-2959
- [2] Poznyak S. K., Kokorin A. I. and Kulak A. I., Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes, *J. Electroan. Chem.*, 442 (1998) 99-105
- [3] Murugan A. V., Samuel V. and Ravi V., Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ microwave hydrothermal method, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 479-480
- [4] Zhu J., Zheng W., He B., Zhang J. and Anpo M., Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 216 (2004) 35-43
- [5] Lakshmi B. B., Patrissi C. J. and Martin C. R., Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2544-2550
- [6] Su C., Hong B.-Y. and Tseng C.-M., Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today*, 96 (2004) 119-126
- [7] Sonawane, R.S., Hegde S.G. and Dongare M.K., Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 744-750
- [8] Zhou M., Yu J., Cheng B. and Yu H., Preparation and photocatalytic activity of Fe doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts, *Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 159-163
- [9] Yu J., Zhao X. And Zhao Q., Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 7-14
- [10] Gelover S., Mondragon P. and Jimenez A., Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 165 (2004) 241-246
- [11] Μπούρας Π., “ Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [12] Venz P. A., Klopogge J. T. and Frost R. L., Chemically modified titania hydrolysates: physical properties, *Langmuir*, 16 (2000) 4962-4968
- [13] Scolan E. and Sanchez C., Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3217-3223

- [14] Dunuwila D. D., Gagliardi C. D. and Berglund K. A., Application of controlled hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide to produce sol-gel-derived thin films, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1556-1562
- [15] Mills A, Elliott N, Hill G, Durrant JR, Willis RL., Preparation and characterisation of novel thick sol-gel titania film photocatalysts. *Photochem Photobiol Sci.* 2003;2:591-6.
- [16] Antoniadou M., Bouras P., Strataki N., Lianos P., Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania, *international journal of hydrogen energy* 33 (2008) 5045-5051.
- [17] Sanchez C., Livage J., Henry M. and Babonneau F., Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Crystal. Sol.*, 100 (1988) 65-76
- [18] Livage J., Henry M. and Sanchez C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, 18 (1988) 259-341
- [19] Raistrick I.D., U.S. Patent 4,876,115(Oct.24 1989).
- [20] Στρατάκη Ν., «Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
- [21] Pathan H.M., Lokhande C.D., *Bull. Mater. Sci.* 27 (2004) 85.
- [22] Antoniadou M., Daskalaki V. M., Balis N., Kondarides D.I., Kordulis C., Lianos P., *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 188- 196
- [23] Fu S.-L., Wu T.-S., Houngh M.-P., *Sol. Energy Mater.* 12 (1985) 309.
- [24] Kumar V., Singh V., Sharma S.K., Sharma T.P., *Opt. Mater.* 11 (1998) 29.
- [25] Chen Y., Dionysiou D.D., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 607.
- [26] Chen Y.F., Lee C.Y., Yeng M.Y., Chiu H.T., *J. Cryst. Growth* 247(2003) 363
- [27] Peng B., Jungmann G., Jager C., Haarer D., Schmidt H.W. and Thelakkat M., *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1479
- [28] Antoniadou M., Stathatos E., Boukos N., Stefopoulos A., Kallitsis J., Krebs F.C. and Lianos P., *Nanotechnology* 20 (2009) 495201 (9pp)
- [29] Reddy K.M., Manorama S.V. and Reddy A.R., Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 239-245
- [30] Shangguan W., Yoshida A. and Chen M., Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ prepared by sol-gel processes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, 80 (2003) 433-441
- [31] Manificier J.C., Gasiot J., Fillard J.P., *J. Phys. E: Scientific Instruments* 9 (1976) 1002
- [32] Yoldas B.E., Partlow P.W., *Thin Solid Films* 129 (1985) 1
- [33] Sreemary M., Sen S., *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 169
- [34] Lianos P., Strataki N., and Antoniadou M., *Pure Appl. Chem.*, 81 (2009) 1441-1448
- [35] Antoniadou M., Lianos P., *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 307-313
- [36] Strataki N., Antoniadou M., Dracopoulos V., Lianos P., *Catalysis Today* 151(2010)53-57
- [37] Graaf H., Maedler C., Kehr M., and Oekermann T., *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, 2009, 6910-6912
- [38] Yoshida T., Terada K., Schlettwein D., Oekermann T., Sugiura T., Minoura H., *Adv. Mater.* 2000, 12, 1214-1217.
- [39] Yoshida T., Pauporte T., Lincot D., Oekermann T., Minoura H., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C608-C615.
- [40] Goux A., Pauporte T., Yoshida T., and Lincot D., *Langmuir* 22 (2006)10545-10553
- [41] Gan X., Li X., Gao X., He X., Zhuge F., *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 920-925
- [42] Makris T., Dracopoulos V., Stergiopoulos T., Lianos P., *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2004-2008

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟ(ΗΛΕΚΤΡΟ)ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ο βασικός στόχος της παρούσας εργασίας, είναι η επιλογή του αποδοτικότερου φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος για την παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας.

Η συνιστώσα που επηρεάζει κατά κύριο λόγο την απόδοση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού, είναι το είδος του φωτοκαταλύτη. Το κριτήριο για την επιλογή του αποδοτικότερου υμενίου σε αυτή την ενότητα, είναι η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για το λόγο αυτό, προτού παρατεθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων, θα ήταν χρήσιμη μία σύντομη ανασκόπηση μερικών βασικών αρχών.

Το αρχικό στάδιο του μηχανισμού της φωτοηλεκτροκατάλυσης [1], περιλαμβάνει τη διέγερση του καταλύτη, ο οποίος αποτελεί την άνοδο της ηλεκτροχημικής κυψελίδας, στην περίπτωση του n-τύπου ημιαγωγών, από φως κατάλληλου μήκους κύματος και τη δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές διαχωρίζονται από τα φωτοδημιουργούμενα e^- στη διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Εκεί αντιδρούν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες και προσροφούνται στις ενεργές θέσεις της ανόδου, ενώ τα e^- οδεύουν προς το εξωτερικό κύκλωμα με τη βοήθεια του δυναμικού πόλωσης του ηλεκτροδίου.

Το δυναμικό πόλωσης συμβάλλει αποφασιστικά στο ποιες ηλεκτροχημικές διεργασίες θα συντελεστούν, με ποιο ρυθμό, με ποια δηλαδή πυκνότητα ρεύματος και διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της ηλεκτρολυτικής διεργασίας. Οι διεργασίες που μελετούνται συνήθως, είναι κατά βάση ανοδικές και για το λόγο αυτό μας ενδιαφέρει κυρίως το υλικό κατασκευής της ανόδου. Στην κάθοδο λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις, π.χ. η αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει για την επιλογή του καταλληλότερου υλικού προς χρήση, ως φωτοκαταλύτη. Εξετάστηκαν υμένια TiO_2 που παρασκευάστηκαν, είτε με τη μέθοδο Sol-Gel είτε με την εμπορική τιτάνια P25 και υμένια ZnO τα οποία παρασκευάστηκαν με

ηλεκτροχημική εναπόθεση σε αγώγιμο υπόστρωμα [2,3], όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4 (§4.1.5).

Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η επίδραση του ηλεκτροκαταλύτη στην απόδοση του συστήματος και παρουσιάζονται αποτελέσματα από τις μετρήσεις με διαφορετικούς τύπους βοηθητικών ηλεκτροδίων.

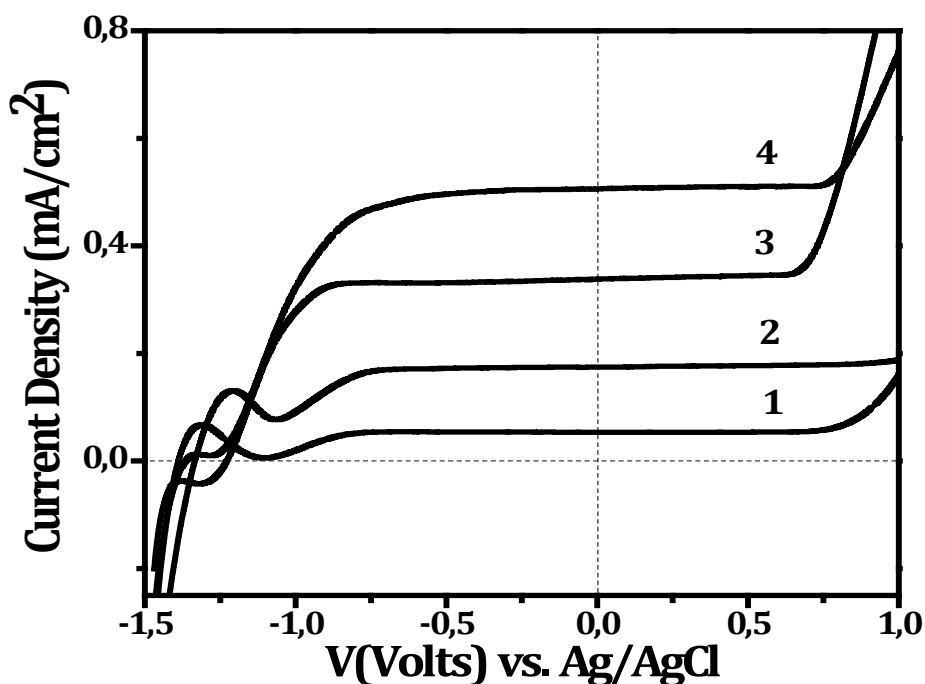
Οι μετρήσεις έγιναν με βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (linear sweep voltametry), με χρήση ποτενσιοστάτη, παίρνοντας διαγράμματα δυναμικού-ρεύματος που εξάγονται, καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με συγκεκριμένο ρυθμό.

5.1 Μελέτη της επίδρασης του πάχους υμενίων TiO_2

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται όπως αναφέραμε, η εξάρτηση του ρυθμού της φωτοηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, από το πάχος των υμενίων TiO_2 , δηλαδή από τον αριθμό των εναποθέσεων.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε φωτοαντιδραστήρας ενός θαλάμου και τριών ηλεκτροδίων, ενώ η διέγερση του φωτοκαταλύτη έγινε με υπεριώδη ακτινοβολία με χρήση λαμπτήρων black light.

Σε όλες τις μετρήσεις, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο το Pt/C εναποτιθέμενο σε αγώγιμο Carbon Cloth. Τα υπό μελέτη ηλεκτρόδια, είχαν το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας στο φωτοηλεκτροχημικό κελί. Στα πειράματα αυτά ο ηλεκτρολύτης περιείχε (0.2M)NaOH και 5% κ.ο. αιθανόλη. Τα αποτελέσματα για τα πιο χαρακτηριστικά υμένια απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού.



Σχήμα 5.1: Μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού για υμένια με πάχος (1) 500nm (2) 2μm (3) 8μm και (4) 6μm [5]

Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος προκύπτει από τη διαίρεση της τιμής του ρεύματος με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (12cm^2).

Από το διάγραμμα αυτό, εξάγουμε σημαντικά συμπεράσματα όπως, η αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος, με την αύξηση του πάχους του φωτοκαταλύτη.

| TiO ₂ | Πάχος Υμενίου |
|---|---------------|
| 2 στρώσεις TiO _{2(s-g)} | 500nm |
| 4 στρώσεις TiO _{2(s-g)} | 800nm |
| 6 στρώσεις TiO _{2(s-g)} | 1.2μm |
| 8 στρώσεις TiO _{2(s-g)} | 2 μm |
| 1 στρώση TiO _{2(P25)} | 5 μm |
| 2 στρώσεις TiO _{2(P25)} | 8-10 μm |
| 1 στρώση TiO _{2(s-g)} + 1 στρώση TiO _{2(P25)} | 5.5 -6 μm |

Πίνακας 5.1: Τιμές του πάχους διάφορων υμενίων TiO₂

Με την εναπόθεση πολλαπλών στρώσεων TiO_{2(s-g)}, παρατηρήθηκε ότι το πάχος του υμενίου αυξήθηκε και αυτό οδήγησε σε αύξηση του ρεύματος. Με την προσθήκη της εμπορικής τιτάνιας P25, στο υμένιο με τις δύο στρώσεις TiO_{2(s-g)} και την αύξηση του πάχους του υμενίου στα ~6μm, παρατηρούμε περαιτέρω αύξηση του ρεύματος. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του υμενίου με τις δύο στρώσεις TiO_{2(P25)} (πάχος 8μm), στην οποία

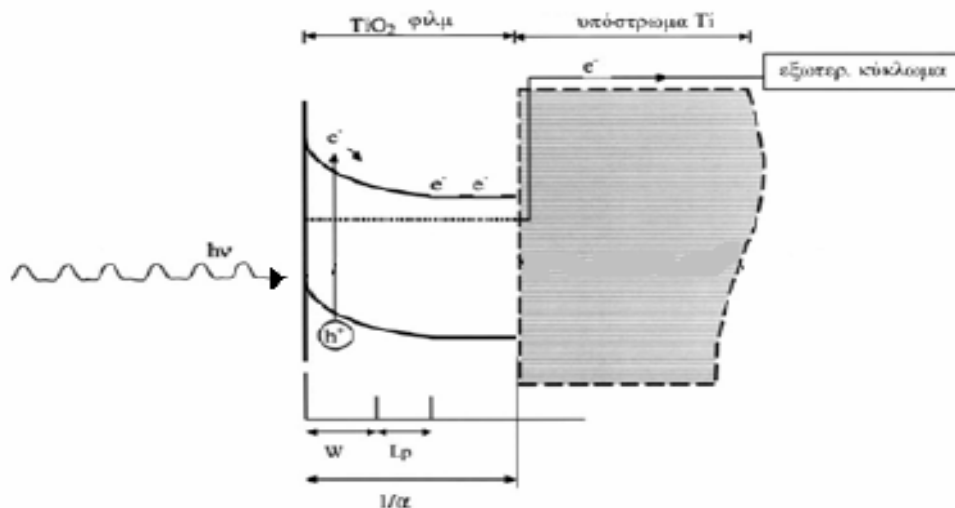
δεν παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές της πυκνότητας ρεύματος. Αυτό οφείλεται στην αδιαφάνεια των υμενίων αυτού του είδους και στην μη απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων από όλη τη μάζα του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις να πραγματοποιούνται μόνο στην επιφάνειά τους.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4,6], υπάρχει ένα βέλτιστο πάχος υμενίου για την αποδοτικότερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Το βέλτιστο αυτό βάθος διείσδυσης του προσπίπτοντος φωτός μέσα στο TiO_2 είναι $1/\alpha$, όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης του TiO_2 στο συγκεκριμένο μήκος κύματος (Σχήμα 5.2). Όποια οπή δημιουργείται κατά το φωτισμό στη στοιβάδα εκκένωσης πλάτους W , θα μεταφερθεί στην επιφάνεια. Όσες παραχθούν βαθύτερα, σε ένα βάθος ανάμεσα στο W και $(W+L_p)$, όπου L_p , το μήκος Debye, δηλαδή η απόσταση που διανύουν οι οπές σε μια περιοχή ελεύθερη πεδίου, πριν την επανασύνδεσή τους με τα ηλεκτρόνια [7,17], υπάρχει πιθανότητα να διαχυθούν ως την άκρη της στιβάδας εκκένωσης και από εκεί να μεταφερθούν και αυτές στην επιφάνεια. Αντίθετα, απορρόφηση ακτινοβολίας σε βάθος μεγαλύτερο του $(W+L_p)$ οδηγεί σε επανασύνδεση φορτίων [7, 8]. Όταν το πάχος του φιλμ είναι αρκετά μεγάλο (κοντά στο μέγιστο βάθος διείσδυσης του προσπίπτοντος φωτός), το μεγαλύτερο ποσοστό των οπών δημιουργούνται κατά το φωτισμό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα μικρό ποσοστό αυτών να φτάνουν στο εσωτερικό του υμενίου. Όταν το πάχος του υμενίου είναι πολύ μικρό, ένα πολύ μικρό μέρος του προσπίπτοντος φωτός απορροφάται και μικρός αριθμός οπών δημιουργούνται και φτάνουν στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Με την προϋπόθεση ότι το μήκος της στοιβάδας W , δεν υπερβαίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός ($1/\alpha$), με την αύξηση του πάχους του φιλμ θα έχουμε αύξηση του αριθμού των φωτοδημιουργούμενων οπών, εφόσον είναι μεταξύ των ορίων W ή $W+L_p$, οδηγώντας σε αύξηση της φωτοηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης του ηλεκτροδίου [9,17]. Οι παρατηρήσεις αυτές στηρίζουν την εξήγηση, ότι αυξάνοντας κατά πολύ το πάχος του υμενίου, τα φωτόνια δεν μπορούν να φτάσουν στα βαθύτερα στρώματα του ημιαγωγού, ώστε να τα φωτοδιεγείρουν και στην αντίθετη περίπτωση, αν το πάχος του υμενίου είναι μικρότερο από το βάθος διείσδυσης του φωτός ένα ποσοστό φωτονίων θα χάνεται, θεωρώντας το υμένιο ως διαφανές.

Το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, α , δίνεται από τον τύπο [4]:

$$\ln[\alpha(\mu\text{m}^{-1})] = 29 - 85\lambda(\mu\text{m}) \quad (5.1.1)$$

Συνεπώς για ακτινοβολία μήκους κύματος 363nm, που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβόληση, προκύπτει ένα βάθος διείσδυσης περίπου 7 μm , γεγονός που στηρίζει τη βέλτιστη τιμή του ρεύματος, για το υμένιο πάχους 6 μm , στα αποτελέσματα μας.



Σχήμα 5.2. Επίδραση UV ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος σε υμένιο TiO_2 n-τύπου σε υπόστρωμα τιτανίου [16]

Στην παρούσα εργασία έχουν παρασκευαστεί υμένια, με τη μέθοδο sol-gel, $\text{TiO}_{2(s-g)}$, με πάχος μέχρι 2 μm , δηλαδή με οκτώ εναποθέσεις. Για περισσότερες εναποθέσεις, η συνοχή του υμενίου χαλάει και τα αποτελέσματα δεν επαναλαμβάνονται ώστε να μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

Η υψηλότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος για υμένια που παρασκευάστηκαν με τη sol-gel μέθοδο, είναι 0.18mA/cm² για οκτώ εναποθέσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ (4x2 εμβαπτισμοί με ενδιάμεσες ανοπτήσεις στους 550^oC, πάχος 2 μm) (Σχήμα 5.1, Καμπύλη 2).

Με την αύξηση του πάχους του υμενίου στα 5 μm , χρησιμοποιώντας την εμπορική P25 η πυκνότητα του ρεύματος, αυξάνεται στα 0.35mA/cm² (Σχήμα 5.1, Καμπύλη 3). Για περαιτέρω αύξηση του πάχους (8-10 μm), είχαμε πτώση του φωτορεύματος, μιας και λιγότερες οπές φτάνουν στα κατώτερα στρώματά του ημιαγωγού. Ωστόσο, όταν μία στρώση από $\text{TiO}_{2(P25)}$ εναποτέθηκε στην επιφάνεια του υμενίου με τις δύο στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$, παρατηρήσαμε τη βέλτιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος (0.51mA/cm², Σχήμα 5.1, Καμπύλη 4).

Αυτή η βελτιστοποιημένη συμπεριφορά οφείλεται στην καλύτερη μεταφορά των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας, στα κατώτερα στρώματα του ημιαγωγού, εξαιτίας της υψηλότερης αγωγιμότητας του συμπαγούς στρώματος $\text{TiO}_{2(s-g)}$. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και από εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες [5]. Όταν η άνοδος είναι

κατασκευασμένη από ένα μόνο στρώμα συμπαγούς $\text{TiO}_{2(s-g)}$, τότε η διείσδυση του ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένη. Αν η άνοδος είναι κατασκευασμένη από ένα στρώμα $\text{TiO}_{2(p25)}$, το οποίο αποτελείται από μία πιο ανοικτή δομή, τότε η διείσδυση του ηλεκτρολύτη είναι εκτεταμένη. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων όμως σε αυτήν την περίπτωση είναι λιγότερο αποτελεσματική. Ο συνδυασμός των δύο, $\text{TiO}_{2(p25)}$ και $\text{TiO}_{2(s-g)}$, δίνει το βέλτιστο αποτέλεσμα γιατί συνδυάζει την αποτελεσματική διείσδυση του ηλεκτρολύτη με την ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων [10].

Το συμπέρασμα αυτό ενισχύουν και οι σχετικές τιμές του παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF), οι οποίες προκύπτουν από τις μετρήσεις του ρεύματος, συναρτήσει της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων.

Στις μετρήσεις για τον υπολογισμό του FF, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας δύο θαλάμων διαχωρισμένων με Glass Frit (Σχήμα 3.18). Το υπό μελέτη ηλεκτρόδιο είναι το ηλεκτρόδιο της ανόδου, ενώ το Pt/CC είναι το ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών, ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (1M) NaOH παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1M) NaOH.

Ο Πίνακας 5.2 παρουσιάζει τις τιμές του παράγοντα πλήρωσης για κάθε υμένιο που μελετήθηκε.

| TiO₂/Πάχος | FF |
|--|-----------|
| 2 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ /500 nm | 0.53 |
| 4 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ / 800 nm | 0.46 |
| 6 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ /1.2 μm | 0.40 |
| 8 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ /2.0 μm | 0.40 |
| 1 στρώση $\text{TiO}_{2(p25)}$ /5.0 μm | 0.28 |
| 2 στρώσεις $\text{TiO}_{2(s-g)}$ + 1 στρώση $\text{TiO}_{2(p25)}$ /6.0 μm | 0.31 |

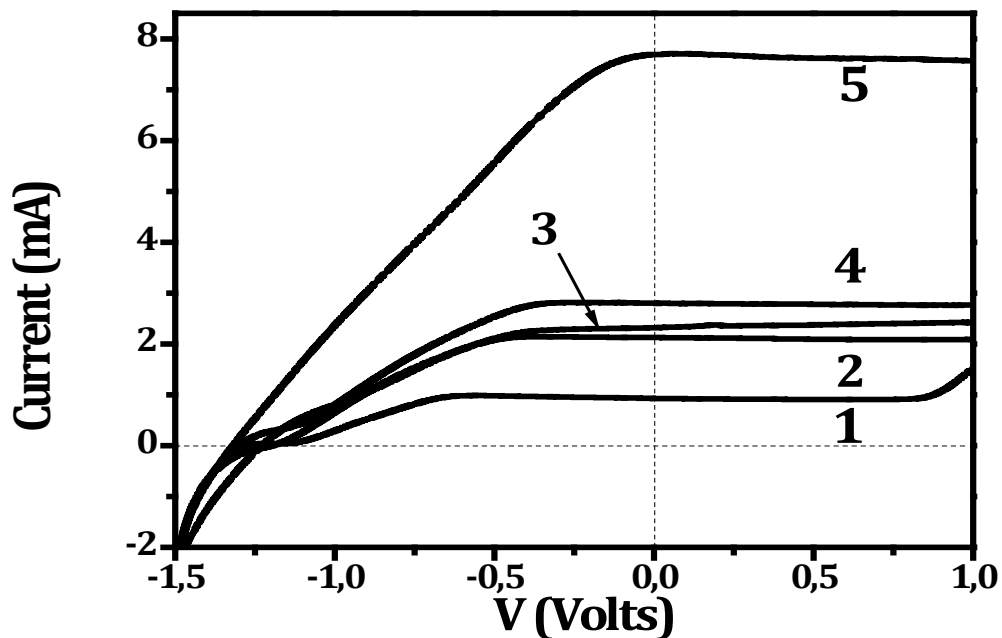
Πίνακας 5.2: Τιμές του παράγοντα πλήρωσης για διαφορετικά είδη υμενίων [10]

Είναι φανερό ότι το συμπαγές στρώμα $\text{TiO}_{2(s-g)}$ αποδίδει μεγαλύτερες τιμές παράγοντα πλήρωσης από το $\text{TiO}_{2(p25)}$ και αυτό οφείλεται στην καλύτερη αγωγιμότητα του.

Το υμένιο $\text{TiO}_{2(s-g)}$ με περισσότερα στρώματα υλικού αποδίδει χαμηλότερο παράγοντα πλήρωσης, γεγονός που υποδηλώνει τη σημασία της αποδοτικότερης μεταφοράς των ηλεκτρονίων προς τα κατώτερα στρώματα του ηλεκτροδίου.

Η εμπορική Degussa P25 αν και έχει τη χαμηλότερη τιμή παράγοντα πλήρωσης, δίνει τις υψηλότερες τιμές ρεύματος.

Από τις μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού (I-V), έχει επίσης παρατηρηθεί ότι όσο μικρότερο είναι το ρεύμα βραχυκυκλώματος, τόσο πιο μεγάλη είναι η απόδοση και κατά συνέπεια ο FF του φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα παρακάτω (Σχήμα 5.3), μεγαλύτερο FF (0.53) έχει το ηλεκτρόδιο που δίνει το μικρότερο ρεύμα και το μικρότερο δυναμικό (Καμπύλη 1). Χαμηλότερη τιμή FF (0.31) παρατηρείται στο ηλεκτρόδιο που δίνει υψηλότερη τιμή ρεύματος και δυναμικού (Καμπύλη 5).



Σχήμα 5.3: Διαγράμματα I-V για ηλεκτρόδια (1) 500nm, (2) 800nm (3) 2.0μm, (4) 1.2μm, (5) 6.0μm

Ένα ακόμη στοιχείο, το οποίο παρατηρείται στο Σχήμα 5.3, είναι η οριακή τιμή του ρεύματος μετά από κάποιο σημείο του επιβαλλόμενου δυναμικού. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη, τόσο η εμφάνιση του οριακού ρεύματος μετακινείται σε θετικότερες τιμές του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό πιθανώς να οφείλεται στην πλήρη κάλυψη των ενεργών κέντρων του εκάστοτε φωτοκαταλύτη [6], είτε στην εμφανιζόμενη αντίσταση που προβάλλουν τα υμένια στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Η αντίσταση αυξάνεται, όσο αυξάνεται το πάχος του υμενίου και για το λόγο αυτό μειώνεται και η απόδοση του συστήματος.

5.2 Μελέτη της επίδρασης του πάχους υμενίων ZnO

Εκτός από τη νανοκρυσταλλική τιτάνια, έχει επίσης μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης και το ZnO, το οποίο όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, έχει παρόμοιο ενεργειακό χάσμα και ζώνες σθένους και αγωγιμότητας με το TiO₂ [11,12].

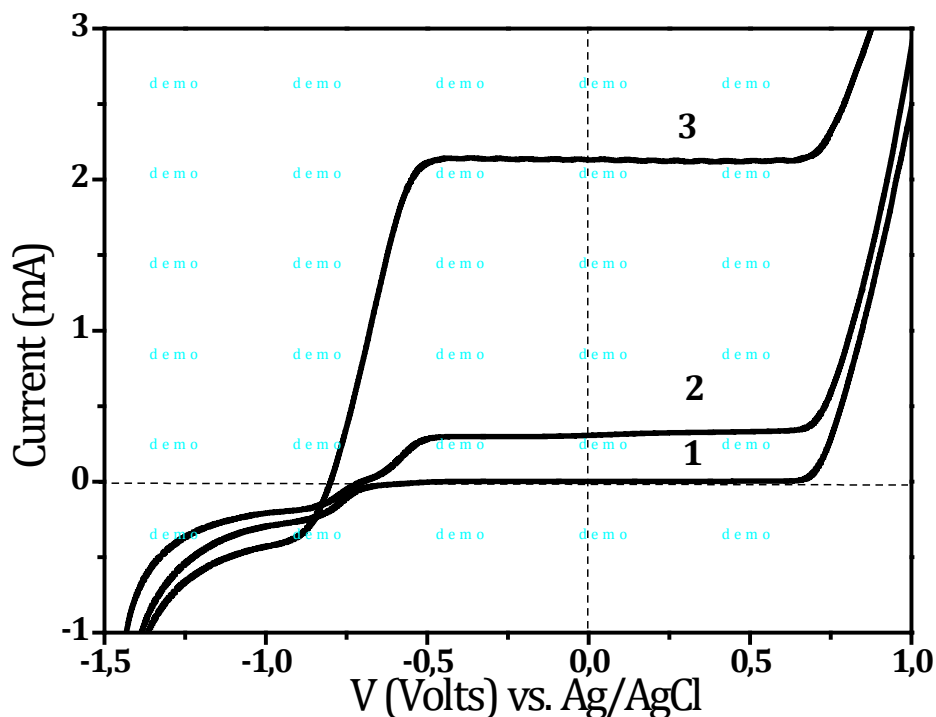
Η ηλεκτροχημική εναπόθεση των υμενίων πραγματοποιήθηκε για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού σε αγώγιμο υπόστρωμα [2,3], σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4 (§4.1.5).

Το πάχος των υμενίων σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1, αυξάνει με την αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού και την παράταση του χρόνου εναπόθεσης. Στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση του πάχους του υμενίου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Αρχικά έγιναν πειράματα με σύστημα τριών ηλεκτροδίων, όπου ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το υπό εξέταση υμένιο ZnO, βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν το CC/Pt και ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag/AgCl. Το ZnO φωτοδιεγείρεται όπως και το TiO₂, με υπεριώδες φως και για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες black light.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι ενός θαλάμου και ο ηλεκτρολύτης στην περίπτωση αυτή περιείχε (0.2M) NaOH, όπου στη συνέχεια προστέθηκε 20% κ.ο. αιθανόλη.

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της γραμμικής σάρωσης δυναμικού-ρεύματος και η συμπεριφορά του σε περιβάλλον σκότους και ακτινοβολίας, για υμένιο πάχους 2.3μm που έχει παρασκευαστεί με ηλεκτροεναπόθεση με τάση -1V.

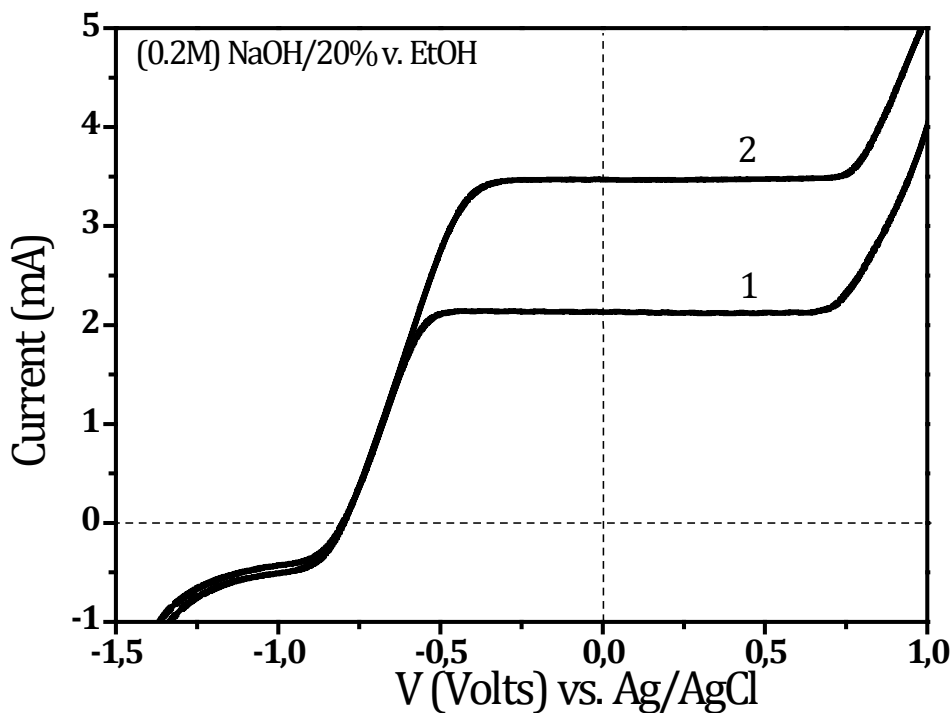


Σχήμα 5.4: Διαγράμματα Δυναμικού-Ρεύματος υμενίου ZnO πάχους 2.3μm (1) στο σκοτάδι, (2) με ακτινοβολήση και (3) με ακτινοβολήση και προσθήκη αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη

Από το διάγραμμα 5.4, παρατηρώντας τη διαφορά στο ρεύμα μεταξύ της Καμπύλης 1 και της Καμπύλης 2, διαπιστώνουμε ότι το ZnO συμπεριφέρεται ως αποδοτικός φωτοκαταλύτης. Στο σύστημα, σε περιβάλλον σκότους, περνάει μηδενικό ρεύμα υποδηλώνοντας ότι το ZnO υπό αυτές τις συνθήκες είναι ανενεργό, δηλαδή δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση, ενώ κατά την ακτινοβολήση παρατηρείται παραγωγή φωτορεύματος και αύξηση του δυναμικού.

Με την προσθήκη στον ηλεκτρολύτη 20% κ.ο. αιθανόλης (Καμπύλη 3), το ρεύμα που παράγεται είναι σχεδόν δεκαπλάσιο, όμως η επίδραση της προσθήκης οργανικών ενώσεων στην παραγωγή ρεύματος είναι κάτι που θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενα κεφάλαια.

Το ίδιο πείραμα έχει διεξαχθεί και με υμένιο πάχους ~4μm, δηλαδή παρασκευασμένο με ηλεκτροεναπόθεση υπό τάση -1.2V και τα συγκριτικά αποτελέσματα παραγωγής ρεύματος με το υμένιο ZnO πάχους 2.3μm, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Διαγράμματα Δυναμικού-Ρεύματος υμενίου ZnO (1) πάχους 2.3 μm και (2) πάχους 4 μm

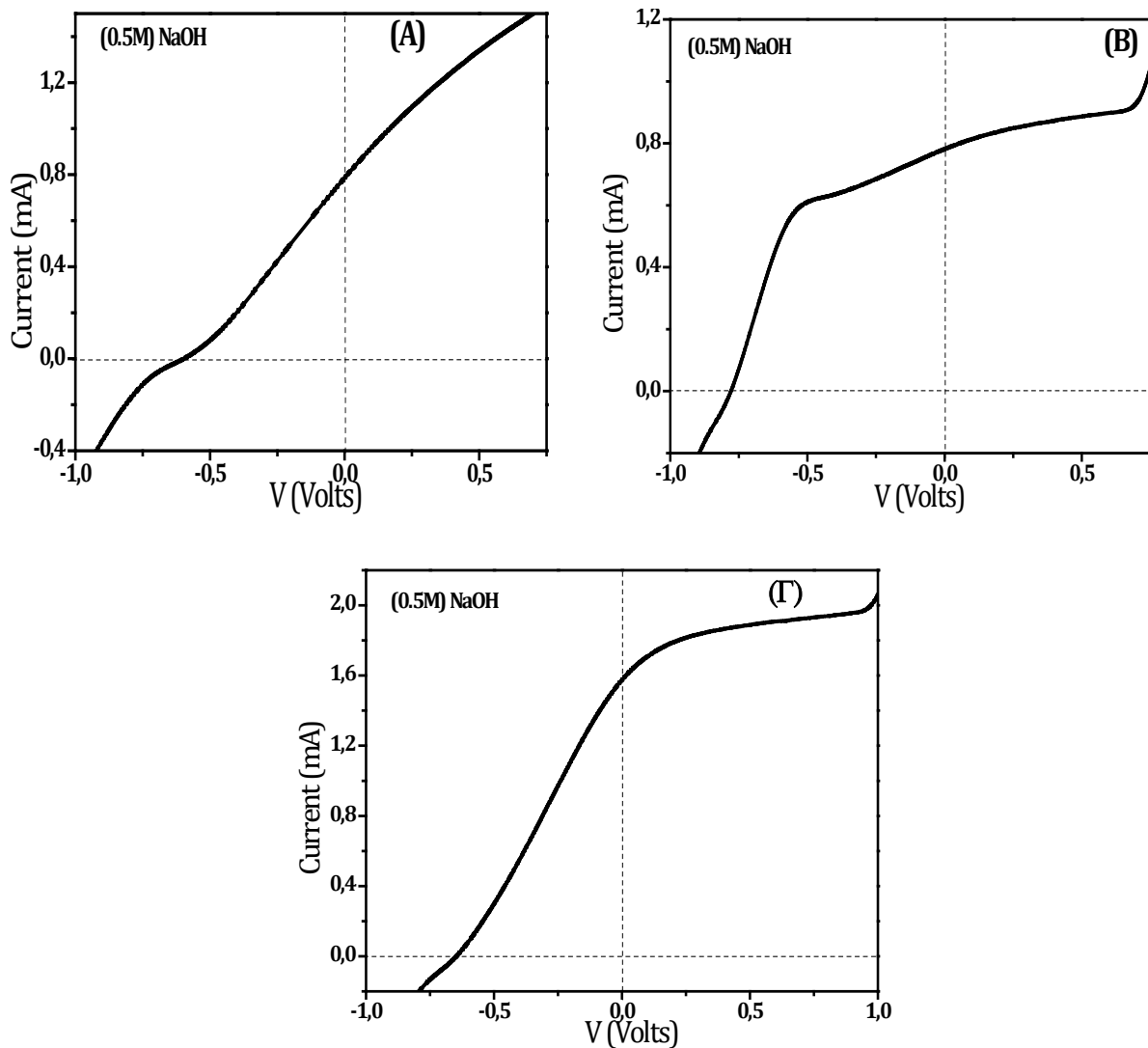
Στο διάγραμμα 5.5 είναι εμφανής η αύξηση του ρεύματος με αύξηση του πάχους του υμενίου, γεγονός που υποδηλώνει την αύξηση των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την μεγαλύτερη απορρόφηση των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη.

Η συμπεριφορά των υμενίων ZnO, μελετήθηκε και σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων, όπου τα υμένια ZnO εναποτέθηκαν στο ηλεκτρόδιο ανόδου, σε φωτοαντιδραστήρα δύο θαλάμων διαχωρισμένων με glass frit.

Ως ηλεκτρόδιο καθόδου για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε το Pt/CC.

Οι ηλεκτρολύτες και στους δύο θαλάμους, ανόδου και καθόδου, περιείχαν (0.5M) NaOH, ενώ κάποιες μετρήσεις έγιναν παρουσία αιθανόλης στην άνοδο.

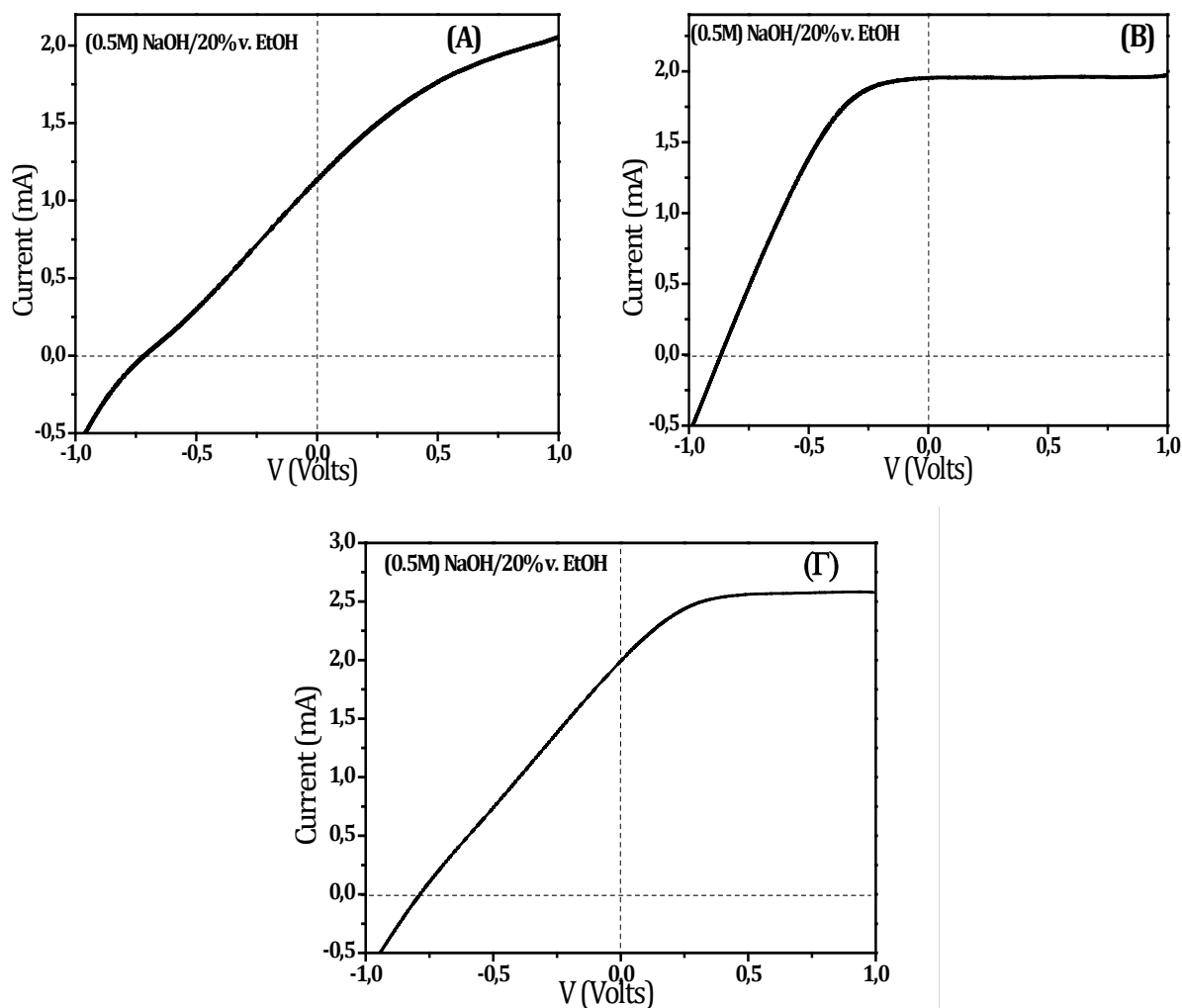
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η παραγωγή ρεύματος ως συνάρτηση της τάσης για υμένια ZnO, πάχους 500nm (επιβολή -0.8V), 2.3 μm (επιβολή -1.0V) και 4 μm (επιβολή -1.2V).



Σχήμα 5.6: Διαγράμματα I-V για υμένια ZnO πάχους (A) 500nm, (B) 2.3μm και (Γ) 4μm σε ηλεκτρολύτη ανόδου (0.5M) NaOH

Αν και η μεγαλύτερη τιμή ρεύματος παρουσιάζεται στην περίπτωση του υμενίου με το μεγαλύτερο πάχος (Καμπύλη (Γ), $I \sim 1.6 \text{ mA}$), το πιο αποδοτικό υμένιο φαίνεται να είναι το υμένιο με πάχος 2.3μm (Καμπύλη (B)). Ο FF της Καμπύλης (B) ισούται με 0.5 ενώ στα διαγράμματα (A) και (Γ) ισούται με 0.22 και 0.24 αντίστοιχα.

Το ίδιο συμβαίνει και με την προσθήκη 20% κ.ο. αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη της ανόδου. Τα διαγράμματα I-V που λαμβάνουμε σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Διαγράμματα I-V για υμένια ZnO πάχους (A) 500nm, (B) 2.3μm και (Γ) 4μm σε ηλεκτρολύτη ανόδου (0.5M) NaOH με προσθήκη 20%κ.ο. Αιθανόλης

Και σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερη τιμή στον παράγοντα πλήρωσης παρουσιάζει το σύστημα με το υμένιο πάχους 2.3μm ($FF \sim 0.41$), ενώ για τα υμένια με πάχος 500nm και 4μm, ο παράγοντας πλήρωσης του συστήματος αντιστοιχεί σε 0.23 και 0.25 αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, το σύστημα με το υμένιο πάχους 4μm, δεν μπορεί να θεωρηθεί μη αποδοτικό καθώς δίνει μεγάλη τιμή ρεύματος στο σημείο βραχυκύκλωσης (όπου δηλαδή $V=0V$), ενώ η ένταση του ρεύματος συνεχίζει να αυξάνει και σε θετικότερα δυναμικά, μέχρι να φτάσει σε πλατό στα 0.4V. Αυτό σημαίνει ότι τα συστήματα (A) και (Γ) έχουν μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις καθώς χρειάζονται εξωτερική πόλωση (external forward bias) για την αγωγή του ρεύματος.

Μία σημαντική παρατήρηση από τη μελέτη των υμενίων ZnO, είναι η μη σταθερότητα και ανθεκτικότητά τους σε πολύ αλκαλικά διαλύματα. Αυτό είναι μειονέκτημα καθ' όσον το αλκαλικό περιβάλλον ευνοεί την φωτοκαταλυτική οξείδωση. Ενώ το σύστημα ήταν αποδοτικό σε μικρής διάρκειας πειράματα, το υμένιο ZnO φαίνεται να αποκολλάται από το

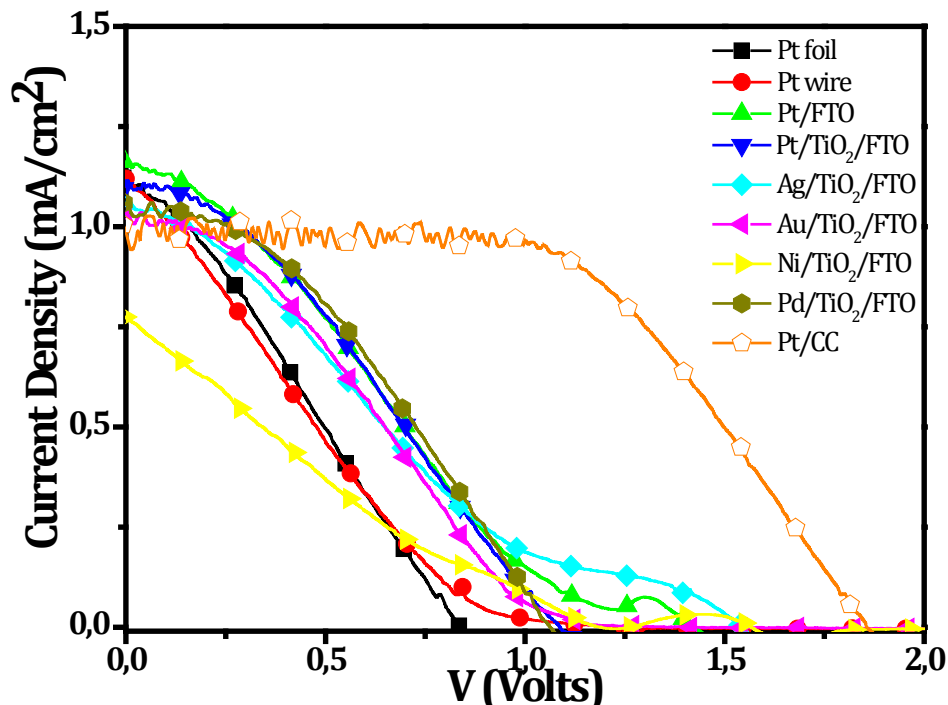
αγώγιμο υπόστρωμα σε πειράματα με μεγαλύτερη διάρκεια. Για το λόγο αυτό, το μεγαλύτερο μέρος των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας εργασίας, έχει διεξαχθεί με υμένια TiO_2 , τα οποία παρουσιάζουν ευστάθεια καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

5.3 Μελέτη της επίδρασης του είδους του ηλεκτροκαταλύτη

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών, είναι το είδος του ηλεκτροκαταλύτη, ο οποίος εναποτίθεται στο ηλεκτρόδιο καθόδου (ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο), στις πειραματικές μας μετρήσεις.

Στην παρούσα εργασία, έχουν δοκιμαστεί διάφοροι τύποι ηλεκτροκαταλύτη και στο Σχήμα 5.8, παρουσιάζεται ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός τους με διαγράμματα J-V σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου, σε όλες τις περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκε υμένιο με Degussa P25 εναποτιθέμενη σε FTO ($3 \times 4 \text{ cm}^2$).

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι δύο θαλάμων διαχωρισμένων με μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων (Nafion). Στο σύστημα επιβάλλεται χημική πόλωση, με τη χρήση ηλεκτρολυτών με μεγάλη διαφορά pH. Στον θάλαμο της ανόδου ο ηλεκτρολύτης περιέχει (1M) NaOH με 20% κ.ο. αιθανόλη, ενώ στον θάλαμο της καθόδου ο ηλεκτρολύτης περιέχει (1M) H_2SO_4 .



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα J-V για διαφορετικά είδη ηλεκτροκαταλυτών

Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι οι θετικές τιμές του δυναμικού οφείλονται σε μία απλή αναστροφή του διαγράμματος και σε κάποια μεταβολή της τάσης του συστήματος.

Αναλυτικότερα από τις μετρήσεις αυτές, προκύπτουν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), του παράγοντα πλήρωσης (FF) και της απόδοσης (n%) για την κάθε περίπτωση και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

| <i>Είδος Καθόδου</i> | <i>J_{sc} (mA/cm²)</i> | <i>V_{oc} (Volts)</i> | <i>FF</i> | <i>n %</i> |
|--|--|------------------------------------|-----------|------------|
| <i>Ηλεκτρόδια Pt</i> | | | | |
| <i>Σύρμα Pt</i> | 1.13 | 1.16 | 0.19 | 7.7 |
| <i>Φύλλο Pt</i> | 1.12 | 0.84 | 0.28 | 8.2 |
| <i>Pt/Φύλλο Pt</i> | 1.10 | 1.06 | 0.34 | 12.4 |
| <i>Pt/FTO</i> | 1.15 | 1.43 | 0.24 | 12.3 |
| <i>Νανοσωματίδια μετάλλων εναποτιθέμενα σε ηλεκτρόδια TiO₂/FTO</i> | | | | |
| <i>Pt/TiO₂/FTO</i> | 1.11 | 1.08 | 0.33 | 12.4 |
| <i>Pd/TiO₂/FTO</i> | 1.05 | 1.06 | 0.37 | 12.9 |
| <i>Au/TiO₂/FTO</i> | 1.03 | 1.33 | 0.26 | 11.1 |
| <i>Ag/TiO₂/FTO</i> | 1.06 | 1.53 | 0.21 | 10.6 |
| <i>Ni/TiO₂/FTO</i> | 0.77 | 1.19 | 0.20 | 5.7 |
| <i>Pt/Carbon Cloth</i> | | | | |
| <i>Pt/Carbon Cloth</i> | 1.01 | 1.86 | 0.55 | 32.3 |

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά φωτοηλεκτροχημικού συστήματος με διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων καθόδου

Μια προσεκτική μελέτη του Πίνακα 5.3 μας οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης είναι πρακτικά πολύ κοντά η μία στην άλλη και δεν εξαρτάται ουσιαστικά από το είδος της καθόδου, εκτός από την περίπτωση του ηλεκτροδίου Ni/TiO₂/FTO. Αυτό το είδος της καθόδου έδωσε πολύ χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη περίπτωση που μελετήθηκε.

Οι κοντινές τιμές της πυκνότητας ρεύματος πιθανώς να οφείλονται στην σταθερή γεωμετρία του κελιού, του μεγέθους της μεμβράνης Nafion, της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων και στην ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών που καθορίζει τα ανώτατα όρια στη ροή του ρεύματος [13]. Η σημαντική μείωση του ρεύματος στην περίπτωση του Ni/TiO₂/FTO, οφείλεται στην περιορισμένη ικανότητα του Ni να λειτουργήσει ως αποδοτικός καταλύτης στις αναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην κάθοδο.

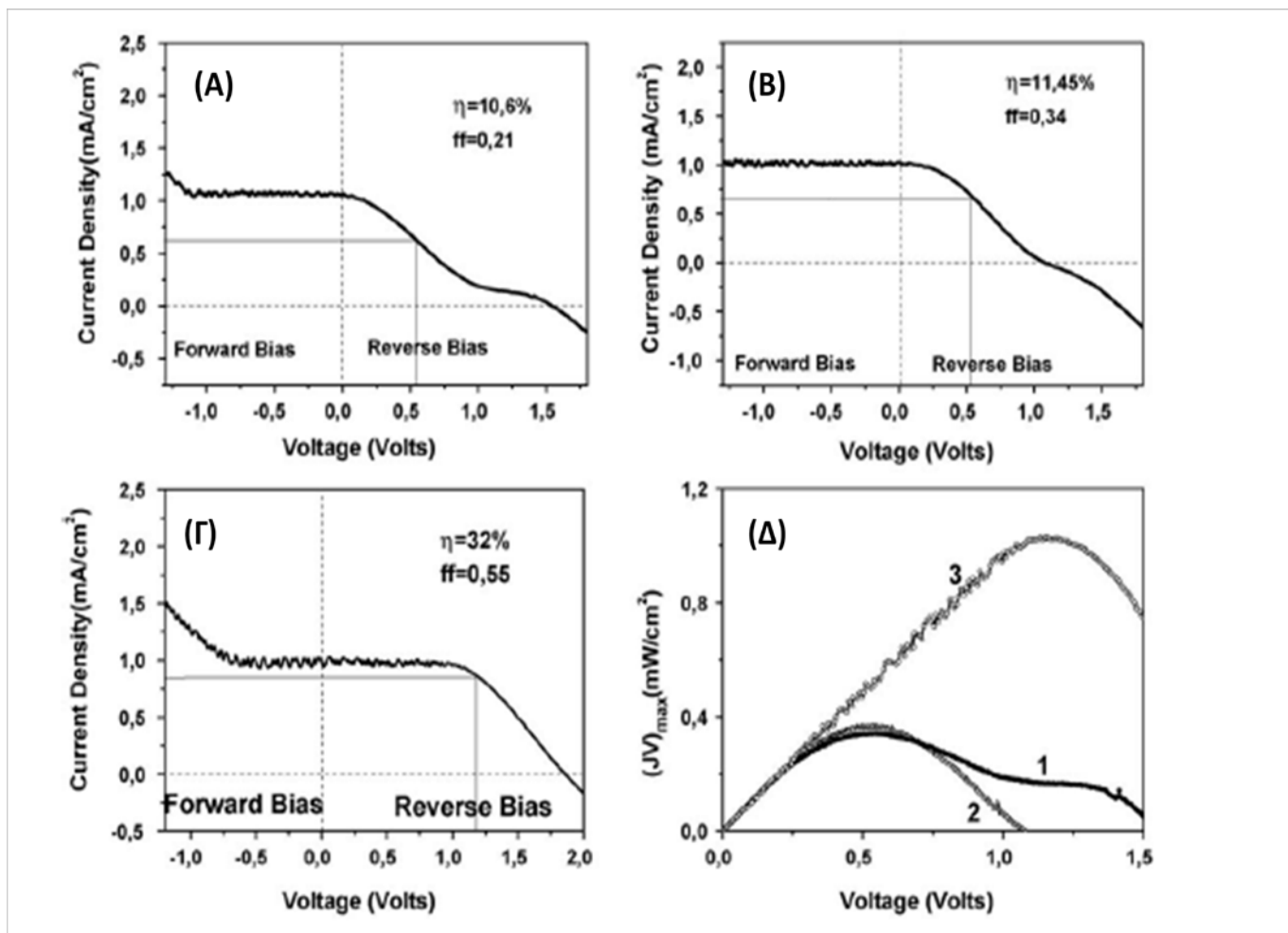
Αντίθετα, αυτό που παρατηρείται από τις μετρήσεις μας είναι η μεταβολή στις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, μεταξύ των διαφορετικών τύπων καθόδου. Οι τιμές της τάσης είναι σχετικά μεγάλες και αυτό οφείλεται στην παρουσία χημικής πόλωσης, πέραν

της εσωτερικής διαφοράς δυναμικού που υφίσταται μεταξύ του ηλεκτροδίου της ανόδου και του ηλεκτροδίου της καθόδου. Πράγματι, η διαφορά δυναμικού που οφείλεται στο διαφορετικό pH του ηλεκτρολύτη μεταξύ των δύο θαλάμων, σύμφωνα με την εξίσωση $|\Delta V = 0.059\Delta pH|$, αναμένεται να αυξηθεί κατά $|732mV|$ την τιμή του V_{oc} . Η μεγαλύτερη τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος παρατηρήθηκε στην περίπτωση του Pt/CC.

Μία σαφέστερη εικόνα για την απόδοση του κάθε είδους ηλεκτροδίου καθόδου, δίνεται από την τιμή του παράγοντα πλήρωσης. Ένα φύλλο Pt το οποίο έχει πρώτα εμβαπτιστεί σε διάλυμα $Na_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ και έχει προσροφήσει νανοσωματίδια Pt (Pt/Φύλλο Pt), αποδίδει μεγαλύτερο FF από ένα απλό φύλλο Pt. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων λευκοχρύσου, οδηγεί σε αύξηση της ενεργού επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Ακόμη υψηλότερες τιμές FF παρατηρούνται στις περιπτώσεις ηλεκτροδίων που παρασκευάστηκαν με την εναπόθεση ευγενών μετάλλων σε υπόστρωμα TiO_2/FTO . Μεγαλύτερες τιμές δίνουν το Pd και Pt, συγκριτικά με το Ni, το Au και το Ag. Τα ηλεκτρόδια TiO_2/FTO με την εναπόθεση μετάλλων μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν (§4.2.1) και σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας, να αντικαταστήσουν τα ηλεκτρόδια Pt, τα οποία έχουν μεγαλύτερο κόστος. Ο ρόλος του υποστρώματος της νανοκρυσταλλικής τιτάνιας, είναι για την καλύτερη προσρόφηση και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων των μετάλλων. Έτσι απουσία TiO_2 , όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.3, ο FF είναι αρκετά μικρότερος.

Την μεγαλύτερη τιμή FF δίνει το ηλεκτρόδιο Pt/CC, που είναι και το πλέον αποδοτικό (32.3%) και για το λόγο αυτό είναι και το ηλεκτρόδιο που έχει χρησιμοποιηθεί στις πλείστες πειραματικές μας μετρήσεις.

Για την καλύτερη κατανόηση όμως του ρόλου του FF για ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό σύστημα, στο Σχήμα 5.9, παρουσιάζονται J-V διαγράμματα για τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις της τιμής του FF. Μίας χαμηλής, μίας μέσης και μίας μέγιστης τιμής FF. Οι κάθετες γραμμές στα διαγράμματα υποδεικνύουν τις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης (I_{sc}) (διακεκομμένες γραμμές) και την τιμή της ισχύος του συστήματος (συνεχόμενες γραμμές). Κάθε διάγραμμα δίνει την τιμή της πυκνότητας ρεύματος κατά την εφαρμογή πόλωσης, αντίστροφης (reverse bias) ή προς την ίδια κατεύθυνση (forward bias) με της λειτουργίας του κελιού.



Σχήμα 5.9: Διαγράμματα JV για διαφορετικά ηλεκτρόδια καθόδου (A) Ag/TiO₂/FTO, (B) Pt/Φύλλο Pt, (Γ) Pt/CC και (Δ) Διάγραμμα JV vs. V που αντιστοιχεί στις τιμές των (A)-Καμπύλη 1, (B)-Καμπύλη 2 και (Γ)-Καμπύλη 3 [13]

Αυτό που παρατηρούμε είναι, ότι όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από το γράφημα σε θετικές τιμές J-V, στην περιοχή που εφαρμόζεται η αντίστροφη πόλωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του FF. Επίσης, ο FF αυξάνει, όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος φτάνει σε πλατό σε μεγαλύτερη περιοχή με την αντίστροφη πόλωση, γεγονός που σημαίνει ότι ένα σύστημα με υψηλό FF, έχει μεγαλύτερη ικανότητα να διατηρεί την τιμή του ρεύματος, με την εφαρμογή αντίστροφης πόλωσης.

Στο Σχήμα 5.9, το ηλεκτρόδιο που έχει τη μέγιστη τιμή FF είναι το Pt/CC (Διάγραμμα (Γ)), ενώ την χαμηλότερη, το ηλεκτρόδιο Ag/TiO₂/FTO (Διάγραμμα (A)). Το Διάγραμμα (Δ), παρουσιάζει τη μεταβολή του JV συναρτήσεως του δυναμικού, για τα ηλεκτρόδια Ag/TiO₂/FTO (A), Pt/Φύλλο Pt (B) και Pt/CC (Γ).

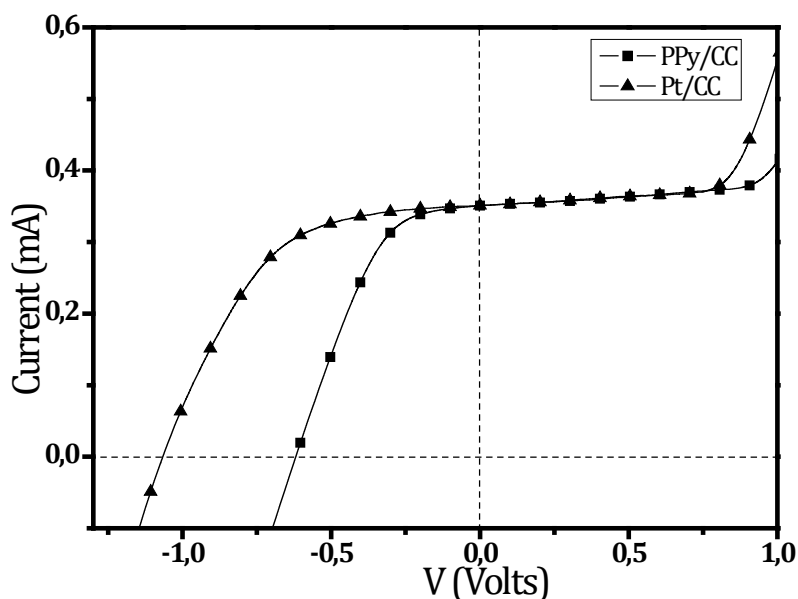
Εκτός από τη χρήση μετάλλων στα ηλεκτρόδια καθόδου, έχουν γίνει πειραματικές μετρήσεις με ηλεκτρόδια παρασκευασμένα με αγώγιμα πολυμερή, όπως το πολυπυρρόλιο

(PPy) [14], σύμφωνα με τη διαδικασία παρασκευής που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4 (§4.2.3).

Το αγώγιμο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του PPy/C ήταν κυρίως Carbon Cloth, καθώς σε γυάλινο αγώγιμο υπόστρωμα η προσκόλληση δεν ήταν ανθεκτική, με αποτέλεσμα σε αλκαλικά διαλύματα το υμένιο να αποκολλάται.

Παρά το γεγονός ότι η αγωγιμότητα του PPy είναι αρκετά υψηλή, αυτή βελτιώνεται περαιτέρω, όπως και η ενεργότητα του πολυμερούς, όταν γίνει μίξη του με υψηλής αγωγιμότητας υλικά, όπως τον άνθρακα [15]. Ως εκ τούτου το PPy, εναποτίθεται στο Carbon Cloth που φέρει άνθρακα (Υδροφοβο Στρώμα, § 4.2.2), όπως και το ηλεκτρόδιο Pt/CC.

Μελετώντας τη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου καθόδου PPy/CC, συγκριτικά με το ηλεκτρόδιο Pt/CC, σε ένα σύστημα δύο ηλεκτροδίων παρατηρούμε μικρές διαφορές όσον αφορά την παραγωγή του ρεύματος. Αυτό που αλλάζει είναι η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}), που όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.10, στην περίπτωση του ηλεκτροδίου Pt/CC είναι μεγαλύτερο.



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα I-V για ηλεκτρόδια καθόδου (■) PPy/CC και (▲) Pt/CC

Στις μετρήσεις αυτές ο φωτοαντιδραστήρας είναι δύο θαλάμων διαχωρισμένων με Glass Frit και το ηλεκτρόδιο ανόδου το $TiO_2(P25)/FTO$. Οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου, περιείχαν (0.2M) Na_2SO_4 και η επιλογή αυτή έχει προκύψει από ηλεκτροχημικούς χαρακτηρισμούς του ηλεκτροδίου PPy/CC, σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, για διαφορετικά είδη ηλεκτρολυτών. Σε αυτό το είδος ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο PPy/CC,

παρουσίαζε μεγαλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με ηλεκτρολύτες υψηλότερου pH, όπως το NaOH.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- Από τις μετρήσεις επίδρασης του πάχους του φωτοκαταλύτη, ο συνδυασμός του συμπαγούς στρώματος $\text{TiO}_{2(\text{s-g})}$ με το στρώμα του $\text{TiO}_{2(\text{P25})}$ (πάχος υμενίου $\sim 6\mu\text{m}$), δίνει το υψηλότερο ρεύμα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η P25 παρέχει μία πιο ανοικτή δομή, η οποία επιτρέπει την καλύτερη διείσδυση του ηλεκτρολύτη, την ίδια στιγμή που επιτρέπει και την εναπόθεση παχύτερου στρώματος TiO_2 με ευκολότερη διαδικασία. Οι υποκείμενες στρώσεις του συμπαγούς $\text{TiO}_{2(\text{s-g})}$ διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο. Ο συνδυασμός των δύο υλικών φαίνεται να είναι αποδοτικότερος για τη χρήση του στη φωτοηλεκτροκατάλυση.
- Τα υμένια ZnO , αν και ικανοί ημιαγωγοί για φωτοκατάλυση, δεν είναι αρκετά ανθεκτικά για τη χρήση τους σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα.
- Η απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος, μπορεί να βελτιωθεί με τη βελτιστοποίηση του ηλεκτροδίου της καθόδου. Καλύτερα αποτελέσματα πήραμε με τη χρήση του Pt/CC, ως ηλεκτρόδιο καθόδου, ενώ αρκετά αποδοτικά απεδείχθησαν και τα ηλεκτρόδια νανοκρυσταλλικής τιτάνιας με εναποτιθέμενα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων.
- Το PPy μπορεί να είναι εξίσου αποδοτικός ηλεκτροκαταλύτης με το Pt, όταν το περιβάλλον του συστήματος δεν είναι ισχυρά αλκαλικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Simond O., Schaller V., Comninellis C., *Electrochimica Acta*, 42 (1997)2009
- [2] Gan X., Li X., Gao X., He X., Zhuge F., Deposition potential dependence of ZnO–Eosin Y hybrid thin films prepared by electrochemical deposition and their photoelectrochemical properties, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 920–925
- [3] Goux A., Pauporte T., Yoshida T., and Lincot D., Mechanistic Study of the Electrodeposition of Nanoporous Self-Assembled ZnO/Eosin Y Hybrid Thin Films: Effect of Eosin Concentration, *Langmuir* 2006, 22, 10545-10553
- [4] Sodergren S. et al. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552
- [5] Antoniadou M., Stathatos E., Boukos N., Stefanopoulos A., Kallitsis J., Krebs F.C., Lianos P., *Nanotechnology* 20 (2009), Art. No. 495201.
- [6] Σεφερλής Α., Μελέτη και ανάπτυξη φωτοευαίσθητων ηλεκτροδίων για τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009
- [7] Butterfield I.M., Christensen P.A., Hamnett A., Shaw K. E., Walker G. M., Walker S. A., Howarth C. R., *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 385

- [8] A. Schafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 829.
- [9] M. L. Hitchman, F. Tian, *J. Electroan. Chem.* 538 (2002) 165
- [10] Antoniadou M., Lianos P., Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 307–313
- [11] Lianos P., Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 575–590
- [12] Pauporte T., Yoshida T., Goux A., Lincot D., One-step electrodeposition of ZnO/eosin Y hybrid films from a hydrogen peroxide oxygen precursor, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 534 (2002) 55-64
- [13] Antoniadou M., Lianos P., Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell, *Catalysis Today* 144 (2009) 166–171
- [14] Yuan Y., Zhou S., Zhuang L., Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3490–3493
- [15] Wu G., Li L., Li J.H., Li B.Q., Polyaniline-carbon composite films as supports of Pt and PtRu particles for methanol electrooxidation, *Carbon* 43 (2005) 2579–2587
- [16] Φλιππίδης Ν., Φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση ρύπων σε υδατικά διαλύματα, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 2008
- [17] K. Hanjalic et al., *Sustainable Energy Technologies: Options and Prospects*, Chapter 6, Springer, 2008.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟ(ΗΛΕΚΤΡΟ)ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ

Ο μηχανισμός αδρανοποίησης διάφορων ρύπων με τη χρήση οξειδωτικών μεθόδων είναι μια πολύπλοκη διεργασία, πολλών σταδίων, η οποία εξαρτάται από παράγοντες, όπως το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση των ρύπων και την ύπαρξη άλλων ανόργανων-οργανικών συστατικών.

Οι τεχνολογίες φωτοαποικοδόμησης, βασίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και σημαντικό πλεονέκτημά τους, είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών απόβλητα που περιέχουν οργανικούς ρύπους. Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετήσουμε την επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη και του είδους των αποικοδομούμενων ουσιών, στην απόδοση της φωτοηλεκτροκαταλυτικής κυψελίδας.

6.1. Επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη

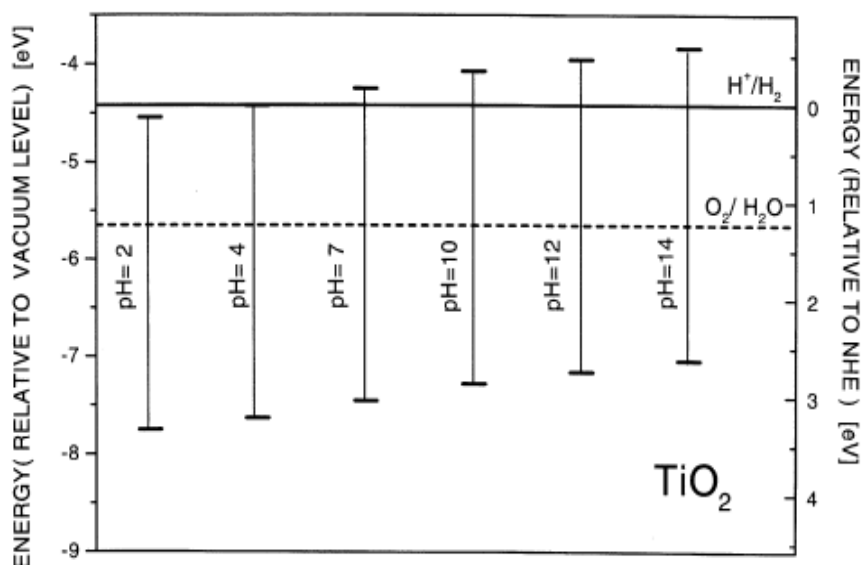
Το χρησιμοποιούμενο, κατά την φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση, pH επηρεάζει γενικότερα τη συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεργασίας [1].

Οι Bahnemann et al. [2], έχουν αναφέρει, τις σημαντικές επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στη φωτοκαταλυτική δράση, οι ιδιότητες των επιφανειών οξειδίων των μετάλλων.

Το μέγεθος των σωματιδίων, το φορτίο της επιφάνειας, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του TiO_2 , επηρεάζονται έντονα από την τιμή του pH [3].

Τα οξείδια σε γενικές γραμμές αντιδρούν με τα ιόντα H^+ και OH^- του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται, με αποτέλεσμα τα άκρα των ζωνών τους να μετατοπίζονται κατά 0.059V ανά μονάδα αλλαγής του pH του διαλύματος [16].

Για παράδειγμα, οι μεταβολές στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του TiO_2 , με την μεταβολή του pH του ηλεκτρολύτη, απεικονίζονται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Μεταβολή των άκρων του ενεργειακού χάσματος του TiO₂ συναρτήσει του pH [5]

Μεταβολές του pH επηρεάζουν την επιφανειακή φόρτιση του TiO₂ και κατά συνέπεια την προσρόφηση των αντιδρώντων. Το επιφανειακό φορτίο του TiO₂ επηρεάζεται από το ισοηλεκτρικό του σημείο (pzc), το οποίο στην περίπτωση της Degussa P25, είναι σε pH 6.5 [4]. Έτσι η επιφάνεια του TiO₂, είναι αρνητικά φορτισμένη σε όξινο περιβάλλον (pH<6.5) ενώ η θετική φόρτισή της, αναμένεται σε αλκαλικό περιβάλλον[15].

Όπως έχουμε δει αναλυτικά και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, όταν ο φωτοκαταλύτης απορροφά φωτόνια, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Ένα μέρος των δημιουργούμενων ζευγών φορτίου επανασυνδέονται χάνοντας τη φωτεινή ενέργεια σε θερμότητα.



Πολλά ηλεκτρόνια άγονται, λόγω τις διαφοράς δυναμικού, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές αντιδρούν με το H₂O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH⁻, στην επιφάνεια του ημιαγωγού, σύμφωνα με τις εξισώσεις:



Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να δημιουργηθούν από τις αντιδράσεις μεταξύ ιόντων υδροξυλίου και θετικά φορτισμένων οπών, οι οποίες θεωρούνται ως ο κυριότερος παράγων οξείδωσης σε περιβάλλον με χαμηλό pH, δηλαδή απουσία υδροξυλίων. Φυσικά,

οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται ως ο κυριότερος παράγων οξειδωσης σε περιβάλλον με ουδέτερο ή υψηλό pH [6,7].

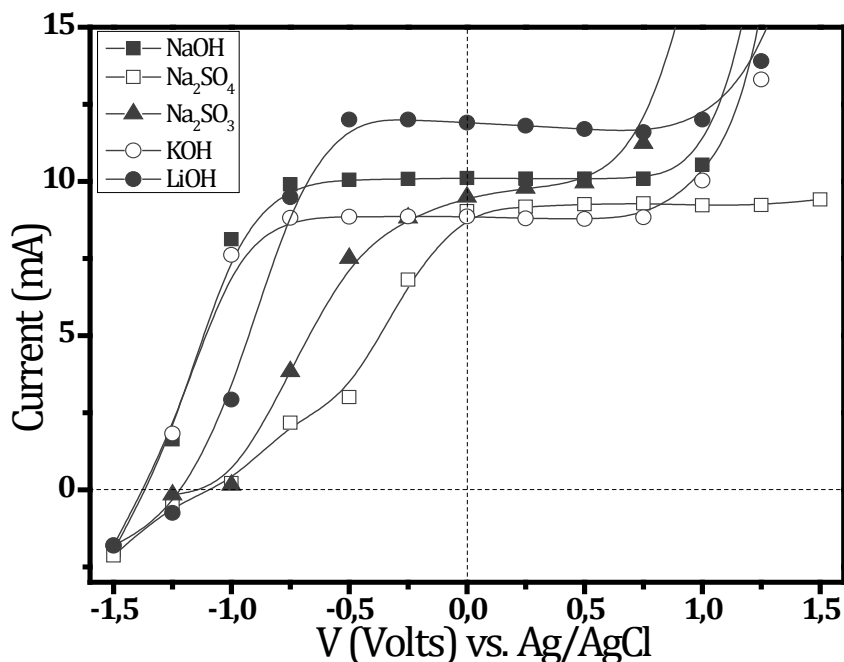
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, αυξάνει η συγκέντρωση των ροφημένων, αρνητικά φορτισμένων υδροξυλομάδων, με συνέπεια την αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [8-13].

Στις πειραματικές μετρήσεις που διεξήχθησαν για την μελέτη επίδρασης του pH στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροκαταλυτικής κυψελίδας, διατηρούσαμε σταθερούς όλους τους υπόλοιπους παράγοντες της κυψελίδας (ηλεκτρόδιο ανόδου, ηλεκτρόδιο καθόδου, είδος ακτινοβολίας κ.λπ) και μεταβάλλαμε μόνο το pH των ηλεκτρολυτών.

Έχουν εξεταστεί διάφορα διαλύματα αλάτων, όπως NaOH, KOH, LiOH, Na₂SO₄ και Na₂SO₃ σε διάφορες συγκεντρώσεις, ως ηλεκτρολύτες (ανόδου), ενώ για την επίτευξη χημικής πόλωσης (όπου χρειαζόταν), ως ηλεκτρολύτες καθόδου εξετάστηκαν διαφορετικά είδη και συγκεντρώσεις οξέων (H₂SO₄, HNO₃, HCl).

Στο Σχήμα 6.2, παρουσιάζονται μετρήσεις που έχουν γίνει με σύστημα τριών ηλεκτροδίων, σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε TiO₂(P25)/FTO, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα απλό φύλλο Pt και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag/AgCl.

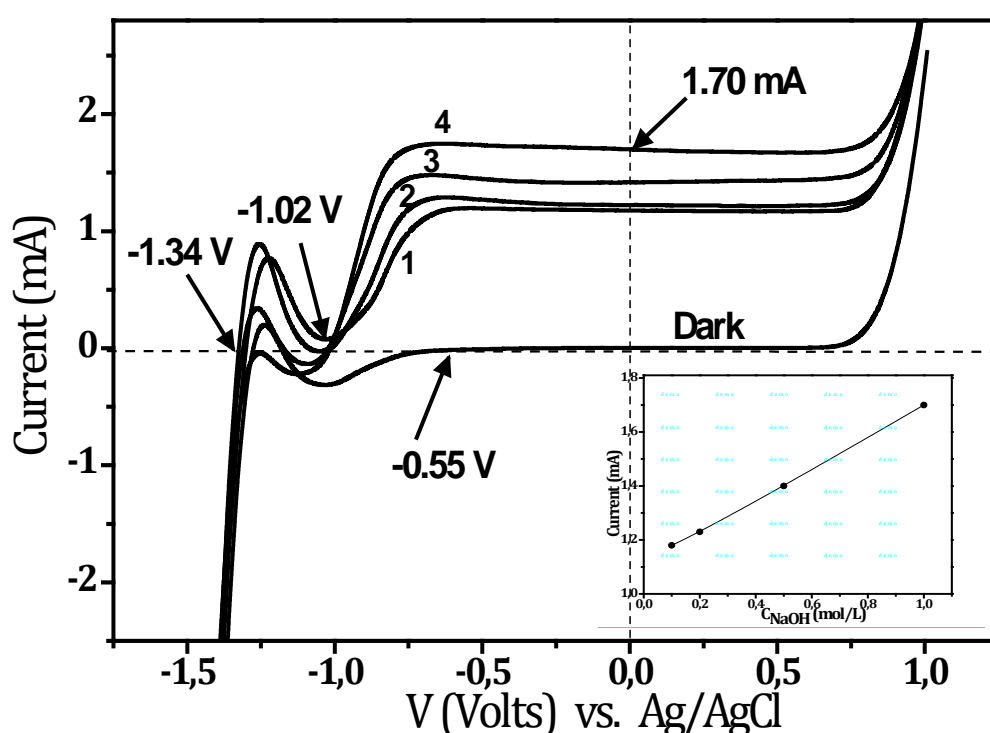
Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης και με ακτινοβολία με Black Light.



Σχήμα 6.2: Μετρήσεις I-V vs. Ag/AgCl για ηλεκτρολύτες (■) (1M) NaOH, (□) (1M) Na₂SO₄, (▲) (1M) Na₂SO₃, (○) (1M) KOH, (●) (1M) LiOH, παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης

Σε ουδέτερα pH, η παραγωγή ρεύματος και η τάση του συστήματος, είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές σε βασικό περιβάλλον, εξαιτίας της ευκολίας του TiO_2 να σχηματίζει δεσμούς με τις ρίζες OH^\bullet . Υψηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται στο σύστημα με το LiOH και το NaOH , εξαιτίας όμως της τοξικότητας του Li , στο μεγαλύτερο μέρος των πειραματικών μας μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το NaOH .

Έχουν επίσης διεξαχθεί πειράματα για την επιλογή της καλύτερης συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη NaOH (Σχήμα 6.3), χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις (0.1M), (0.2M), (0.5M) και (1.0M).



Σχήμα 6.3: Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του NaOH (1) (0.1M) NaOH pH=12.24, (2) (0.2M) NaOH pH=12.44, (3) (0.5M) NaOH pH=12.58 και (4) (1.0M) NaOH pH=12.8. (Ένθετο: Μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη)

Στο Σχήμα 6.3, με αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια αύξηση του pH, παρατηρούμε αύξηση της έντασης του ρεύματος, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίου όπως επίσης και την μετακίνηση του δυναμικού προς αρνητικότερες τιμές. Βεβαίως, η αύξηση του ρεύματος οφείλεται όχι μόνο στην αύξηση του pH αλλά και στην αύξηση της αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ιόντων στο διάλυμα.

Σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων, στο οποίο παρέχεται χημική πόλωση με τη χρήση ηλεκτρολυτών με μεγάλο ΔpH , έχουν εξεταστεί διαφορετικές συνθέσεις ηλεκτρολυτών ανόδου και καθόδου.

Οι δύο θάλαμοι ανόδου και καθόδου, χωρίζονται στις μετρήσεις αυτές, με μεμβράνη Nafion, και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι $TiO_{2(P25)}/FTO$ ως ηλεκτρόδιο ανόδου και φύλλο Pt ως ηλεκτρόδιο καθόδου.

Ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει τα πιο χαρακτηριστικά αποτελέσματα ρεύματος-δυναμικού.

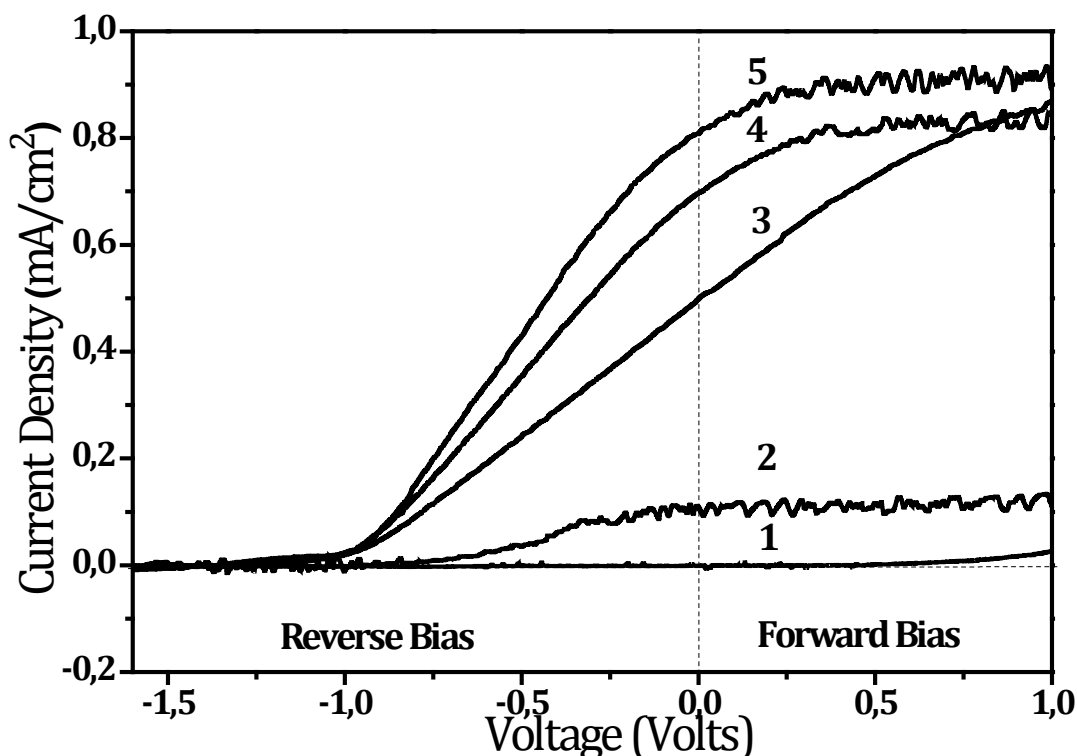
| Ηλεκτρολύτης Ανόδου | Ηλεκτρολύτης Καθόδου | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (Volts) |
|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| (0.1M) NaOH | (0.1M) H ₂ SO ₄ | 0.06 | 1.01 |
| (0.5M) NaOH | (0.1M) H ₂ SO ₄ | 0.08 | 1.20 |
| (0.5M) NaOH | (0.5M) H ₂ SO ₄ | 0.10 | 1.34 |
| (1.0M) NaOH | (0.5M) H ₂ SO ₄ | 0.10 | 1.39 |
| (1.0M) NaOH | (1.0M) H ₂ SO ₄ | 0.11 | 1.40 |
| (0.5M) NaOH/20%v.EtOH | (0.1M) H ₂ SO ₄ | 0.52 | 1.35 |
| (1.0M) NaOH/20%v.EtOH | (0.5M) H ₂ SO ₄ | 0.81 | 1.45 |
| (1.0M) NaOH/20%v.EtOH | (1M) H ₂ SO ₄ | 0.89 | 1.56 |
| (1M) NaOH/20%v.EtOH | (1M) HNO ₃ | 0.76 | 1.44 |
| (1.0M) NaOH/20%v.EtOH | (1M) HCl | 0.74 | 1.34 |
| (1.0M) NaOH/20%v.EtOH | (1M) H ₃ PO ₄ | 0.66 | 1.30 |

Πίνακας 6.1: Τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος και δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε συστήματα με χημική πόλωση, για διαφορετικά είδη ηλεκτρολυτών

Οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης και τάσης ανοικτού κυκλώματος, παρατηρούνται με το συνδυασμό υψηλής συγκέντρωσης NaOH και H₂SO₄, και αυτό είναι αναμενόμενο εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων υδροξυλίου που προσφέρει ο ηλεκτρολύτης ανόδου, αλλά και της μεγάλης διαφοράς ΔpH που υπάρχει μεταξύ των δύο θαλάμων.

Σε συνθήκες σκότους, το μετρούμενο ρεύμα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μηδενικό. Επίσης χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη, δηλαδή με τη χρήση καθαρού νερού στους θαλάμους ανόδου και καθόδου, το μετρούμενο ρεύμα ήταν σχεδόν μηδενικό, τόσο σε συνθήκες σκότους, όσο και υπό ακτινοβολία. Αυτό αποδεικνύει και την αναγκαιότητα της παρουσίας ιόντων ώστε να επιτυγχάνεται σημαντική ιοντική αγωγιμότητα.

Στο Σχήμα 6.4, παρουσιάζονται διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσεως του δυναμικού για διαφορετικές συνθέσεις ηλεκτρολυτών ανόδου και καθόδου.



Σχήμα 6.4: Διαγράμματα J-V για διαφορετικούς ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου. (1) Dark Current, (2) (1.0M) NaOH (No EtOH) vs. (1.0M) H₂SO₄, (3) (0.5M) NaOH/20%v. EtOH vs. 0.1M H₂SO₄, (4) (1.0M) NaOH/20%v. EtOH vs. (0.5M) H₂SO₄, (5) (1.0M) NaOH/20%v. EtOH vs. (1.0M) H₂SO₄

Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με την αύξηση της διαφοράς ΔpH μεταξύ των δύο θαλάμων, όπως επίσης και με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα.

6.2 Μελέτη της επίδρασης των φωτοαποικοδομούμενων ουσιών

Οι φωτοαποικοδομούμενες ουσίες σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία, δρουν ως «θυσιαστήριες» ενώσεις για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, ενώ παράλληλα η κατανάλωση όσων εξ' αυτών θεωρούνται άχρηστα υπολείμματα ή ρύποι, προσφέρει περιβαλλοντικό όφελος.

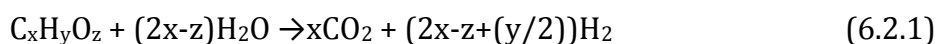
Τέτοιες ενώσεις, οργανικές ή ανόργανες, μπορεί να είναι συστατικά αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ή προϊόντα επεξεργασίας της βιομάζας.

Η οξείδωση μιας οργανικής ουσίας, απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου, τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη (ή/και της μεμβράνης αγωγής ιόντων). Εκεί τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), ή νερό (υπό αερόβιες συνθήκες). Το τελικό αποτέλεσμα είναι η

φωτοκαταλυτική οξείδωση (αποικοδόμηση) οργανικών χημικών ουσιών, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου (υπό αναερόβιες συνθήκες).

Όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη παράγραφο, σε περιβάλλον σκότους, το ρεύμα που διέρχεται από τη διεπιφάνεια TiO_2 /ηλεκτρολύτη, είναι πρακτικά μηδέν. Αντιθέτως, κατά την ακτινοβολήση, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτονίων, παράγονται ηλεκτρόνια και οπές, ο διαχωρισμός των οποίων επιτυγχάνεται, χάρις στη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου [5,14].

Τα περισσότερα οργανικά απόβλητα είναι πλούσια σε υδρογόνο και η φωτοηλεκτροχημική τους αποικοδόμηση, θεωρητικά, οδηγεί στην παρασκευή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα συμφώνως προς τη γενικευμένη αντίδραση αναμόρφωσης [20]:



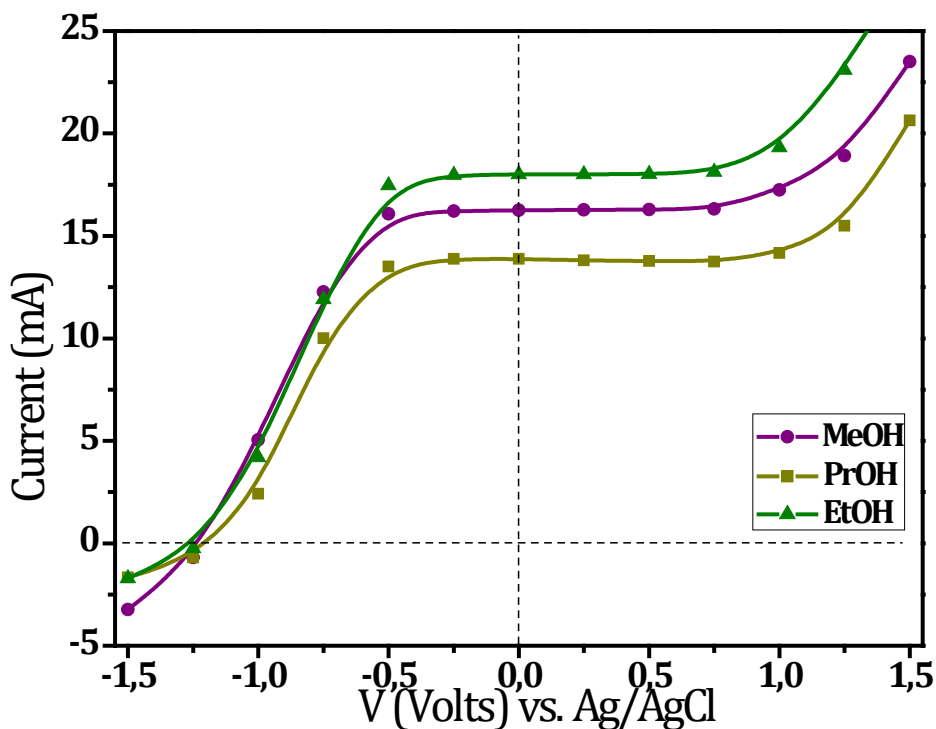
Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης του είδους και της συγκέντρωσης διάφορων οργανικών-ανόργανων ρύπων στην φωτοηλεκτροκαταλυτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και μοριακού υδρογόνου.

6.2.1. Επίδραση της προσθήκης αλκοολών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Για την έκλυση μοριακού υδρογόνου, είναι απαραίτητη η παραγωγή ιόντων υδρογόνου, μέσω της αντίδρασης οξείδωσης. Μία ομάδα ενώσεων που απελευθερώνουν ιόντα υδρογόνου δίνοντας μεγάλες ιοντικές αγωγιμότητες και κατά συνέπεια μεγάλη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου, είναι οι αλκοόλες.

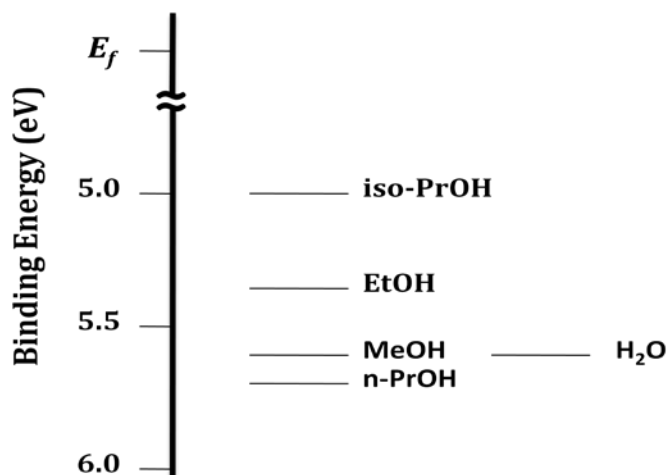
Με την προσθήκη μιας αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, οι φωτοπαραγόμενες οπές την οξειδώνουν, είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω των ιόντων υδροξυλίου. Πράγματι, τα ιόντα υδροξυλίου παγιδεύουν τις οπές και δίνουν δραστικές ρίζες υδροξυλίου με ισχυρή οξειδωτική δράση.

Για τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αλκοόλης έχουν γίνει μετρήσεις σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου, χρησιμοποιώντας σύστημα τριών ηλεκτροδίων, με προσθήκη 20% κ.ο., αιθανόλης (EtOH), μεθανόλης (MeOH) και ισο-προπανόλης (PrOH), σε ηλεκτρολύτη που περιείχε (1.0M) NaOH. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αυτά ήταν: $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ /FTO ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5: Διαγράμματα μελέτης της επίδρασης του είδους της αλκοόλης σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων

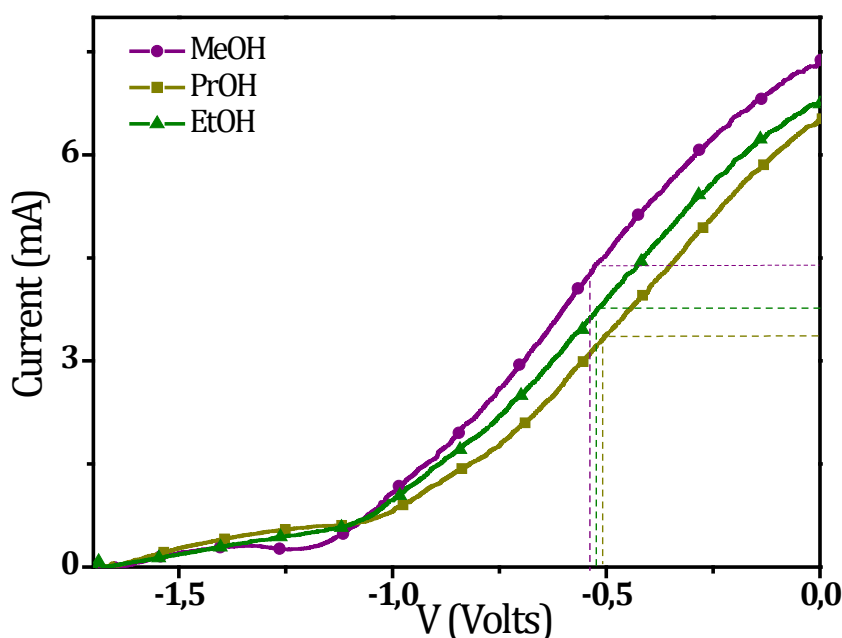
Μεγαλύτερες τιμές ρεύματος και δυναμικού παίρνουμε με την προσθήκη της αιθανόλης. Σύμφωνα με τους Kawai et al. [36] η διαφορετική συμπεριφορά του κάθε συστήματος οφείλεται στις τιμές των ενεργειακών δυναμικών οξείδωσης της κάθε ουσίας και στο μέγεθος του μορίου της κάθε αλκοόλης. Η αντίδραση των αλκοολών με τις φωτοπαραγόμενες οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ευνοείται στην περίπτωση της αιθανόλης της οποίας το ενεργειακό επίπεδο βρίσκεται αρκετά υψηλότερα σε σχέση με αυτό του νερού [36,37].



Σχήμα 6.6: Ενεργειακές θέσεις διάφορων αλκοολών και νερού [36,38]

Στην περίπτωση των μετρήσεων σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων για τον υπολογισμό του παράγοντα πλήρωσης και της απόδοσης του κελιού με τη χρήση διάφορων αλκοολών, τα καλύτερα αποτελέσματα τα πήραμε στην περίπτωση της μεθανόλης ακολουθούμενη από την αιθανόλη και την ισο-προπανόλη. Η σειρά αυτή δραστηριότητας αποδεικνύει το σημαντικό ρόλο που παίζει το μέγεθος του κάθε μορίου αλκοόλης και το κατά πόσον είναι ευκολότερο να εισέλθει στο νανοπορώδες του ημιαγωγού και να καλύψει με τη ρόφηση του, περισσότερες ενεργές θέσεις του καταλύτη. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7.

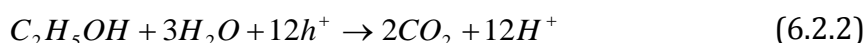
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν δύο θαλάμων, χωρισμένων με μεμβράνη Nafion και τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, ήταν $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ και σύρμα Pt, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.7: Μετρήσεις I-V σε σύστημα 2 ηλεκτροδίων με την προσθήκη αλκοολών στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1.0M) NaOH. Ο ηλεκτρολύτης καθόδου περιέχει (1.0M) H_2SO_4

Αιθανόλη

Στην περίπτωση που, η προς οξείδωση αλκοόλη, είναι η αιθανόλη, η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου είναι:



Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα, εξαρτάται από την παρουσία των ιόντων υδροξυλίου, τα οποία αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου παράγοντας νερό, σύμφωνα με την αντίδραση:



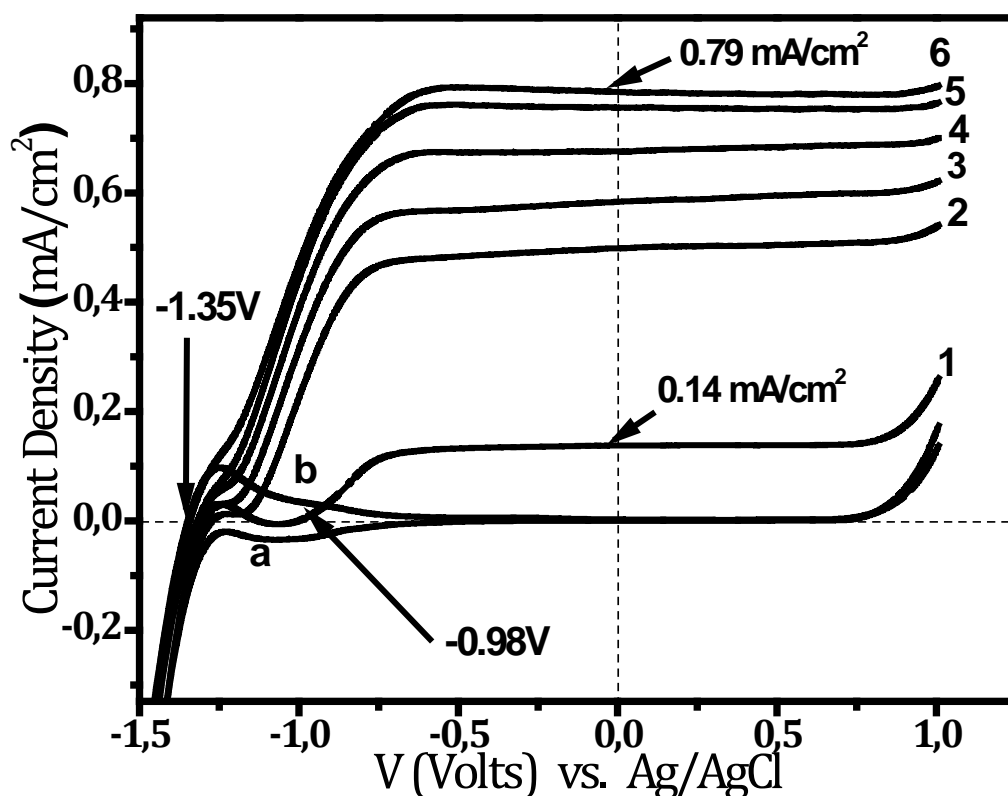
Ο συνδυασμός των εξισώσεων (6.2.2) και (6.2.3), οδηγεί, όταν ισχύει βασικό περιβάλλον, στην εξίσωση (6.2.4)



Παρακάτω παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό σύστημα ενός θαλάμου και τριών ηλεκτροδίων.

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας στις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιείται $TiO_2(P25)$, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο το Pt/CC και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag/AgCl.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία βασικού ηλεκτρολύτη (NaOH (0.2M)), αφού όπως έχουμε δει το TiO_2 λειτουργεί αποδοτικότερα ως φωτοκαταλύτης σε αλκαλικό περιβάλλον, εξαιτίας της παρουσίας των ιόντων υδροξυλίου που λειτουργούν ως παγίδες οπών και αποτρέπουν την επανασύνδεσή τους με τα παραγόμενα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 6.8: Διαγράμματα J-V vs. Ag/AgCl, όπου οι καμπύλες 1-6 αντιστοιχούν σε (1) 0.0, (2) 0.1, (3) 1.0, (4) 5.0, (5) 10.0 και (6) 20.0 % κ.ο συγκέντρωση Αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες (a) και (b) αντιστοιχούν σε μετρήσεις στο σκοτάδι (a) απουσία αιθανόλης και (b) παρουσία 20%κ.ο. αιθανόλης.

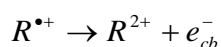
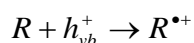
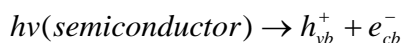
Στο Σχήμα 6.8, παρατηρούμε ότι το ρεύμα σε συνθήκες σκότους είναι πρακτικά ίσο με μηδέν. Το ρεύμα κορεσμού χωρίς την παρουσία κάποιας οργανικής ένωσης, είναι

0.14mA/cm², ενώ παρατηρούμε ότι με την προσθήκη μόνο μίας μικρής συγκέντρωσης αιθανόλης (0.1% κ.ο. δηλαδή 0.014M) στον ηλεκτρολύτη, το ρεύμα αυξάνεται σχεδόν στο τριπλάσιο. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αιθανόλης αυξάνει την τιμή της πυκνότητας ρεύματος με μικρότερο όμως ρυθμό. Το φαινόμενο αυτό, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αποικοδόμηση μικρής ποσότητας αιθανόλης από το TiO₂ είναι αποδοτική αλλά όταν αυτή η ποσότητα αυξάνει ενώ η ποσότητα του φωτοκαταλύτη παραμένει σταθερή, το σύστημα φτάνει σε κορεσμό.

Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, παρουσία αιθανόλης, οφείλεται στην επιτυχημένη δέσμευση των οπών όπως φαίνεται και από την Εξ.6.2.4. Δηλαδή, ένα μόριο αιθανόλης μπορεί να παγιδεύσει 12 οπές. Φυσικά όσο περισσότεροι είναι οι φορείς φορτίου, που ταυτόχρονα απαιτούνται για να γίνει μία αντίδραση, τόσο πιο δύσκολο είναι πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η αντίδραση 6.2.4, στην πραγματικότητα υλοποιείται σε διάφορα στάδια, με μία ή δύο οπές να συμμετέχουν στο κάθε ένα [21-23]. Αυτά τα στάδια ευνοούνται εξαιτίας της μικρής μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) σε κάθε βήμα. Για παράδειγμα, στο πρώτο στάδιο της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της αιθανόλης ($C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$), η ΔG ισούται με 40.8KJ/mol [21], ενώ η αντίστοιχη τιμή της οξειδωσης του νερού ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$) ισούται με 237.14KJ/mol. Έτσι η φωτοκαταλυτική οξειδωση της αιθανόλης είναι πολύ πιο αποδοτική από την οξειδωση του νερού.

Το γεγονός αυτό, της αύξησης του ρεύματος με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, μπορεί ακόμα να αποδοθεί στο «φαινόμενο διπλασιασμού/πολλαπλασιασμού» του ρεύματος (“Current Doubling/Multiplication” effect).

Το φαινόμενο διπλασιασμού του ρεύματος οφείλεται στο γεγονός, ότι παρόλο που η φωτοκαταλυτική οξειδωση μιας οργανικής ένωσης, R, ξεκινά με την αντίδραση μιας οπής ή ρίζας υδροξυλίου, δηλαδή αντιστοιχεί σε ένα φωτοηλεκτρόνιο, το ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωσης εισάγει και δεύτερο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, οδηγώντας σε 200% κβαντική απόδοση [17].



Όντως στο Σχήμα 6.8, παρουσιάζεται πολλαπλασιασμός του ρεύματος παρουσία αιθανόλης. Το φαινόμενο του διπλασιασμού μπορεί να ενσωματώνεται στις πιο πάνω τιμές του ρεύματος, όμως αυτό που βεβαιώνεται είναι η μεγάλη ικανότητα της

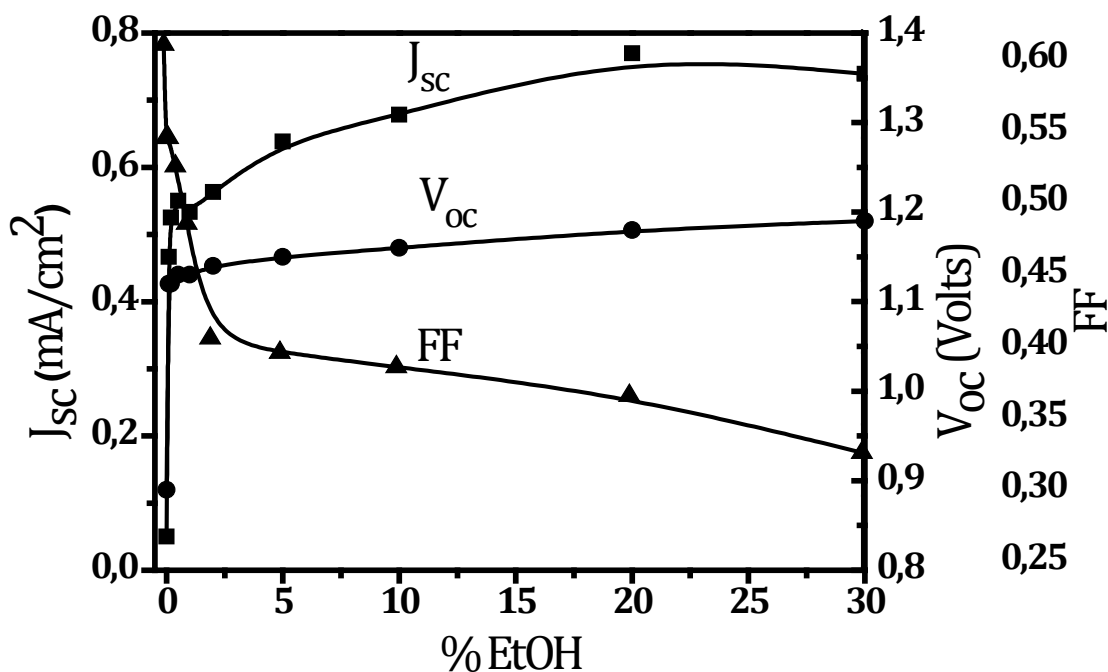
αιθανόλης να δρα ως θυσιαστήρια ένωση και να οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.

Ακόμη ένα σημαντικό στοιχείο που παρατηρούμε στο Σχήμα 6.8, είναι η μετατόπιση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος προς αρνητικότερες τιμές με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Αν και η ακριβής διαφορά δυναμικού στο διάγραμμα δεν είναι εντελώς εμφανής, εξαιτίας της ανοδικής κορυφής που εμφανίζεται κοντά στο -1.3V , μια διαφορά περίπου 0.3V με την προσθήκη αιθανόλης στο διάλυμα αποδεικνύει την υψηλή δραστηριότητά της.

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα και σε αντιδραστήρα δύο θαλάμων με δύο ηλεκτρόδια.

Στις μετρήσεις αυτές οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου, περιείχαν $(1.0\text{M}) \text{NaOH}$ και χωρίζονταν με glass frit. Η προσθήκη της αιθανόλης έγινε σταδιακά στο θάλαμο της ανόδου, ο οποίος περιείχε ως ηλεκτρόδιο ανόδου, το $\text{TiO}_2(\text{P}25)$. Ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιήσαμε το Pt/CC .

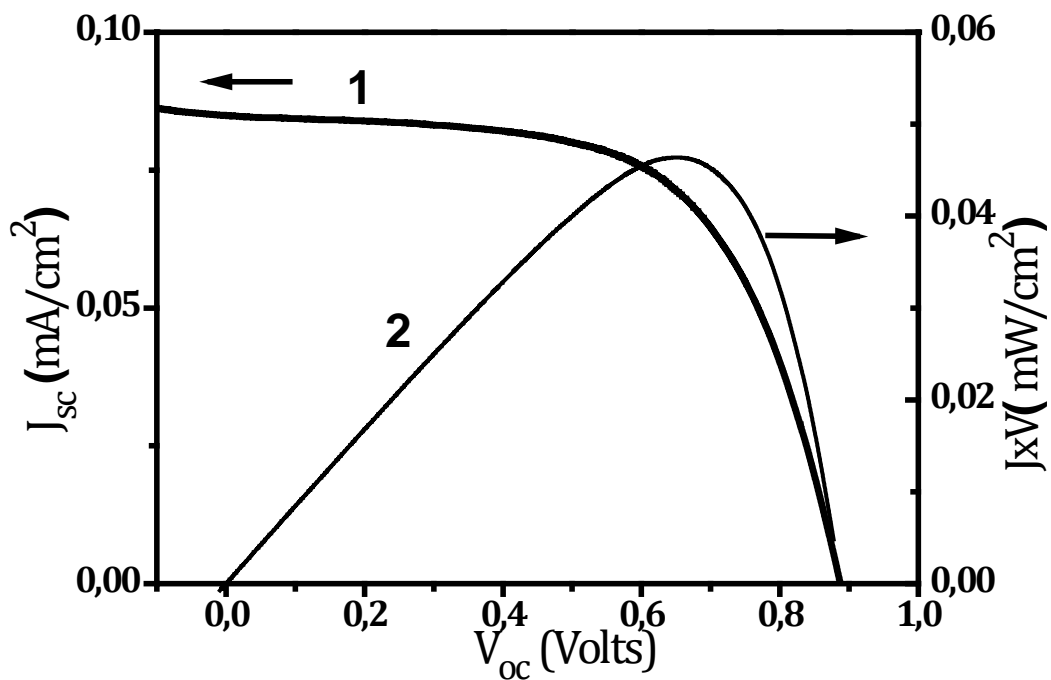
Τα αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης, συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9.



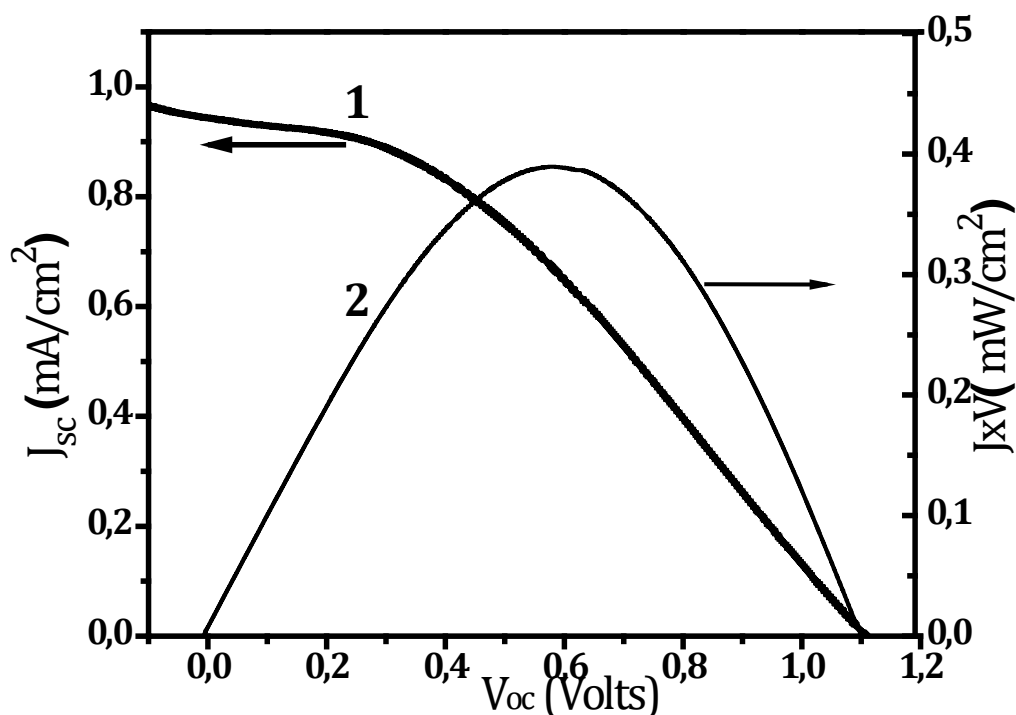
Σχήμα 6.9: Μεταβολή στην πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και στον παράγοντα πλήρωσης (FF) συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης

Στο Σχήμα 6.9, ενώ παρατηρείται απότομη αύξηση, τόσο της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης όσο και του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με την προσθήκη μικρής συγκέντρωσης αιθανόλης, αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η μείωση του παράγοντα πλήρωσης. Προφανώς με την τόσο μεγάλη ροή ρεύματος το κελί δεν μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικά και αυτό μας οδηγεί σε μελέτη της γεωμετρίας του αντιδραστήρα που θα παρουσιαστεί παρακάτω, για την αύξηση του παράγοντα πλήρωσης [29].

Ένας πιο αναλυτικός ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός του πιο πάνω συστήματος, δύο ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.10 και 6.11, για απουσία και παρουσία 20% αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1M NaOH), αντίστοιχα.



Σχήμα 6.10: Καμπύλες (1) Πυκνότητας Ρεύματος (J_{sc}) και (2) Πυκνότητας Ισχύος (J_{xV}), συναρτήσεσι του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε σύστημα δύο θαλάμων, με ηλεκτρολύτες (1.0M) NaOH, απουσία αιθανόλης



Σχήμα 6.11: Καμπύλες (1) Πυκνότητας Ρεύματος (J_{sc}) και (2) Πυκνότητας Ισχύος (J_{xV}), συναρτήσεως του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε σύστημα δύο θαλάμων, με ηλεκτρολύτες (1.0M) NaOH, παρουσία 20%κ.ο αιθανόλης

Η λειτουργία ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα των ηλεκτρονίων να κινηθούν από την άνοδο στην κάθοδο. Το δυναμικό της καθόδου σε όξινο περιβάλλον και απουσία οξυγόνου ισοδυναμεί με το δυναμικό του ηλεκτροδίου H^+/H_2 , το οποίο είναι περίπου μηδέν. Όπως έχουμε αναφέρει και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, η ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 βρίσκεται περίπου σε $-0.2V$. Επομένως, η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο, είναι πολύ μικρή για τη δημιουργία σημαντικού ρεύματος. Έτσι στην περίπτωση αυτή το παραγόμενο ρεύμα είναι πρακτικά ίσο με μηδέν. Παρουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρόδιο οξυγόνου (H_2O/O_2) [18], το δυναμικό του οποίου, θεωρητικά πρέπει να βρίσκεται σε δυναμικό ίσο με $+1.23V$, ενώ στην πράξη παρουσιάζεται σε $\sim +0.8V$. Η πτώση αυτή οφείλεται σε διάφορες μη-προσδιορισθείσες απώλειες αλλά και στα δύο οξειδοαναγωγικά επίπεδα: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O (+1.23V)$ και $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 (+0.682V)$ [24]. Έτσι, παρουσία οξυγόνου, υπάρχει αρκετή κινητήρια δύναμη για τα ηλεκτρόνια και παρατηρείται σημαντική παραγωγή ρεύματος. Στο Σχήμα 6.10 όπου παρουσιάζονται μετρήσεις ρεύματος - δυναμικού, απουσία «καυσίμου», το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έχει μετρηθεί $0.88V$ και βρίσκεται στο αναμενόμενο πεδίο τιμών. Η πυκνότητα ρεύματος προκύπτει από διαίρεση του ρεύματος

με το εμβαδόν της ενεργού επιφάνειας του TiO_2 , που είναι 12cm^2 . Το σύστημα αυτό έχει ένα καλό παράγοντα πλήρωσης (FF) ίσο με **0.61**.

Ο FF υπολογίστηκε με τη σχέση: $FF=(JV)_{\max}/J_{sc}\cdot V_{oc}$, όπου οι τιμές των J_{sc} και V_{oc} ισοδυναμούν, με $0.085\text{mA}/\text{cm}^2$ και 0.88V , αντίστοιχα. Ο όρος $(JV)_{\max}$, είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος (ένταση ισχύος), που παρουσιάζεται από την καμπύλη 2 και ισούται με $0.046\text{mW}/\text{cm}^2$.

Η αποτελεσματικότητα του συστήματος μπορεί να εκτιμηθεί από την εξωτερική κβαντική απόδοση, η οποία υπολογίζεται από τη σχέση απόδοσης μετατροπής φωτονίων

σε ρεύμα IPCE που εκφράζεται σε ποσοστό % [19]: $IPCE\% = \frac{1240 \times J_{sc} (\text{mA} / \text{cm}^2)}{\lambda (\text{nm}) \times P (\text{mW} / \text{cm}^2)} \times 100$,

όπου P, είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα δεδομένο μήκος κύματος λ . Έτσι, για ένταση ακτινοβολίας $3.2\text{mW}/\text{cm}^2$ (διέγερση με 4 λαμπτήρες Black Light) που εκπέμπει σε μήκος κύματος 363nm , η απόδοση IPCE υπολογίζεται ίση με 8.3%.

Παρουσία αιθανόλης (Σχήμα 6.11), τα δεδομένα παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές. Σύμφωνα και με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8, σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, μόνο μια μικρή ποσότητα αιθανόλης είναι αρκετή για να αυξηθούν τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό του συστήματος.

Στο Σχήμα 6.11, το σύστημα περιέχει στον ηλεκτρολύτη της ανόδου 20%κ.ο. αιθανόλη.

Η IPCE απόδοση σε αυτή την περίπτωση, που η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται στα $0.94\text{mA}/\text{cm}^2$, υπολογίζεται ίση με 92%. Είναι δηλαδή, κατά δέκα και πλέον φορές, μεγαλύτερη από την περίπτωση των μετρήσεων απουσία αιθανόλης και αυτό οφείλεται στον δεκαπλασιασμό της πυκνότητας του ρεύματος.

Η μεγάλη αύξηση του ρεύματος και η αποτελεσματική μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρόνια, οφείλεται στην αποτελεσματική δέσμευση των οπών από την αλκοόλη. Με την παγίδευση των οπών, ελευθερώνονται περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία μεταβάλλουν προς τα επάνω το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού και κάνουν το δυναμικό του πιο ηλεκτροαρνητικό. Έτσι αυξάνεται και η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, όπως και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος [25].

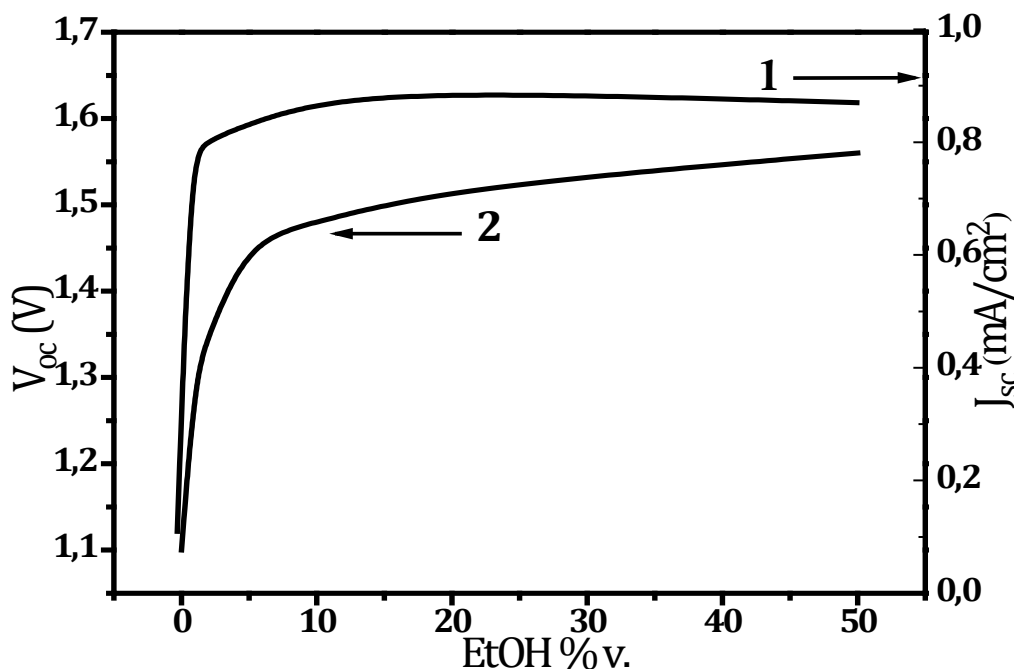
Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, παρουσία αιθανόλης είναι περίπου 1.2V , δηλαδή κατά 0.3V μεγαλύτερη από την τιμή του απουσία αιθανόλης. Αυτό είναι αναμενόμενο, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.8.

Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνουμε επιβάλλοντας χημική πόλωση στο σύστημα, σε αντιδραστήρα δύο θαλάμων, χωριζόμενων με μεμβράνη Nafion.

Η επίδραση της αιθανόλης, σε αυτό το σύστημα, όπου η άνοδος περιέχει (1.0M) NaOH και η κάθοδος (1.0M) H₂SO₄, παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2 και στο Σχήμα 6.12.

| Συγκέντρωση % EtOH | V _{oc} (Volts) | J _{sc} (mA/cm ²) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 1.10 | 0.12 |
| 1 | 1.30 | 0.78 |
| 2 | 1.35 | 0.82 |
| 5 | 1.46 | 0.84 |
| 10 | 1.48 | 0.88 |
| 20 | 1.52 | 0.91 |
| 50 | 1.56 | 0.88 |

Πίνακας 6.2: Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης (EtOH) στις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης



Σχήμα 6.12: Τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, συναρτήσει της % συγκέντρωσης EtOH στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1.0M) NaOH

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Μεγάλες μεταβολές παρουσιάζονται με την προσθήκη μικρής ποσότητας αιθανόλης, ενώ μικρότερες είναι οι μεταβολές για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι μικρές ποσότητες διασπώνται αποδοτικότερα, παρουσία TiO₂, ενώ οι μεγαλύτερες χρειάζονται περισσότερο ενεργά κέντρα για να μπορούν να διασπαστούν με τον ίδιο ρυθμό, κάτι που

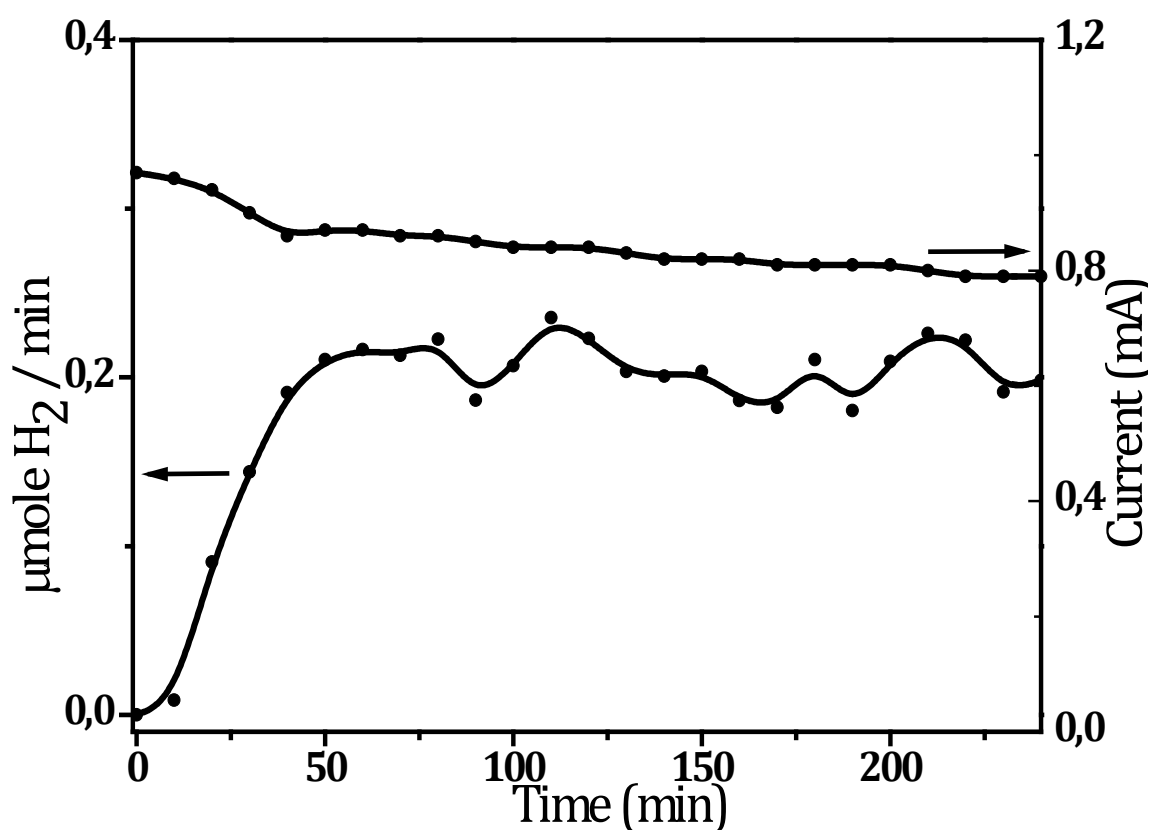
στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν υφίσταται αφού η ποσότητα του φωτοκαταλύτη παραμένει ίδια.

6.2.2 Επίδραση της προσθήκης αλκοολών στην παραγωγή υδρογόνου

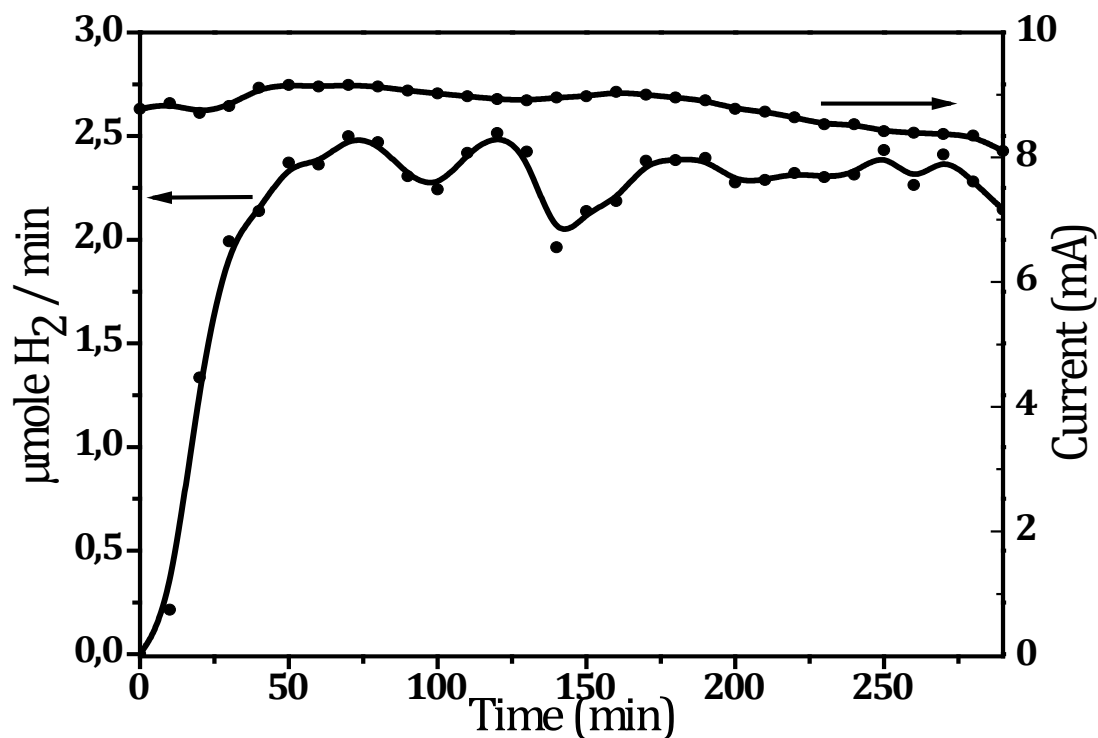
Σημαντικό κομμάτι της παρούσας εργασίας, είναι η παραγωγή μοριακού υδρογόνου, παρουσία «θυσιαστήριων» ενώσεων.

Η διαφορά στη λειτουργία της κυψελίδας υπό συνθήκες παραγωγής υδρογόνου από τη λειτουργία της ως στοιχείο καυσίμου, είναι οι αναερόβιες συνθήκες που επικρατούν στην πρώτη περίπτωση. Για να είναι εφικτή η μέτρηση μοριακού υδρογόνου, η κυψελίδα αρχικά αποξυγονώνεται, ενώ και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ρέει φέρον αέριο Ar με το οποίο γίνεται και η σύγκριση των τιμών της θερμικής αγωγιμότητας του κάθε συστατικού που παράγεται και περνά στον χρωματογράφο.

Έχουν γίνει μετρήσεις παραγωγής μοριακού υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας σε σύστημα δύο θαλάμων, χωρισμένων με μεμβράνη Nafion και παρουσία χημικής πόλωσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.13 και στο Σχήμα 6.14 για απουσία και παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.13: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου, απουσία οργανικού ρύπου στον ηλεκτρολύτη ανόδου



Σχήμα 6.14: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου, παρουσία 20% κ.ο EtOH στον ηλεκτρολύτη ανόδου

Στην περίπτωση του Σχήματος 6.13, όπου οι μετρήσεις έγιναν απουσία αιθανόλης, ο ηλεκτρολύτης της ανόδου περιείχε (0.5M) NaOH και ο ηλεκτρολύτης της καθόδου (0.1M) H₂SO₄, ενώ στην περίπτωση του Σχήματος 6.14, όπου οι μετρήσεις έγιναν παρουσία αιθανόλης, ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (1.0M) NaOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1.0M) H₂SO₄.

Ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, σε όλες τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν νανοκρυσταλλική TiO₂(P25)/FTO (άνοδος) και σύρμα Pt (κάθοδος), αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω σχήματα η παραγωγή ρεύματος συνοδεύεται από παραγωγή υδρογόνου. Η καμπύλη παραγωγής ρεύματος (δηλαδή του αριθμού των παραγόμενων ηλεκτρονίων ανά μονάδα χρόνου) και η καμπύλη του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου (δηλαδή του αριθμού των παραγόμενων μορίων υδρογόνου ανά μονάδα χρόνου), στην ουσία μεταβάλλονται παράλληλα.

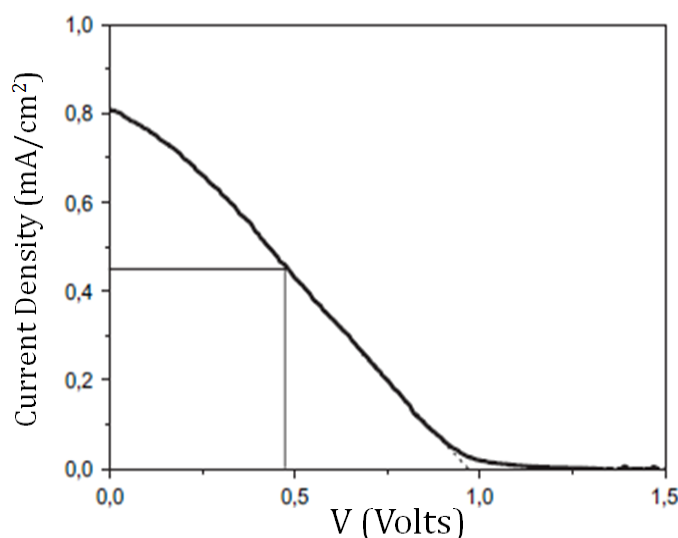
Η τιμή του ρεύματος (Σχήμα 6.13), μπορεί να δώσει την τιμή των παραγόμενων ηλεκτρονίων, η οποία για $I=0.8\text{mA}$, αντιστοιχεί σε 5×10^{15} electrons/s και δεδομένου ότι χρειάζονται δύο ηλεκτρόνια για την αναγωγή δύο ιόντων υδρογόνου και την παραγωγή ενός μορίου υδρογόνου, η καμπύλη παραγωγής ρεύματος δείχνει ότι αναμένεται να παράγονται 2.5×10^{15} μόρια υδρογόνου ανά δευτερόλεπτο.

Στην πράξη, τα περίπου 0.2 mmol H₂/min, που ανιχνεύονται απουσία αιθανόλης, ισοδυναμούν με 2x10¹⁵ μόρια H₂/sec, δηλαδή το 80% της αναμενόμενης τιμής. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αρκετά ικανοποιητικό αν λάβουμε υπόψη και τις απώλειες που υπάρχουν στο σύστημα μέχρι το αέριο να μεταφερθεί από τον αντιδραστήρα στον ανιχνευτή [26].

Το Σχήμα 6.14, παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερες τιμές παραγόμενου υδρογόνου με την προσθήκη αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη ανόδου. Η αναμενόμενη ποσότητα παραγόμενων μορίων υδρογόνου ανά δευτερόλεπτο, στην περίπτωση αυτή αντιστοιχεί, σε 2.8x10¹⁶ για I=8.9mA. Η μετρούμενη ποσότητα, για ρυθμό 2.25 mmol H₂/min, είναι 2.3x10¹⁶, δηλαδή το 82% της αναμενόμενης ποσότητας.

Η απόδοση IPCE, αυτού του συστήματος, υπολογίζεται ίση με 96%, γεγονός που αποδεικνύει την αποτελεσματική μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια [26].

Για τον υπολογισμό του παράγοντα πλήρωσης, υπολογίζουμε και πάλι την μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος, όπου ισούται με (JV)_{max}=2.2 W/m². Ο FF, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.15, έχει σχετικά χαμηλή τιμή FF=0.27.



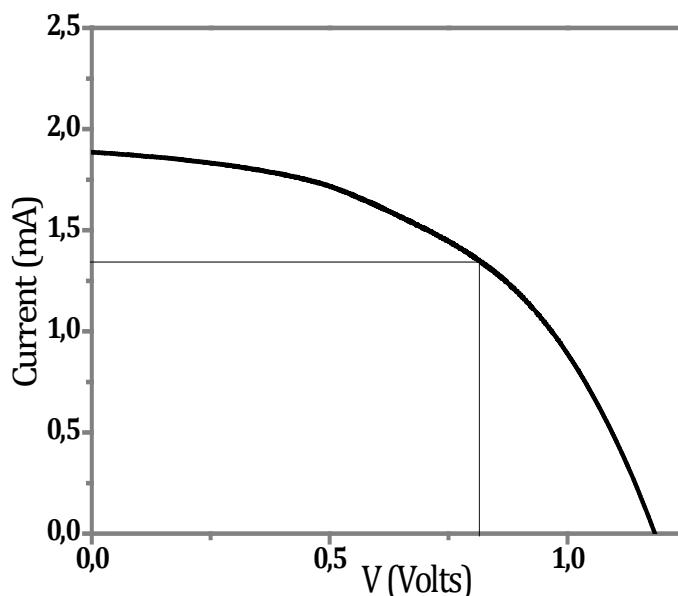
Σχήμα 6.15: Διαγράμματα J-V σε σύστημα 2 θαλάμων, όπου ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (1.0M) NaOH/20%v. EtOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1.0M) H₂SO₄

Για περαιτέρω βελτίωση της τιμής του παράγοντα πλήρωσης, όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη παράγραφο, θα πρέπει να ελέγξουμε τη γεωμετρία του κελιού. Μειώνοντας την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου και αυξάνοντας την ενεργό τους επιφάνεια, ενδεχομένως να παρατηρηθεί κάποια βελτίωση στις τιμές του FF [27,28].

Για το λόγο αυτό έχουμε κάνει μετρήσεις με τη χρήση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.21, όπου τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους.

Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται με Glass Frit ενώ οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε άνοδο και κάθοδο περιείχαν (0.5M) NaOH. Στον ηλεκτρολύτη της ανόδου προσθέσαμε 20% κ.ο. αιθανόλης και κάναμε I-V μετρήσεις (Σχήμα 6.16).

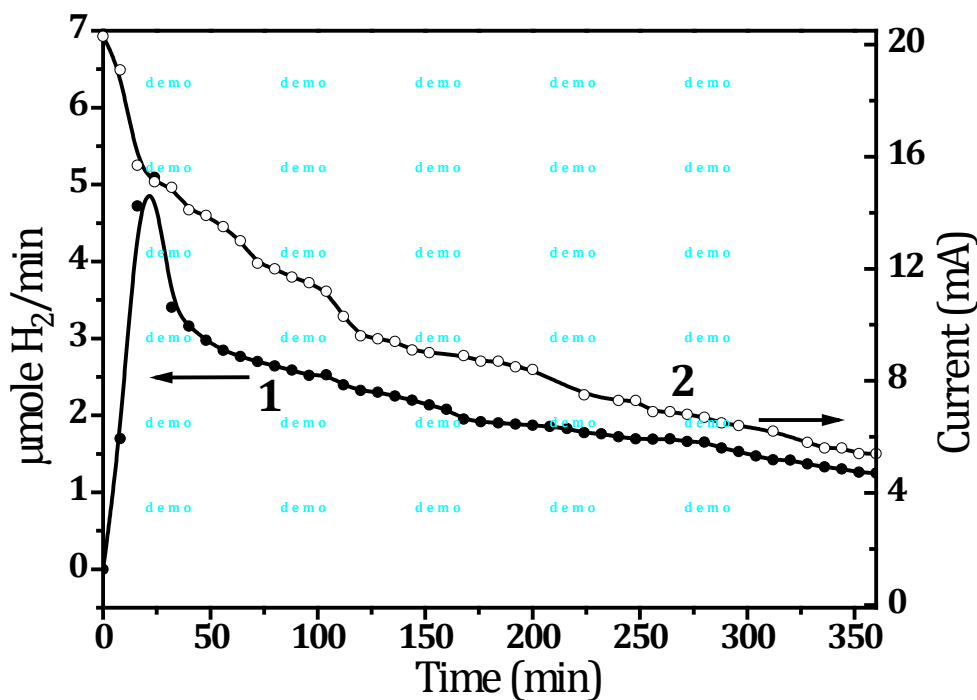
Αυτό που παρατηρήσαμε είναι η μεγαλύτερη τιμή FF (0.48) σε σχέση με τον κυλινδρικό διπλό αντιδραστήρα των προηγούμενων μετρήσεων. Βέβαια όπως είναι αναμενόμενο οι τιμές του ρεύματος είναι αρκετά μικρότερες, αφού και οι ποσότητες των ηλεκτρολυτών είναι αρκετά μικρότερες σε αυτή την περίπτωση όπως και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($1.1\text{mW}/\text{cm}^2$). Όμως η τιμή του παράγοντα πλήρωσης παρουσιάζει αύξηση σχεδόν στο διπλάσιο.



Σχήμα 6.16: Διαγράμματα J-V σε σύστημα 2 θαλάμων σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους, όπου ο ηλεκτρολύτης ανόδου περιείχε (0.5M) NaOH/20%v. EtOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (0.5M) NaOH

Θέλοντας να μελετήσουμε την παραγωγή υδρογόνου σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, χρησιμοποιήσαμε αντιδραστήρα ενός θαλάμου στον οποίο το ηλεκτρόδιο εργασίας ($\text{TiO}_2(\text{P}25)$) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Pt foil), βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους σε ηλεκτρολύτη (1.0M) NaOH, γεγονός που κάνει το σύστημα να έχει μικρότερη αντίσταση. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα που μετρήθηκε είναι αρκετά υψηλότερο από το ρεύμα που παράγεται σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων και κατά συνέπεια ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου είναι μεγαλύτερος.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.17.

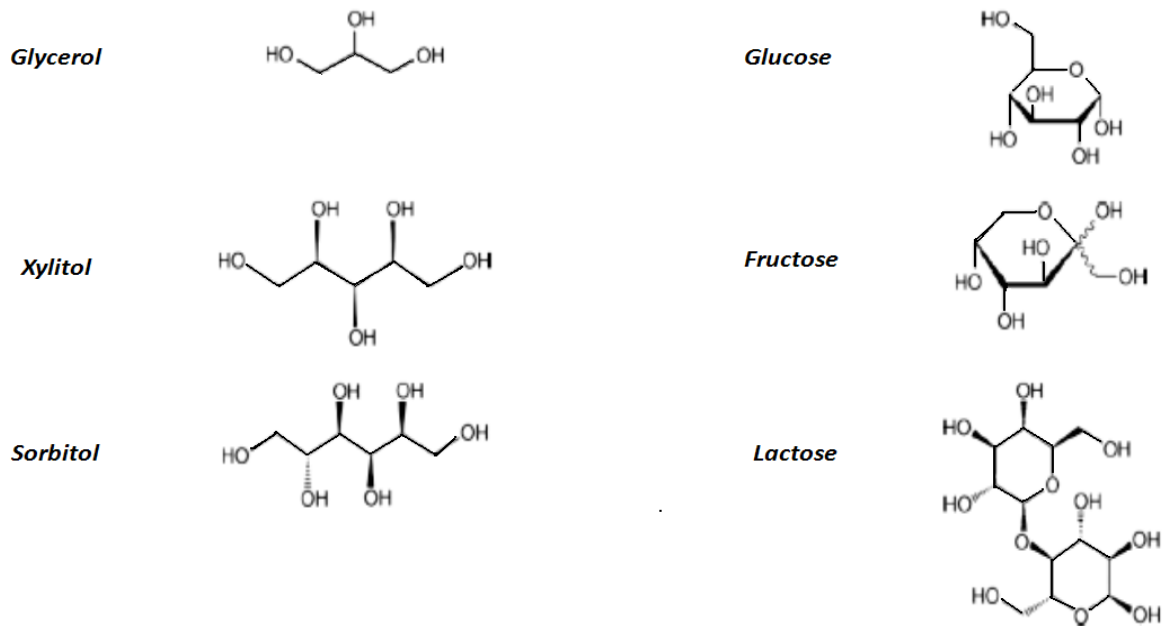


Σχήμα 6.17: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολήσεως σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων παρουσία 20% κ.ο. αιθανόλης

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου φτάνει σε μία μέγιστη τιμή σε πολύ μικρό χρόνο ακτινοβολήσεως και μειώνεται σταδιακά με τη πάροδο του χρόνου μέχρι να φτάσει σε μία σταθερή τιμή μετά από μεγάλο χρόνο ακτινοβολήσεως.

6.2.3 Επίδραση της προσθήκης πολυολών και σακχάρων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

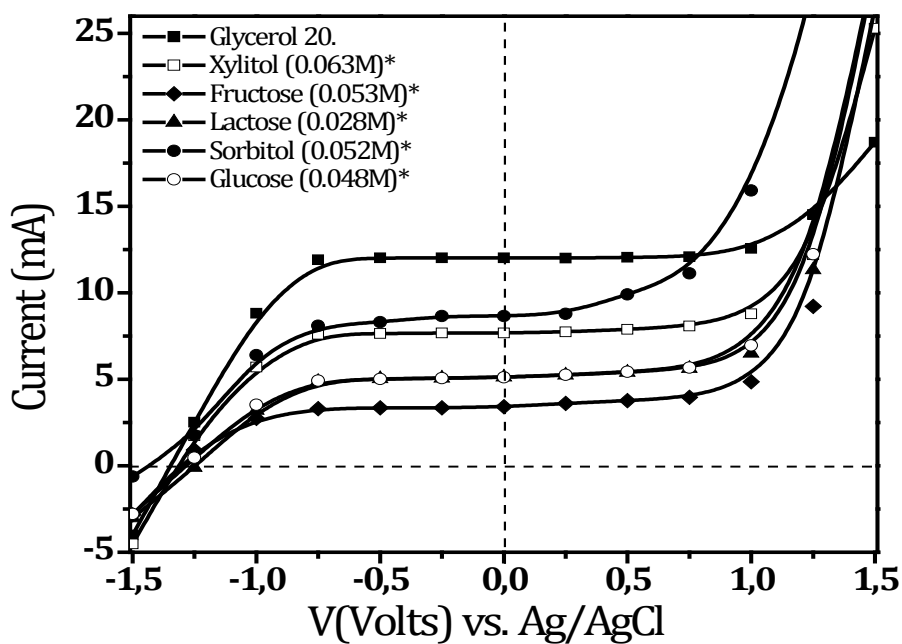
Εκτός από τις αλκοόλες, άλλη κατηγορία οργανικών ενώσεων, που αποτελούν προϊόντα επεξεργασίας της βιομάζας και συστατικά ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων, είναι οι πολυόλες και τα σάκχαρα.



Σχήμα 6.18: Χημικές Δομές πολυολών και σακχάρων που χρησιμοποιήθηκαν

Για την εξέταση της επίδρασης των ενώσεων αυτών, στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα σε σύστημα δύο και τριών ηλεκτροδίων.

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός του κάθε συστήματος (Σχ. 6.19), πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου με ηλεκτρόδια $TiO_2(P25)$ ως ηλεκτρόδιο εργασίας, σύρμα Pt, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο ηλεκτρολύτης στις μετρήσεις αυτές περιείχε (1.0M) NaOH.



Σχήμα 6.19: Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός κυψελίδας 3 ηλεκτροδίων με χρήση θυσιαστήριων ενώσεων πολυόλες και σάκχαρα (* οι συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε 9.5gr/L)

Οι πολυόλες (Γλυκερόλη, Σορβιτόλη, Ξυλιτόλη), είναι αυτές που παρουσιάζονται πιο αποδοτικές, όσον αφορά την παραγωγή ρεύματος και το δυναμικό του κελιού, σε σχέση με τα σάκχαρα.

Όμως για πιο ικανοποιητικές μετρήσεις της απόδοσης, τα πειράματα επαναλαμβάνονται σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων και αντιδραστήρα δύο θαλάμων (H-shape), χωρισμένων με μεμβράνη Nafion.

Στον θάλαμο της ανόδου, ο ηλεκτρολύτης περιέχει (1.0M) NaOH, ενώ στον θάλαμο της καθόδου (1.0M) H₂SO₄. Ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου χρησιμοποιούνται TiO₂(P25) και σύρμα Pt, αντίστοιχα.

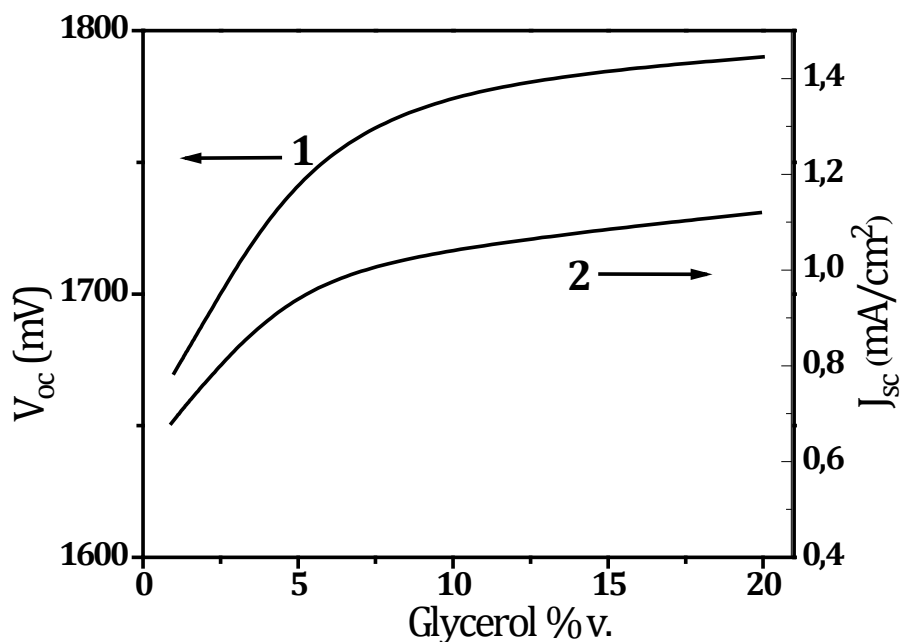
Τα αποτελέσματα αυτά, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

| Πολυόλες & Σάκχαρα | J _{sc} (mA/cm ²) | V _{oc} (Volts) | FF | n (%) |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|------|-------|
| Γλυκερόλη (20%κ.ο) | 1.12 | 1.79 | 0.17 | 10.5 |
| Χυλιτόλη (0.063M)* | 0.78 | 1.81 | 0.16 | 7.2 |
| Σορβιτόλη (0.052M)* | 0.96 | 1.73 | 0.14 | 7.1 |
| Γλυκόζη (0.048M)* | 0.45 | 1.79 | 0.22 | 5.6 |
| Φρουκτόζη (0.053M)* | 0.27 | 1.77 | 0.21 | 4.7 |
| Λακτόζη (0.028M)* | 0.42 | 1.72 | 0.21 | 4.8 |

Πίνακας 6.3: Μετρήσεις J-V σε σύστημα δύο θαλάμων με μεμβράνη Nafion και προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόδου θυσιαστήριων ενώσεων από τις κατηγορίες πολυολών και σακχάρων (* οι συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε 9.5gr/L)

Όντως και σε αυτό το σύστημα η γλυκερόλη είναι η πιο αποδοτική (10.5%), ακολουθούμενη από τις ξυλιτόλη (7.2%) και σορβιτόλη (7.1%), χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι τα σάκχαρα δεν λειτουργούν ικανοποιητικά ως «θυσιαστήριες» ενώσεις. Τα καλύτερα αποτελέσματα στην περίπτωση των πολυολών, προφανώς οφείλονται στο μικρότερο μέγεθος αλυσίδας τους και στην ευκολότερη οξείδωσή τους, σε σχέση με τα σάκχαρα. Η επιλογή πολυπλοκότερων μορίων ενδεχομένως οδηγεί στην εμφάνιση ενδιάμεσων ενώσεων, σε ικανές συγκεντρώσεις, οι οποίες ανταγωνίζονται τη αρχική ένωση για τις ενεργές θέσεις του φωτοκαταλύτη [30].

Στο Σχήμα 6.20, απεικονίζεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος και του δυναμικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκερόλης.



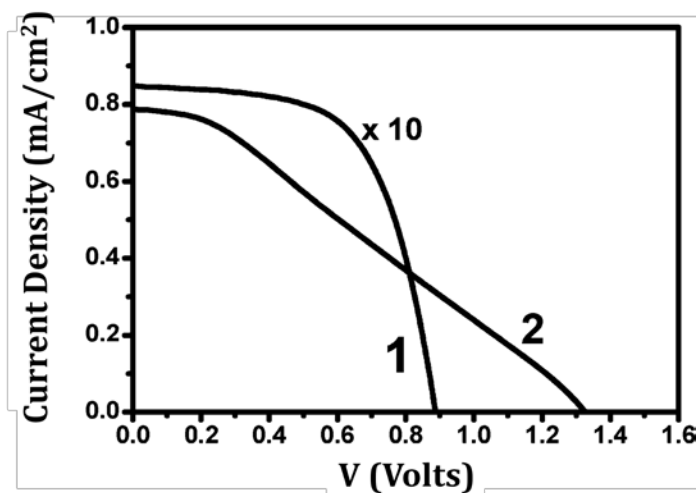
Σχήμα 6.20: Μεταβολή V_{oc} και J_{sc} συναρτήσει της % κ.ο. συγκέντρωσης της γλυκερόλης στο κελί της ανόδου [31]

Η γλυκερόλη παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με την αιθανόλη όσον αφορά την πρόοδο του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος, συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αύξησης, τόσο της τάσης όσο και του δυναμικού, είναι μεγαλύτερος με προσθήκη μικρής συγκέντρωσης γλυκερόλης ενώ μειώνεται όταν στο σύστημα προστίθενται συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10% κ.ο.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της γλυκερόλης αποτελεί μία από τις πιο ενδιαφέρουσες και πολλά υποσχόμενες διεργασίες, καθώς αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης παραγωγής biodiesel που παράγεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες.

Για περαιτέρω μελέτη των πολυολών, έχουν γίνει πειράματα απουσία χημικής πόλωσης στον αντιδραστήρα δύο θαλάμων χωρισμένων με glass frit, όπου και οι δύο ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου, περιείχαν (1.0M) NaOH. Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις, ήταν $TiO_2(P25)$ και Pt/CC, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 6.21, παρουσιάζονται διαγράμματα JV, για την μελέτη της επίδρασης της προσθήκης γλυκερόλης στον ηλεκτρολύτη ανόδου.



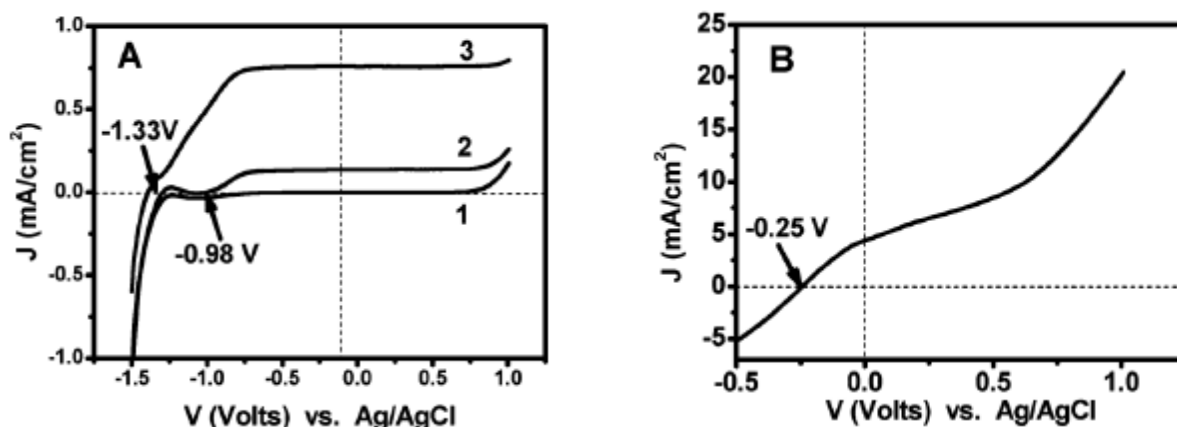
Σχήμα 6.21: Διαγράμματα JV για σύστημα (1) απουσία Γλυκερόλης και (2) παρουσία 0.65M Γλυκερόλης. Η Καμπύλη (1) έχει πολλαπλασιαστεί x10 για λόγους σύγκρισης με την Καμπύλη (2) [32]

Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων πυκνότητας ρεύματος – δυναμικού, προκύπτουν και οι τιμές του παράγοντα πλήρωσης για τις δύο περιπτώσεις, απουσία και παρουσία γλυκερόλης. Οι αντίστοιχες τιμές ισούνται με 0.61 και 0.28. Η πυκνότητα ρεύματος με την προσθήκη γλυκερόλης αντιστοιχεί σε 9.5mA, δηλαδή δεκαπλάσια από την τιμή απουσία γλυκερόλης.

Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, χωρίς την προσθήκη οργανικής «θυσιαστήριας» ένωσης στον ηλεκτρολύτη είναι 0.89V.

Η σχετικά υψηλή τιμή δυναμικού υποδηλώνει τη διαφορά δυναμικού που υπάρχει μεταξύ του ημιαγωγού και της καθόδου. Αυτό μπορεί εύκολα να αποδειχθεί και με τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του κάθε ηλεκτροδίου ξεχωριστά σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 6.22.

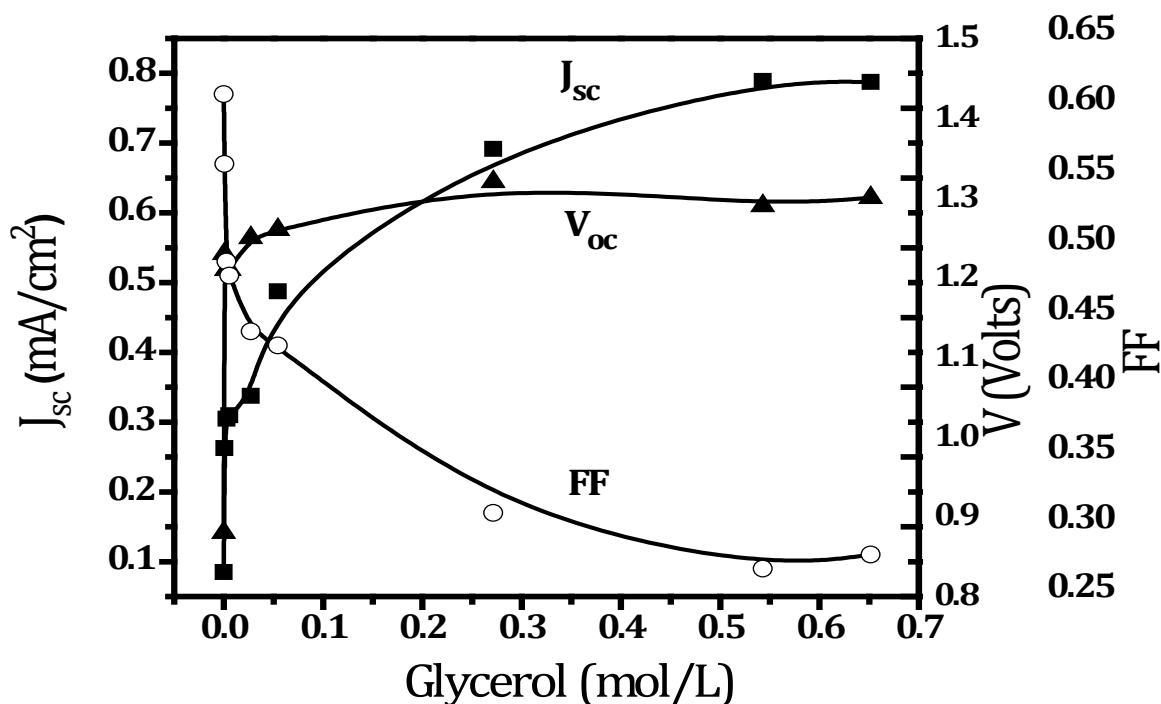
Με την προσθήκη της γλυκερόλης το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται, εξαιτίας του αποτελεσματικού διαχωρισμού των ηλεκτρονίων με τις οπές. Η αύξηση αυτή του δυναμικού κατά 0.43V, είναι μία σημαντική κινητήριος δύναμη που επιτρέπει τη λειτουργία του κελιού χωρίς εξωτερική πόλωση [32].



Σχήμα 6.22: Μετρήσεις J-V σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτη (1.0M) NaOH, και φύλλο Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε (A) TiO₂ ή (B) Pt/CC. Οι Καμπύλες στο Σχήμα (A) αντιστοιχούν σε μετρήσει (1) στο σκοτάδι, (2) απουσία οργανικού ρύπου και (3) παρουσία 0.65M Γλυκερόλης

Πράγματι, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στην περίπτωση της τιτάνιας ως ηλεκτρόδιο ανόδου είναι -0.98V (Σχ. 6.22A) αλλά μόνο -0.25V στην περίπτωση του Pt/CC (Σχ. 6.22B). Έτσι, σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, το δυναμικό της ανόδου μετά από φωτοβόληση είναι κατά 0.73V πιο αρνητικό από την κάθοδο.

Όταν στον ηλεκτρολύτη ανόδου, προστεθεί γλυκερόλη, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται σημαντικά. Η επίδραση της προσθήκης της, στην πυκνότητα ρεύματος, στο δυναμικό και στον παράγοντα πλήρωσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.23, συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκερόλης.



Σχήμα 6.23: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης συναρτήσεις της συγκέντρωσης της γλυκερόλης στο κελί της ανόδου

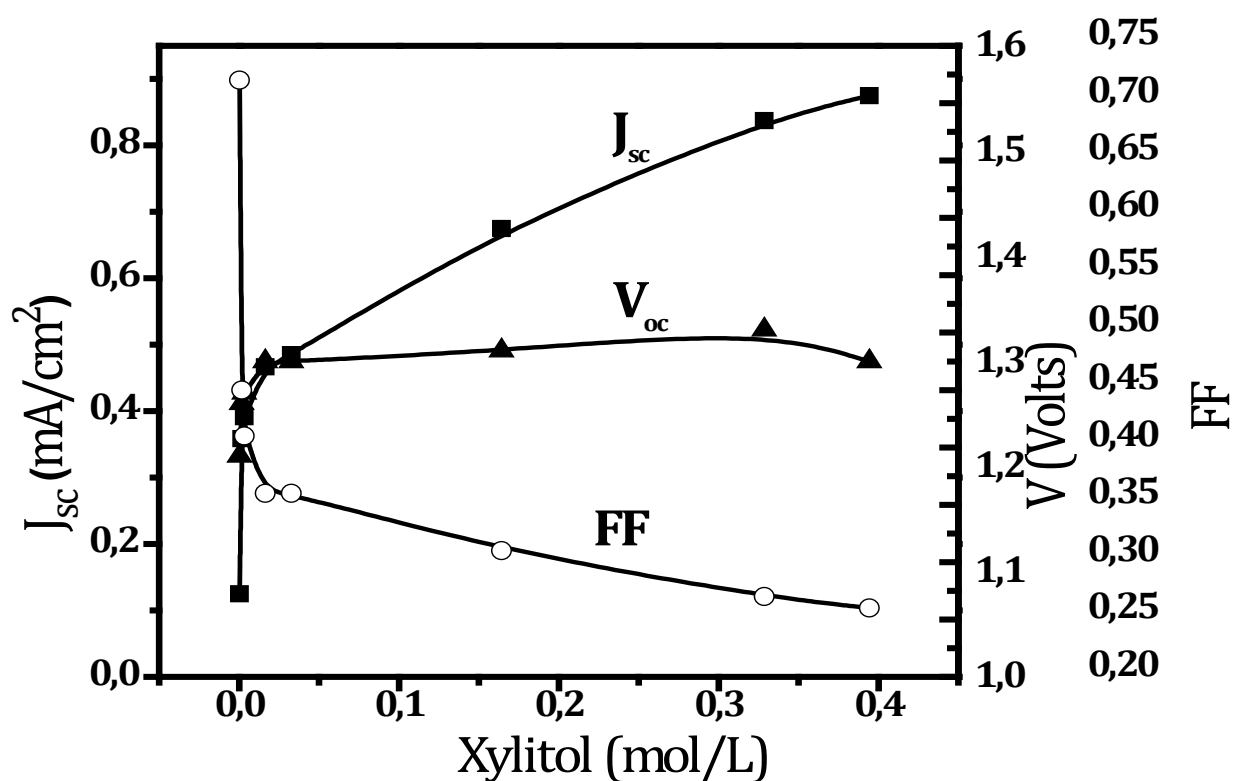
Η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται απότομα με προσθήκη μικρής συγκέντρωσης γλυκερόλης ενώ φτάνει σε κορεσμό σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.54M. Παρόμοια κατανομή ακολούθησε και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, ενώ αντίθετα ο παράγοντας πλήρωσης παρουσιάζει μείωση με αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης.

Η μείωση αυτή του FF πιθανώς να οφείλεται: (α) στον περιορισμένο αριθμό φορέων φορτίου που μεταφέρονται μέσω ανόδου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.22 A, η πυκνότητα ρεύματος φτάνει σε κορεσμό με αύξηση του δυναμικού, γεγονός που δηλώνει την περιορισμένη δυνατότητα της ανόδου να παρέχει ηλεκτρόνια στο κύκλωμα. (β) στην πτώση του δυναμικού σε όλο τον ηλεκτρολύτη, καθώς η αντίσταση των ηλεκτρολυτών, φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του συγκεκριμένου κελιού.

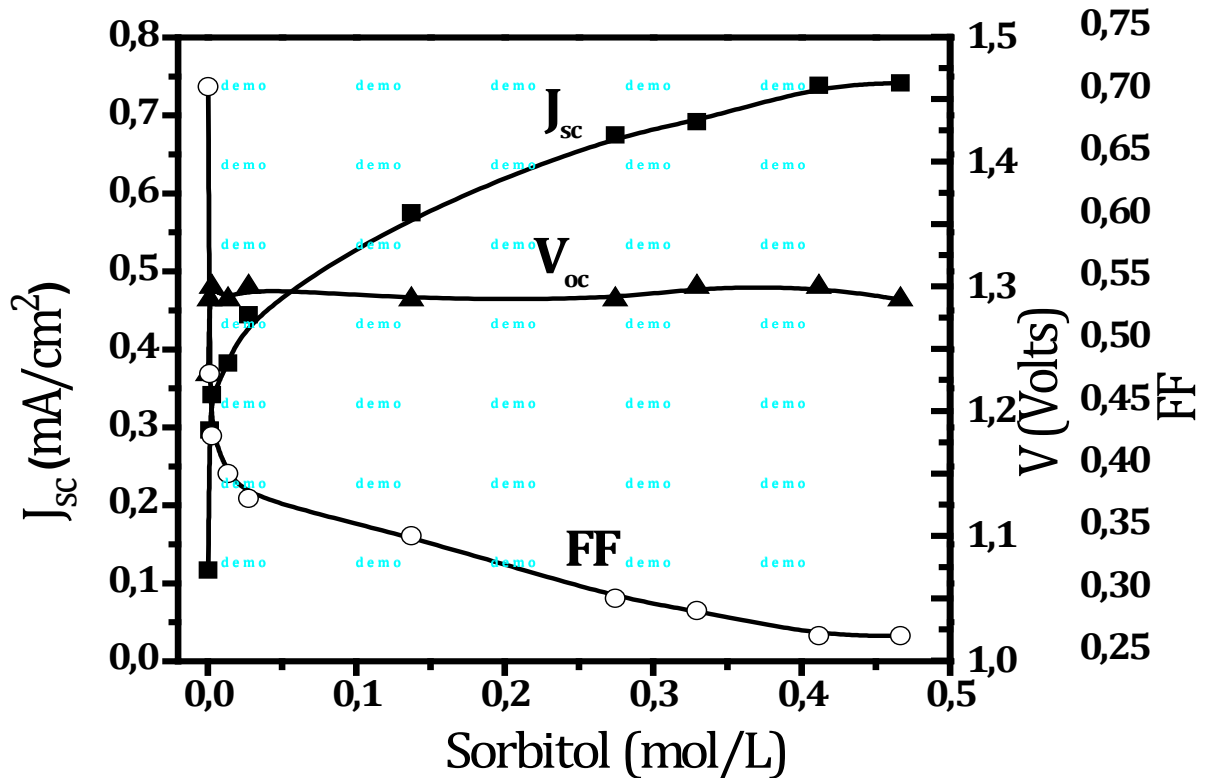
Έτσι, προκειμένου να εξεταστεί η βελτίωση του FF, έχουν γίνει πειράματα σε αντιδραστήρα μικρότερων διαστάσεων όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.21, στον οποίο τα δύο ηλεκτρόδια, ανόδου και καθόδου, βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους. Οι τιμές του FF σε αυτές τις μετρήσεις, υπολογίστηκαν ίσες με 0.65 απουσία και 0.59 παρουσία 20% κ.ο. γλυκερόλης, αποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο που παίζει η γεωμετρία του αντιδραστήρα σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό στοιχείο καυσίμου.

Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE), η οποία είναι ίση με την αναλογία των εξερχόμενων ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο/εισερχομένων φωτονίων ανά δευτερόλεπτο, μπορεί να εκφραστεί μέσω της IPCE % απόδοσης. Η διέγερση του φωτοκαταλύτη έγινε με ακτινοβολία Black Light, έντασης $3.5\text{mW}/\text{cm}^2$, η οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί παρουσιάζει μέγιστο στα 363nm . Υπό αυτές τις συνθήκες και για πυκνότητα ρεύματος $0.79\text{mA}/\text{cm}^2$, η τιμή της IPCE ισούται με 77% , το οποίο είναι ένα αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό.

Η γλυκερόλη όμως δεν είναι η μόνη ένωση που παρουσιάζει σημαντικά αποτελέσματα στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Στην παρούσα εργασία, έχουν εξεταστεί και άλλες πολυόλες, μεγαλύτερου μεγέθους, όπως η ξυλιτόλη και η σορβιτόλη, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.24 και στο Σχήμα 6.25, αντίστοιχα.

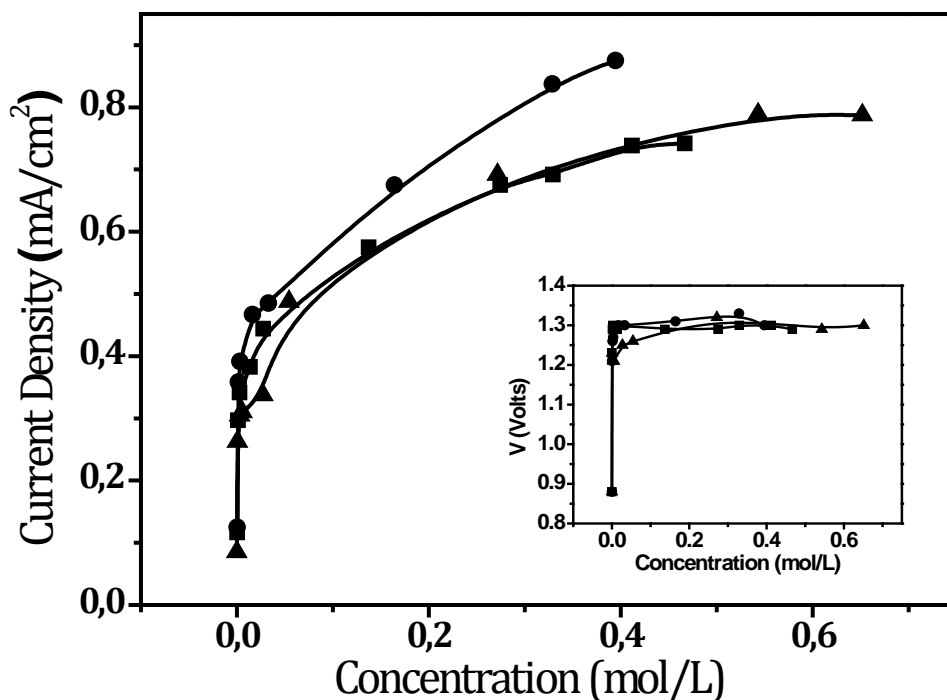


Σχήμα 6.24: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης συναρτήσεις της συγκέντρωσης της ξυλιτόλης στο κελί της ανόδου



Σχήμα 6.25: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης συναρτήσεις της συγκέντρωσης της σορβιτόλης στο κελί της ανόδου

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων 6.24 και 6.25, παρατηρείται ότι η συμπεριφορά των ξυλιτόλης και σορβιτόλης, δεν είναι πολύ διαφορετική από της γλυκερόλης. Τόσο το δυναμικό, όσο και το ρεύμα, αυξάνονται απότομα σε μικρές συγκεντρώσεις και με μικρότερο ρυθμό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, επιτυγχάνοντας μέγιστες τιμές πολύ κοντά στις τιμές που μετρήθηκαν στην περίπτωση της γλυκερόλης (Σχήμα 6.26).



Σχήμα 6.26: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης (▲) της Γλυκερόλης, (●) της Ξυλιτόλης και (■) της Σορβιτόλης. Ένθετο: Η αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος

Έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι αριθμός των υδροξυλομάδων, σε κάθε μόριο πολυόλης, δεν παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο ενδεχόμενο της σταδιακής φωτοαποικοδόμησης της γλυκερόλης [33,34], που έχει επίδραση μόνο σε μία ομάδα υδροξυλίου κάθε φορά. Κατά συνέπεια, το πρώτο βήμα της οξείδωσης, είναι ο σχηματισμός της αντίστοιχης αλδεΐδης και αυτό ισχύει για οποιαδήποτε πολυόλη.

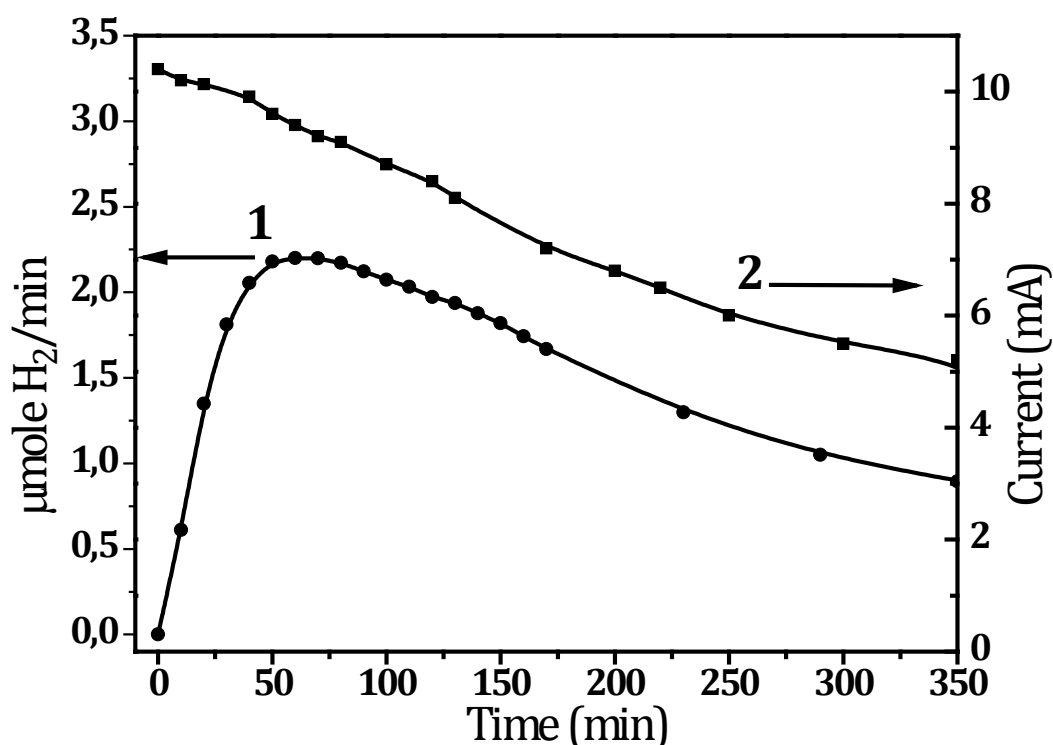
Δεδομένου ότι η οξείδωση και η ολική αποικοδόμηση, είναι μια πολλαπλών σταδίων διαδικασία, είναι αναμενόμενο ο χρόνος αποικοδόμησης να είναι μεγαλύτερος για μεγαλύτερου μεγέθους ενώσεις.

6.2.4 Επίδραση της προσθήκης πολυολών στην παραγωγή υδρογόνου

Όπως έχουμε δει και στην περίπτωση της αιθανόλης, η μεταβολή στο ρυθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, συνοδεύεται, όταν η διεργασία πραγματοποιείται υπό αναερόβιες συνθήκες, από παραγωγή υδρογόνου. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση που η οργανική ένωση-στόχος, ανήκει στις πολυόλες.

Έχουν γίνει μετρήσεις σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων, σε αντιδραστήρα δύο θαλάμων οι οποίοι διαχωρίζονταν με μεμβράνη Nafion. Ο ηλεκτρολύτης της ανόδου περιέχει (1.0M) NaOH/20% κ.ο. γλυκερόλη και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1.0M) H₂SO₄.

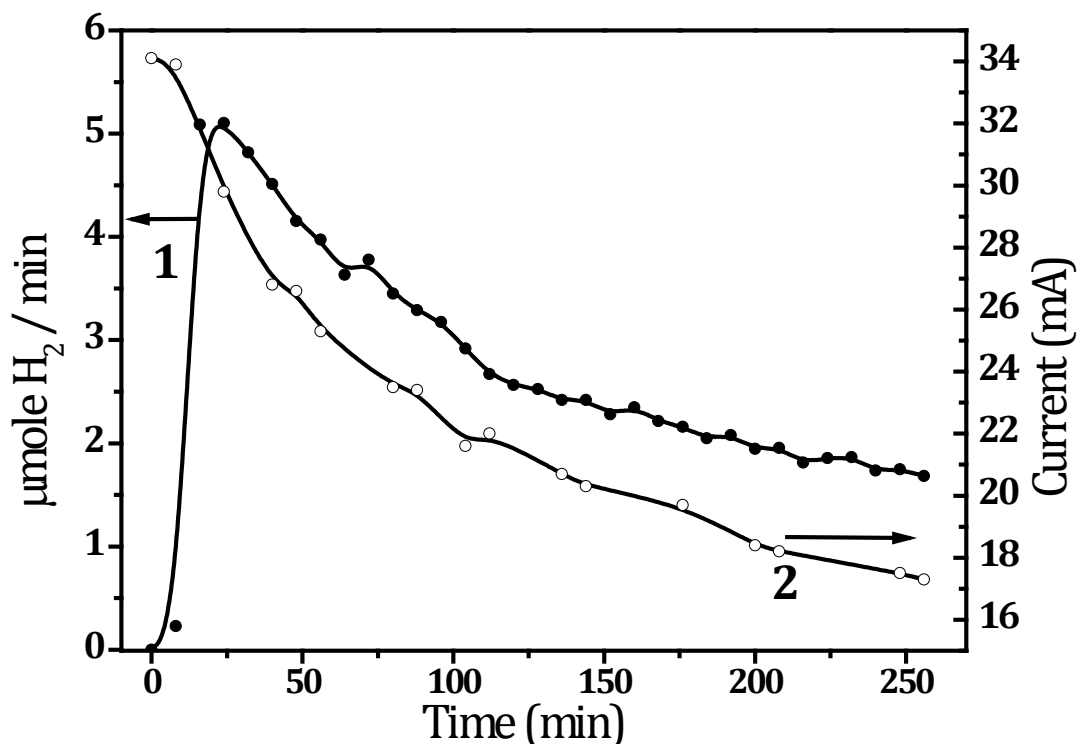
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.27.



Σχήμα 6.27: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, σε σύστημα 2 ηλεκτροδίων

Αυτό που παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα, είναι η ιδιαίτερα αποδοτική χρήση της γλυκερόλης ως «θυσιαστήρια» ένωση, η οποία προκαλεί σημαντική αύξηση του ρυθμού παραγωγής μοριακού υδρογόνου κατά τα πρώτα 100 λεπτά ακτινοβόλησης, όπου φτάνει σε μία μέγιστη τιμή. Σε μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβόλησης, παρατηρείται σταδιακή μείωση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου ωστόσο παραμένει σε υψηλά επίπεδα.

Αρκετά υψηλότερες τιμές, μετράμε σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, όταν τα ηλεκτρόδια εργασίας ($\text{TiO}_2(\text{P}25)$) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Pt foil) βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους, σε ηλεκτρολύτη που περιέχει (1.0M) NaOH/20% κ.ο. Γλυκερόλη.



Σχήμα 6.28: Μετρήσεις ρυθμού παραγωγής (1) Μοριακού Υδρογόνου και (2) Ηλεκτρικής ενέργειας, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολήσεως σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων

Και σε αυτή την περίπτωση, η μέγιστη τιμή παραγωγής υδρογόνου παρατηρείται σε μικρούς χρόνους ακτινοβολήσεως ενώ μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου.

6.2.5 Μελέτη της επίδρασης προσθήκης διάφορων αστικών αποβλήτων

Στην παρούσα εργασία, έχουν γίνει ακόμα μελέτες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ζωικών και οικιακών αποβλήτων και διαφορετικών τασιενεργών ουσιών.

Έχουν χρησιμοποιηθεί ζωικά απόβλητα, όπως η αμμωνία και η ουρία και απορρυπαντικό πιάτων (AVA). Επίσης χρησιμοποιήθηκε ένα μη ιοντικό τασιενεργό, το Triton X-100, μία ανιοντική τασιενεργή ουσία, το Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως δραστικό συστατικό πολλών απορρυπαντικών και μία κατιονική τασιενεργή ουσία, το CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB), το οποίο απαντάται σε απορρυπαντικά και κυρίως σε φαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικά.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι δύο θαλάμων χωριζόμενων με μεμβράνη Nafion. Ο ηλεκτρολύτης ανόδου, περιείχε (1.0M) NaOH και ο ηλεκτρολύτης καθόδου (1.0M) H₂SO₄, ενώ τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια είναι TiO₂(P25)/FTO και Pt/TiO₂/FTO.

Η προς εξέταση ουσία προστίθεται στο κελί της ανόδου και γίνονται I-V μετρήσεις. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 6.4.

| Διάφορα αποβλήτα | J_{sc} (mA/cm²) | V_{oc} (V) | FF | n% |
|--------------------------------|--|--------------------------------|-----------|-----------|
| Αμμωνία (1% κ.ο.) ¹ | 0.44 | 1.58 | 0.27 | 5.9 |
| Ουρία (0.83M) | 0.20 | 1.57 | 0.29 | 3.8 |
| Triton X-100 (2% κ.ο.) | 0.19 | 1.71 | 0.26 | 5.9 |
| SDS (0.033M) | 0.49 | 1.21 | 0.27 | 5.8 |
| CTAB (1.0M) | 0.24 | 1.50 | 0.26 | 2.9 |
| Απορρυπαντικό πιάτων (1%κ.ο.) | 0.35 | 1.61 | 0.24 | 4.2 |

Πίνακας 6.4: Μετρήσεις J-V σε σύστημα δύο θαλάμων με μεμβράνη Nafion και προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόδου διάφορων αποβλήτων (1:λαμβάνεται από αραιώση διαλύματος αμμωνίας 25%)

Μεταξύ των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν, καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά την παραγωγή ρεύματος, λαμβάνουμε με τη χρήση της αμμωνίας και του SDS. Οι υπόλοιπες ουσίες αν και μπορούν να λειτουργήσουν ως θυσιαστήριες ενώσεις είναι λιγότερο αποτελεσματικές. Το αισιόδοξο είναι ότι η αποικοδόμηση μεγάλης ποικιλίας ρύπων, μπορεί να οδηγήσει σε καθαρισμό των υδάτων με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

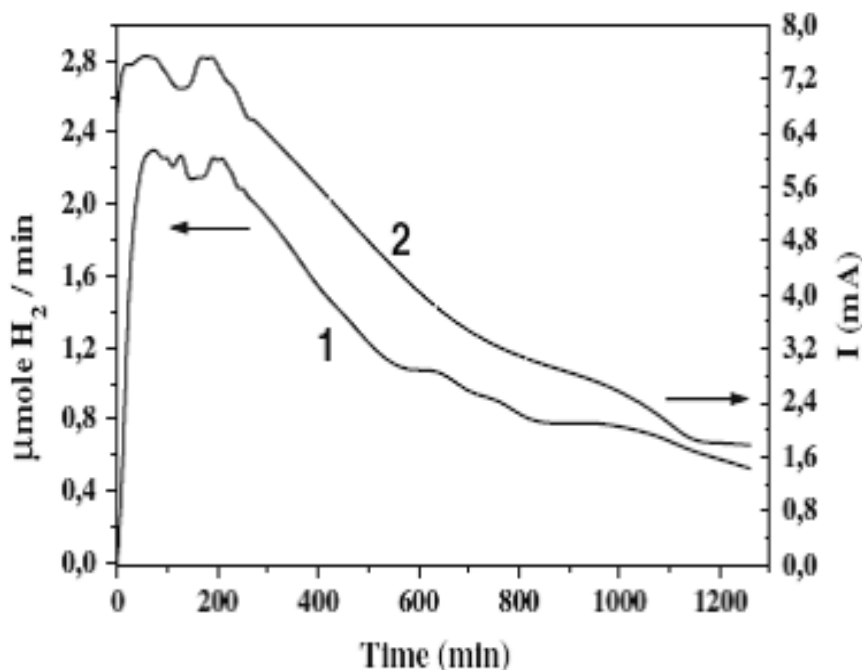
6.3 Μελέτη των προϊόντων της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης

Όπως έχει παρουσιαστεί και στις προηγούμενες παραγράφους, μια φωτοηλεκτροκαταλυτική κυψελίδα μπορεί να αποτελείται από δύο θαλάμους, οι οποίοι επικοινωνούν μεταξύ τους, μέσω μίας μεμβράνης αγωγής ιόντων ή με glass frit.

Όταν ο θάλαμος της καθόδου λειτουργεί υπό αναερόβιες συνθήκες, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνοδεύεται με παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

Στην περίπτωση που ο θάλαμος της καθόδου βρίσκεται υπό αερόβιες συνθήκες όπου τα ιόντα υδρογόνου οδηγούν στο σχηματισμό νερού, η κυψελίδα λειτουργεί ως φωτοστοιχείο καυσίμου το οποίο παράγει ενέργεια με την κατανάλωση αποβλήτων που βρίσκονται σε πλεόνασμα ή ρύπων του νερού [39].

Οι συνθήκες υπό τις οποίες λειτουργεί ο θάλαμος της ανόδου και ο τρόπος κατά τον οποίο επηρεάζουν τη λειτουργία της κυψελίδας θα αναλυθούν παρακάτω.

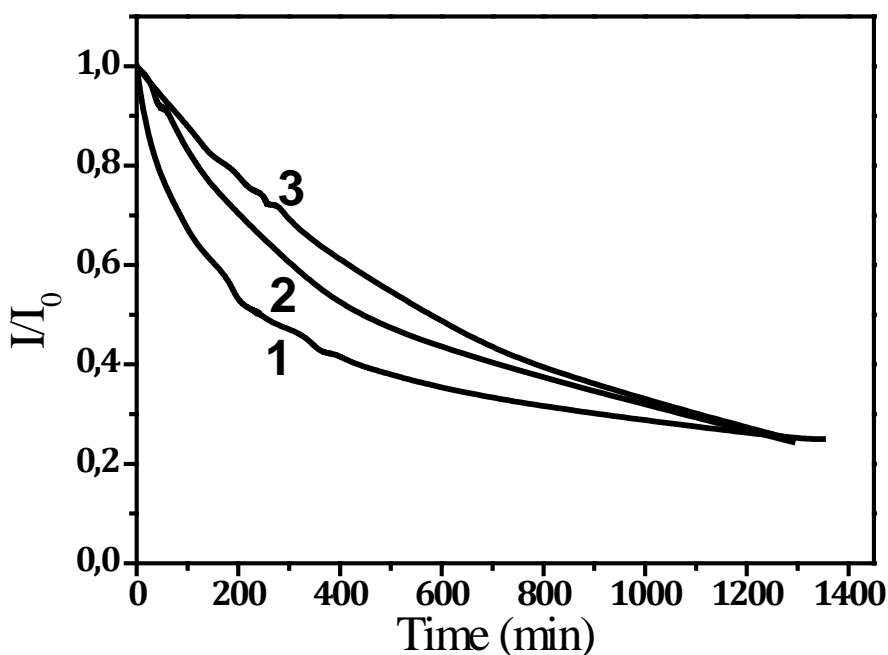


Σχήμα 6.29: Διάγραμμα παραγωγής μοριακού υδρογόνου (1) και ηλεκτρικής ενέργειας (2), συναρτήσει του χρόνου, σε ΦΗΧ κυψελίδα που περιέχει στον ηλεκτρολύτη ανόδου (1M) NaOH/50%v. EtOH και στον ηλεκτρολύτη καθόδου (1M) H₂SO₄ [40]

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.29 τόσο το παραγόμενο ρεύμα, όσο και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, μειώνονται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου φωτοβόλησης. Ένας σημαντικός λόγος για την μείωση αυτή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι η κατανάλωση των ενεργών κέντρων του TiO₂ και αυτό μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί με δοκιμή ενός νέου υμενίου TiO₂. Με τη χρήση του νέου υμενίου, παρατηρείται ότι οι τιμές του ρεύματος και του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου αυξάνονται σημαντικά. Ωστόσο, δεν επαναλαμβάνονται οι αρχικές τιμές του πειράματος.

Αλλάζοντας τις συνθήκες λειτουργίας της ανόδου, έχει παρατηρηθεί ότι η ταχύτερη μείωση του ρεύματος πραγματοποιείται όταν στον ηλεκτρολύτη της ανόδου παρέχεται αέρας, ενώ πιο αργή μείωση του ρεύματος παρατηρείται όταν στον ηλεκτρολύτη της ανόδου ρέει Ar. Μία ενδιαμέση κατάσταση παρατηρείται όταν ο ηλεκτρολύτης παραμένει σε ηρεμία και εκτεθειμένος στις ατμοσφαιρικές συνθήκες [42].

Οι τιμές του ρεύματος που λαμβάνουμε για την κάθε περίπτωση είναι: 6.6 mA με ροή αέρα στην άνοδο, 9 mA με την άνοδο εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα και 10.5 mA με ροή Ar.



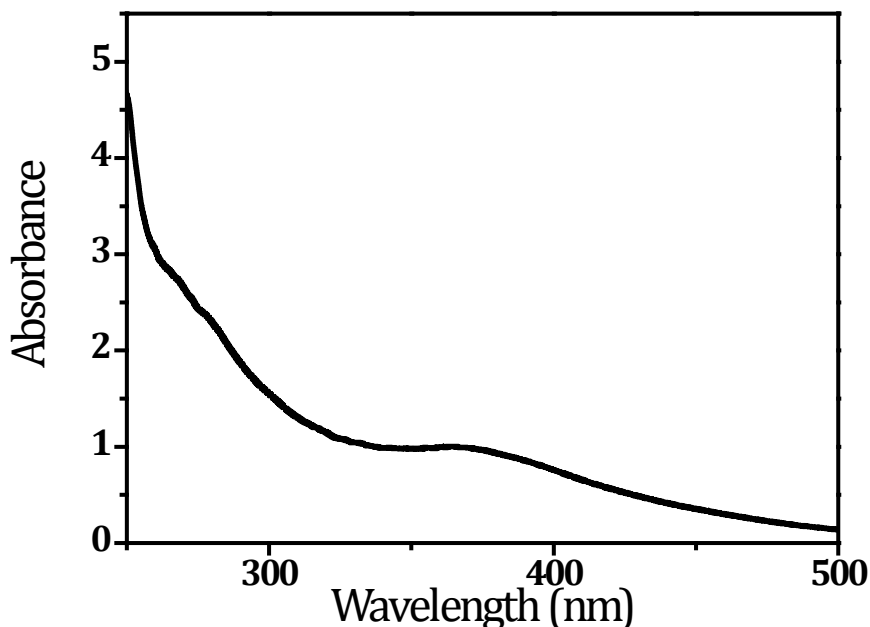
Σχήμα 6.30: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου που περιέχει (1M) NaOH/20%v. EtOH. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε: (1) συνεχή ροή αέρα στο διάλυμα, (2) εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα το διάλυμα και (3) σε συνεχή ροή αργού. Για λόγους σύγκρισης οι μετρήσεις διορθώθηκαν με την αρχική τιμή του ρεύματος ($I_0, t=0$) [42]

Οι τιμές αυτές αποδεικνύουν και την σημασία της παρουσίας του οξυγόνου. Έτσι, παρουσία O_2 , τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια παγιδεύονται μερικώς από το O_2 και αυτό επηρεάζει τον αριθμό ηλεκτρονίων που κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο (CC/Pt) για την παραγωγή ρεύματος.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος που ίσως ευθύνεται για τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας είναι η σταδιακή εξέλιξη του περιεχομένου του ηλεκτρολύτη της ανόδου, ο οποίος περιέχει (1.0M) NaOH και αιθανόλη (20% ή 50% κ.ο.).

Έχει παρατηρηθεί, μετά από αρκετές ώρες φωτοβόλησης της κυψελίδας, ο ηλεκτρολύτης της ανόδου να παρουσιάζει ένα κίτρινο χρώμα, το οποίο οφείλεται σε ουσίες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας. Το χρώμα αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση ροής Ar, ενώ δύσκολα διακρίνεται στην περίπτωση ροής αέρα. Είναι λοιπόν φανερό, πως όταν αέρας (π.χ. οξυγόνο) ρέει στον ηλεκτρολύτη ανόδου, τότε η οξείδωση της οργανικής ένωσης είναι ταχύτερη. Για το λόγο αυτό η πλειονότητα των πειραμάτων μας πραγματοποιείται με την άνοδο απλά να βρίσκεται εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα.

Οι ουσίες που πιθανώς να σχηματίζονται κατά την φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία, απορροφούν στο ορατό-υπεριώδες τμήμα της ακτινοβολίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.31.



Σχήμα 6.31: Φάσμα απορρόφησης του ηλεκτρολύτη (1M) NaOH/50%v. EtOH μετά από 20h φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τις ουσίες αυτές που σχηματίζονται στην άνοδο, συμπυκνώνουμε μερικώς το διάλυμα με τη χρήση περιστρεφόμενου εξαχνωτή (Rotary Evaporator) και στη συνέχεια το αναλύουμε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματοφωτομετρία μάζας (GC-MS).

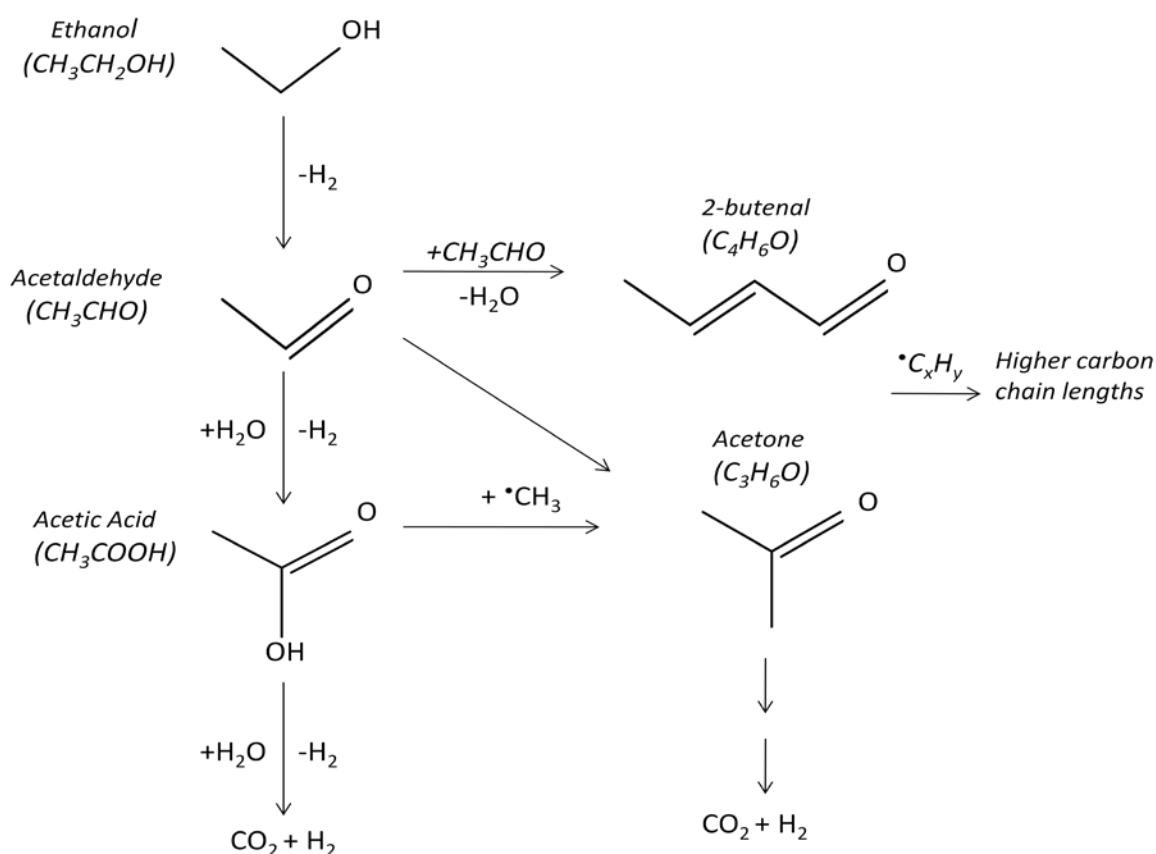
Τα χρωματογραφήματα που παίρνουμε χαρακτηρίζονται από μία έντονη κορυφή (σε χρόνο $t=1.3\text{min}$), που οφείλεται στην αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) και από μία κορυφή παρόμοιας έντασης (σε χρόνο $t=1.1\text{min}$) που οφείλεται στην ακεταλδεΐδη (CH_3CHO). Δύο ακόμη σημαντικές κορυφές με αισθητά μικρότερη ένταση (μικρότερη από το 10% της έντασης της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης), εμφανίζονται σε χρόνους $t=1.5$ και 3.3min και αντιστοιχούν σε ακετόνη ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) και κροτοναλδεΐδη ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) [40,42].

Επιπλέον χρωματογραφικές κορυφές παρατηρούνται σε μεγαλύτερους χρόνους και αντιστοιχούν σε ουσίες υψηλότερου μοριακού βάρους. Ωστόσο οι ενώσεις που αντιστοιχούν στις κορυφές αυτές δεν μπορούν να προσδιοριστούν με βεβαιότητα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

Η φωτοαναμόρφωση επιτυγχάνεται με την σταδιακή οξείδωσή των οργανικών ενώσεων από τις φωτοπαραγόμενες οπές (h^+), προς CO_2 , η οποία συνοδεύεται από αναγωγή του νερού από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια (e^-).

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, δείχνουν ότι η επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωσή της και τον σχηματισμό τόσο ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους (ακεταλδεΐδη) και συνεπώς CO_2 , όσο και τον σχηματισμό ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους (ακετόνη και κρότοναλδεΐδη).

Μία πιθανή πορεία που προτείνεται για να εξηγηθεί η παρουσία των διάφορων ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης, συνοψίζεται στο Σχήμα 6.32.

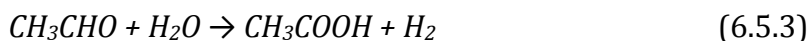
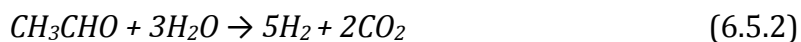


Σχήμα 6.32: Πιθανή πορεία αντιδράσεων κατά την φωτοκαταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης [21]

Σύμφωνα με το Σχήμα 6.32, η ακεταλδεΐδη προκύπτει από την αφυδρογόνωση της αιθανόλης και ακολουθεί η μεταφορά των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού [21,41].

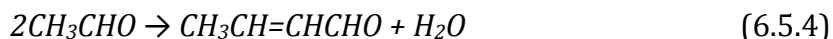


Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [21], η ακεταλδεΐδη στη συνέχεια μπορεί να αναμορφωθεί σε CO_2 και H_2 (Εξ.6.5.2) ή να μετατραπεί σε οξικό οξύ (Εξ.6.5.3).



Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός, ότι οξικό οξύ δεν έχει ανιχνευθεί από το GC-MS. Αυτό ίσως να οφείλεται σε πιθανή εξάτμισή του στο Rotary Evaporator ή παρουσία NaOH να σχηματίζεται οξικό νάτριο και έτσι να μην ανιχνεύεται.

Ο σχηματισμός της κροτοναλδεΐδης πιθανώς να οφείλεται στην αλδολική συμπύκνωση της ακεταλδεΐδης:



Η αντίδραση, μπορεί να προχωρήσει με ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών $\cdot CH_3CHO$.

Ομοίως η ακετόνη, μπορεί να σχηματιστεί με την αλληλεπίδραση της ακεταλδεΐδης (ή του οξικού οξέος) με τις ρίζες $\cdot CH_3$, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αλληλεπίδραση των οργανικών ριζών (C_xH_y), με τα προϊόντα που υπάρχουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ή/και στο διάλυμα, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μορίων με μεγαλύτερα μήκη αλυσίδας άνθρακα και έτσι να εξηγηθεί και η παρουσία των άγνωστων οργανικών στοιχείων μεγάλου μοριακού βάρους που έχουν ανιχνευθεί στην παρούσα μελέτη. Αυτά τα μεγάλου μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα, είναι και ενδεχομένως εκείνα που ευθύνονται για το κίτρινο χρώμα που παρουσιάζει το διάλυμα, έπειτα από μεγάλους χρόνους φωτοβολήσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Στο παρόν Κεφάλαιο έχουμε μελετήσει την επίδραση του pH των ηλεκτρολυτών και του είδους των προς φωτοαποικοδόμηση ουσιών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου.

Έχουμε καταλήξει στα συμπεράσματα:

- Το pH επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων υδροξυλίου, τόσο ευκολότερα πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης στο φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί.
- Η μεγάλη διαφορά ΔpH σε κελί που αποτελείται από δύο θαλάμους, παρέχει στο σύστημα την χημική πόλωση που χρειάζεται για να κινηθούν τα ηλεκτρόνια από την άνοδο στην κάθοδο, χωρίς να απαιτείται εξωτερική επιβολή δυναμικού.
- Από τις αλκοόλες που μελετήθηκαν, η πιο αποδοτική φαίνεται να είναι η αιθανόλη και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε στην πλειονότητα των πειραμάτων μας.

- Μεταξύ των πολυολών και σακχάρων που έχουν εξεταστεί, η γλυκερόλη είναι εκείνη που εκτός από τη σημαντική απόδοση που παρέχει σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί, μπορεί να βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόν του bio-diesel.
- Σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις ($C_xH_yO_z$), μπορούν να λειτουργήσουν ως θυσιαστήριες ουσίες και να οδηγήσουν στον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών.
- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από την χρήση αλκοολών, πολυολών και σακχάρων και διάφορων τασιενεργών ουσιών, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα μικρότερα μόρια λειτουργούν, στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες πολύ πιο αποδοτικά σε σχέση με τα μεγαλύτερα. Όσο μεγαλύτερου μεγέθους είναι τα προς οξείδωση μόρια, απαιτούνται περισσότερα βήματα για την αδρανοποίηση και ολική αποικοδόμηση τους.
- Από τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων παρατηρήσαμε, ότι το ρεύμα στο σκοτάδι είναι σχεδόν μηδενικό και ανεξάρτητο από την παρουσία ή όχι οργανικού «καυσίμου».
- Σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική λειτουργία, στον θάλαμο της ανόδου, ο οποίος περιέχει ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, μπορεί να συντεθούν ουσίες υψηλού μοριακού βάρους. Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι ανθεκτικές στην φωτοοξείδωση και το γεγονός αυτό καθιστά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης πιο αργή και την απόδοση της κυψελίδας χαμηλή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Legrini O., Oliveros E. and Braun A.M., Chem. Reviews, 93 (1993) 671
- [2] Bahnemann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N., in: R.G. Zepp, G.R. Heltz, D.G. Crosby (Eds.), Aquatic Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994
- [3] Siffert B., Metzger J.M., Colloids Surf. 53 (1991) 79
- [4] Poullos I. and Tsachpinis I., J. Chem. Technol. Biotechnol., 71 (1999), p. 349
- [5] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 991
- [6] Tang W.Z. and Huang C.P., Wat. Res., 29 (1995) 745
- [7] Tunesi S. and Anderson M., J. Phys. Chem. 95 (1991) 3399
- [8] Konstantinou I.K., Albanis T.A., Appl. Catal. B: Environ. 49 (2004) 1
- [9] Shourong Z., Qingguo H., Jun Z. and Bingkun W., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108 (1997) 235

- [10] Concalves M.S.T., Oliveira-Campos A.M.F., Pinto M.M.S., Plasencia P.M.S. and Queiroz M.J.R.P., *Chemosphere* 39 (1999) 781
- [11] Galindo C., Jacques P. and Kalt A., *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, 130 (2000) 35
- [12] Sharma A., Rao P., Mathur R.P. and Ametha S.C., *J. Photochem. Photobiol. A*, 86 (1995) 97
- [13] Sakthivel S., Neppolian B., Palanichamy M., Arabindoo B. and Murugesan V., *Indian J. Chem. Tech.* 6 (1999) 161
- [14] Ohnishi T, Nakato Y, Tsubomura H. *Ber Bunsen Ges* 79 (1975) 523
- [15] Azzam M.O., Tarazi M., Tahboub Y., *Journal of Hazardous Materials*, B75 (2000) 99
- [16] Scaife D.E., Oxide semiconductor in photoelectrochemical conversions of solar energy, *Solar Energy* 25 (1980) 41-54
- [17] Ohno T., Izumi S., Fujihara K., Masaki Y., Matsumura M., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6801
- [18] Mavroides J.G., Tchernev D.I., Kafalas J.A., Kolesar D.F., *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 1023
- [19] De Tacconi N.R., Wenren H., MacChesney D., Rajeshwar K., *Langmuir* 14 (1998) 2933
- [20] Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Verykios X.E., Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal. Lett.* 122 (2008) 26–32
- [21] Sakata T., Kawai T., *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 341
- [22] Asshokumar M., *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 427
- [23] Blount C.M., Buchholz J.A., Falconer J.L., *J. Catal.* 197 (2001) 303
- [24] Ueno H., Nemoto J., Ohnuki K., Horikawa M., Hoshino M., Kaneko M., *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897
- [25] Antoniadou M., Lianos P., *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 307–313
- [26] Antoniadou M., Bouras P., Strataki N., Lianos P., *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5045–5051
- [27] Drew K., Girishkumar G., Vinodgopal K., Kamat P.V., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11851
- [28] Seger B., Kamat P.V., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18946
- [29] Antoniadou M., Kondarides D.I., Labou D., Neophytides S., Lianos P., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 592–597
- [30] Φιλίππιδης Ν.Ι., Φωτοηλεκτροκαταλυτική αδρανιοποίηση ρύπων σε υδατικά διαλύματα, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2008.

- [31] Antoniadou M., Lianos P., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010) 6240
- [32] Antoniadou M., Lianos P., *Photochemical and Photobiological Sciences* 10 (2011) 431
- [33] Daskalaki V.M. and Kondarides D.I., Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions, *Catal. Today* 144 (2009)75–80
- [34] Li M., Li Y., Peng S., Lu G. and Li S., Photocatalytic hydrogen generation using glycerol waste water over Pt/TiO₂, *Front. Chem. China*, 4 (2009) 32–38
- [35] Canterino M., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R. and Caprio V., Energy recovery in waste water decontamination: Simultaneous Photocatalytic oxidation of an organic substrate and electricity generation, *Water Res.*, 43 (2009) 2710–2716
- [36] Kawai M., Kawai T., Naito S., Tamaru K., The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/TiO₂: production of H₂ and aldehyde from gaseous alcohol and water, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 58-62
- [37] Στρατάκη Ν., Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2009
- [38] Kawai T. and Sakata T., *J. Chem. Commun.* (1980) 694
- [39] Kaneko M., Nemoto J., Ueno H., Gokan N., Ohnuki K., Horikawa M., Saito R., Shibata T., *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336
- [40] Antoniadou M., Kondarides D.I., Lianos P., *Catal. Lett.* 129 (2009) 344
- [41] Nada A.A., Barakat M.H., Hamed H.A., Mohamed N.R., Veziroglu T.N. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 687
- [42] Panagiotopoulou P., Antoniadou M., Kondarides D.I., Lianos P., *Appl. Catal. B: Environmental* 100 (2010) 124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ TiO_2

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο 6, έχει παρουσιαστεί η χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη, που μπορεί αποδοτικά να συμβάλει στην αποικοδόμηση οργανικών αποβλήτων.

Ωστόσο, το TiO_2 , είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.2\text{eV}$), ο οποίος διεγείρεται μόνο από υπεριώδη ακτινοβολία (δηλαδή με μήκος κύματος μικρότερο από 380nm). Πρακτικά, ο παράγοντας αυτός, περιορίζει τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγή φωτοδιέγερσης.

Η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO_2 , μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα, αυξάνοντας την απόκριση του υλικού, προς το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας και εμποδίζοντας την αντίδραση επανασύνδεσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων με τις σπές.

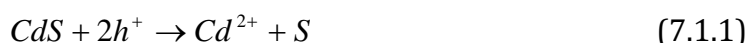
Η τροποποίηση αυτή, μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως έχουμε αναφέρει και στο Κεφάλαιο 1. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη του συνδυασμού ημιαγωγών σε επαφή μεταξύ τους και η προσπάθεια αύξησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 με εναπόθεση μετάλλων .

7.1 Συνδυασμός ημιαγωγών

Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενα κεφάλαια, θεωρητικά το κατώτερο όριο ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού είναι 1.23eV, όμως λόγω απωλειών, η συνηθέστερη επιλογή για την αποτελεσματική μετατροπή των φωτονίων σε χημική ενέργεια είναι 2.0eV.

Ωστόσο ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα 2.0-2.5eV είναι συνήθως χημικά (φωτοχημικά) ασταθείς, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται σε υδατικά διαλύματα [1-5]. Για παράδειγμα, το CdS, ενώ έχει ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (2.4eV) και ένα αρκετά αρνητικό δυναμικό (-0.7eV vs. NHE) δεν είναι ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση όταν χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση του νερού [3,6-8].

Ειδικότερα το CdS διασπάται από τις φωτοπαραγόμενες σπές, σύμφωνα προς:



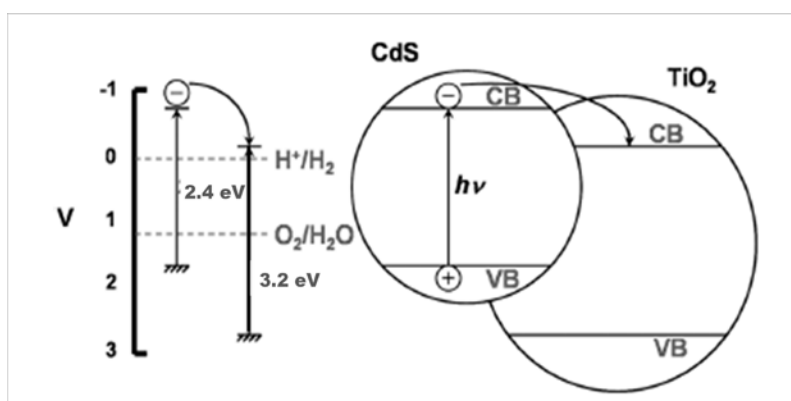
Η χρήση δύο ημιαγωγών με κατάλληλες ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, σε επαφή μεταξύ τους, θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τον επιτυχημένο

διαχωρισμό των φορέων φορτίου, όπως επίσης και για την επέκταση της απόκρισης του φωτοκαταλύτη στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

7.2 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS/TiO₂

Το πιο χαρακτηριστικό σύστημα σύνθετου ημιαγωγού είναι το CdS/TiO₂, καθώς το μικρότερο ενεργειακό χάσμα του CdS και το αρνητικότερο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητάς του, επιτρέπει τη μεταφορά φορτίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο.

Όταν ακτινοβολείται με ορατό φως, το CdS διεγείρεται και τα δημιουργούμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητάς του στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, ενώ οι οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους του διεγερμένου ημιαγωγού (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1: Θέσεις ζωνών στο σύστημα ημιαγωγών CdS/TiO₂ [9]

Στην παρούσα εργασία έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για να αποδειχθεί η χρήση του CdS ως φωτοευαίσθητοποιητή του TiO₂.

Στα πειράματα αυτά, με την άνοδο να περιέχει CdS/TiO₂ (μέθοδος SILAR), η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα λειτούργησε στο ορατό φως με χρήση λάμπας Xe. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας έχει μετρηθεί στη θέση όπου τοποθετείται η φωτο-άνοδος και ήταν ίση με 50mW/cm².

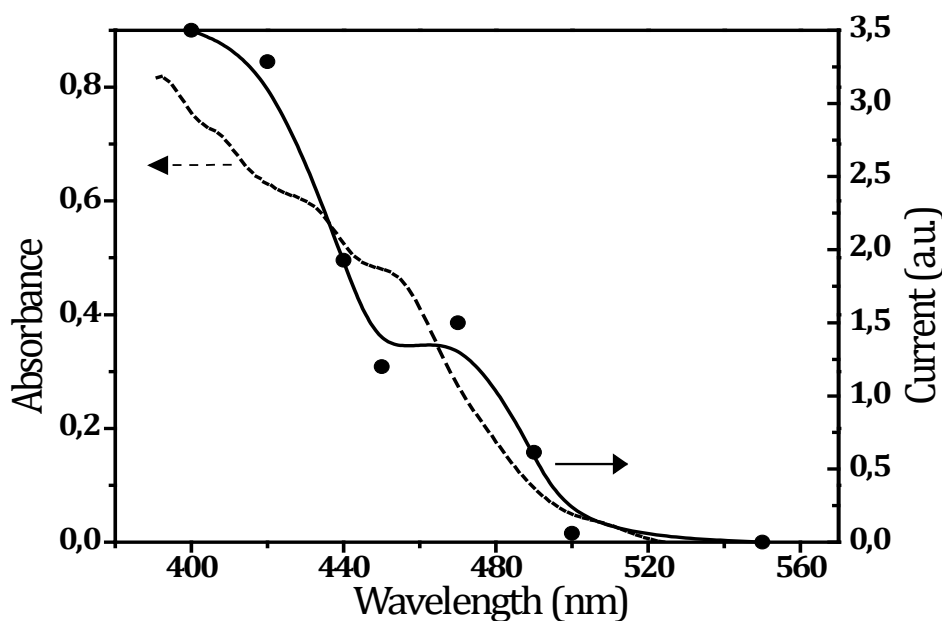
Αυτό που αποδεικνύεται αρχικά, είναι ότι το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο ανόδου, όντως λειτουργεί με ακτινοβόληση στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας.

Για το λόγο αυτό έχουμε καταγράψει το ρεύμα βραχυκύκλωσης, που παράγεται σε φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα δύο θαλάμων, για διαφορετικά μήκη κύματος που επιλέχθηκαν με τη φίλτρων περιθλάσεως, τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση μόνο ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Ο ηλεκτρολύτης ανόδου στις μετρήσεις αυτές περιείχε (1.0M) NaOH/20% κ.ο. αιθανόλης και διαχωριζόταν με μεμβράνη Nafion από τον ηλεκτρολύτη της καθόδου που περιείχε (1.0M) H₂SO₄.

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελείται από αγωγίμο γυαλί FTO με εναπόθεση $\text{TiO}_2(\text{P25})$ και επίστρωση Pt.

Το μετρούμενο ρεύμα, διαιρείται με την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο ηλεκτρόδιο ανόδου και είναι διαφορετική για κάθε φίλτρο. Το ρεύμα που λαμβάνουμε δίνεται από τη συνεχόμενη γραμμή στο Σχήμα 7.2. Η έναρξη της απόκρισης παρατηρείται περίπου στα 520nm και έχει μία αναμενόμενη συμπεριφορά για ένα ημιαγωγό CdS. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης του CdS και είναι επίσης χαρακτηριστική για τον ημιαγωγό.



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα φάσματος απορρόφησης και παραγωγής ρεύματος, συναρτήσει του μήκους κύματος με τη χρήση φίλτρων περιθλάσεως

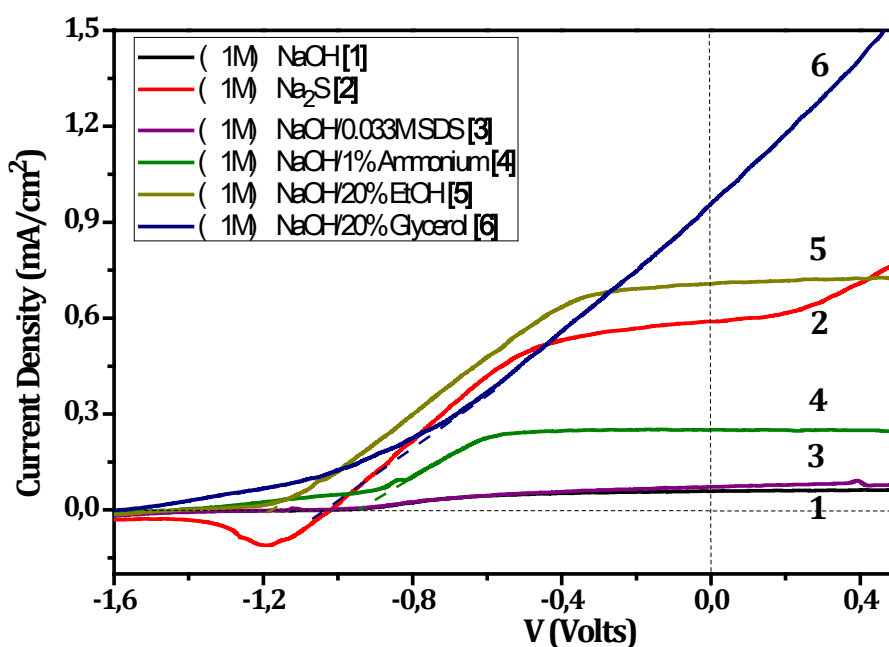
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα ο σύνθετος ημιαγωγός CdS/ TiO_2 , όντως διεγείρεται με το ορατό φως και έτσι η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση διάφορων ρύπων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.1.

| Ουσία προς οξείδωση | V_{oc} (Volts) | J_{sc} (mA/cm^2) | η (%) |
|---------------------|------------------|--------------------------------------|------------|
| - | 1.02 | 0.06 | 0.05 |
| EtOH (20% v.) | 1.42 | 0.71 | 0.58 |
| Glycerol (20% v.) | 1.57 | 0.95 | 0.47 |
| Ammonia (1% v.) | 1.44 | 0.25 | 0.27 |
| SDS (0.033mol/L) | 1.12 | 0.08 | 0.06 |

Πίνακας 7.1: Μετρήσεις τάσης-πυκνότητας ρεύματος με ακτινοβολία της κυψελίδας με ορατό φως και χρήση διάφορων ουσιών προς οξείδωση στο θάλαμο της ανόδου, ο οποίος περιέχει (1.0M) NaOH

Όπως παρατηρούμε, τόσο η τάση όσο και η πυκνότητα ρεύματος, είναι μικρότερες συγκριτικά με την περίπτωση του καθαρού TiO_2 και τη διέγερσή του με υπεριώδες φως, όμως το παρόν σύστημα παρουσιάζει σημαντική αύξηση στην απόδοση. Στην περίπτωση του TiO_2 και με προσθήκη στον ηλεκτρολύτη ανόδου 20%κ.ο. αιθανόλης, η απόδοση υπολογίζεται 0.16% όμως αυξάνεται στο 0.58% όταν ως φωτοάνοδος χρησιμοποιείται CdS/TiO_2 .

Και στην περίπτωση αυτή, όπως και με το ηλεκτρόδιο TiO_2 , οι τιμές του παραγόμενου ρεύματος είναι υψηλότερες στην περίπτωση της προσθήκης αιθανόλης και γλυκερόλης στον ηλεκτρολύτη της ανόδου και χαμηλότερες απουσία οποιασδήποτε «θυσιαστήριας» ένωσης.



Σχήμα 7.3: Σχηματική απεικόνιση των μετρήσεων τάσης-πυκνότητας ρεύματος για διάφορους ηλεκτρολύτες και διάφορες προς οξείδωση ουσίες

Στο Σχήμα 7.3, παρουσιάζονται οι μετρήσεις τάσης και πυκνότητας ρεύματος που έχουν γίνει με τη χρήση (1M) NaOH στον ηλεκτρολύτη της ανόδου (όπως και στον Πίνακα 7.1), αλλά και μέτρηση με αλλαγή του ηλεκτρολύτη και χρήση (1M) Na₂S.

7.3 Σύστημα $\text{CdS}/\text{TiO}_2\text{-Pt}$

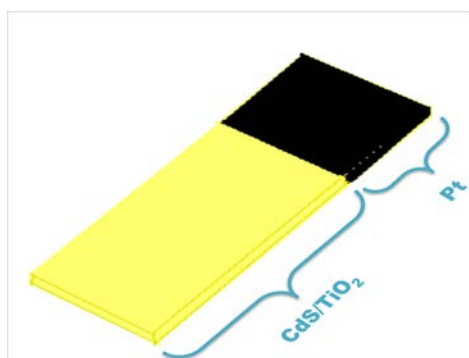
Πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί και για μετρήσεις του ρυθμού φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου. Όπως είδαμε, το CdS λειτουργεί ως φωτοευαίσθητοποιητής σε υδατικά διαλύματα, όμως η απόδοση του συστήματος CdS/TiO_2 σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, είναι χαμηλή, σχεδόν μηδενική. Αυτό που είναι απαραίτητο στο σύστημα αυτό, είναι η παρουσία μίας «παγίδας» ηλεκτρονίων, όπως είναι ο Pt. Βέβαια στην

προσπάθεια εναπόθεσης λευκοχρύσου στο CdS/TiO₂, το σύστημα και πάλι δεν λειτούργησε αποδοτικά. Ίσως η ταυτόχρονη παρουσία CdS και Pt στο TiO₂ να μην είναι συμβατή [10]. Για το λόγο αυτό, χωρίσαμε σε αγώγιμο υπόστρωμα (FTO 3cm x 8cm) τον φωτοκαταλύτη CdS/TiO₂ σε μία επιφάνεια 3cm x 5cm (15cm²) από τον λευκόχρυσο (3cm x 3cm) (Σχήμα 7.4).

Αυτός ο συνδυασμός του Pt και CdS/TiO₂ σε FTO, ισοδυναμεί με ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί με άνοδο τον φωτοκαταλύτη και κάθοδο τον λευκόχρυσο, πάντα σε συνθήκες βραχυκυκλώματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το αγώγιμο υπόστρωμα είναι απαραίτητο για την παροχή καναλιού για την ροή των ηλεκτρονίων από τον διεγερμένο φωτοκαταλύτη. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο υπόστρωμα FTO και στη συνέχεια ρέουν στον καταλύτη Pt, όπου ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου παράγοντας μοριακό υδρογόνο.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτές ήταν ενός θαλάμου, στο πάνω μέρος του οποίου υπάρχουν σωληνώσεις για την είσοδο και έξοδο αερίων.



Σχήμα 7.4: Ηλεκτρόδιο CdS/TiO₂-Pt

Η πηγή ακτινοβολίας ήταν λάμπα Xe με ένταση ακτινοβολίας στην θέση όπου ήταν τοποθετημένος ο φωτοκαταλύτης 100mW/cm².

Η μονοχρωματική ακτινοβολία εξασφαλίζεται και πάλι με χρήση φίλτρων περίθλασης και η έντασή της εξαρτάται από τη διέλευση του μήκους κύματος που επιτρέπει κάθε φίλτρο.

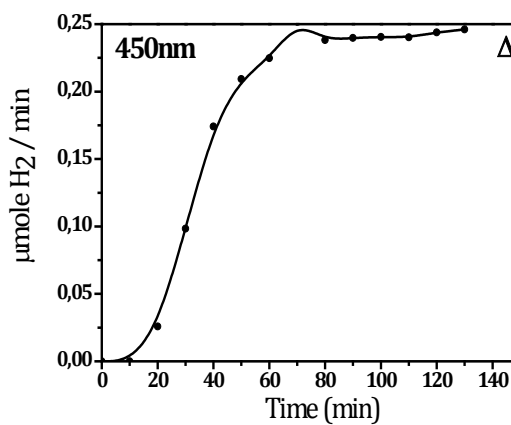
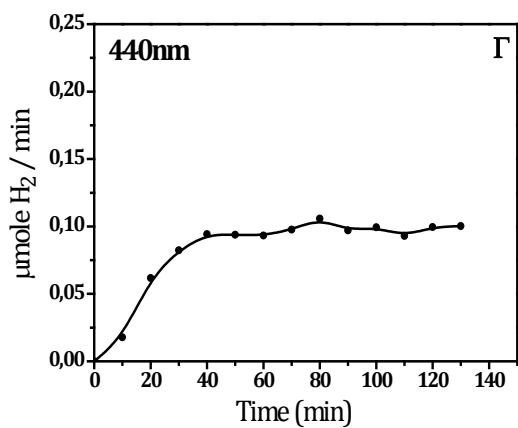
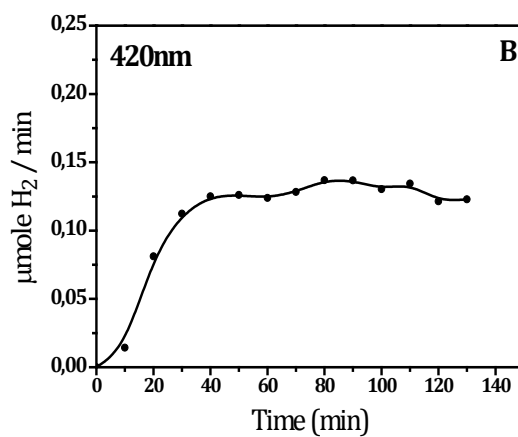
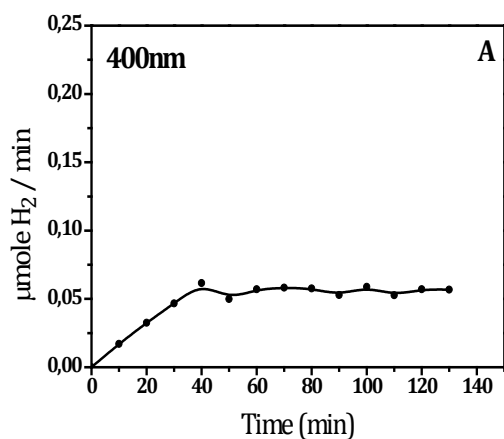
Ο ηλεκτρολύτης περιείχε (0.2M)NaOH/20%v. αιθανόλης και ο φωτοκαταλύτης CdS/TiO₂(P25) παρασκευάστηκε με τη μέθοδο SILAR με 10 κύκλους εναπόθεσης.

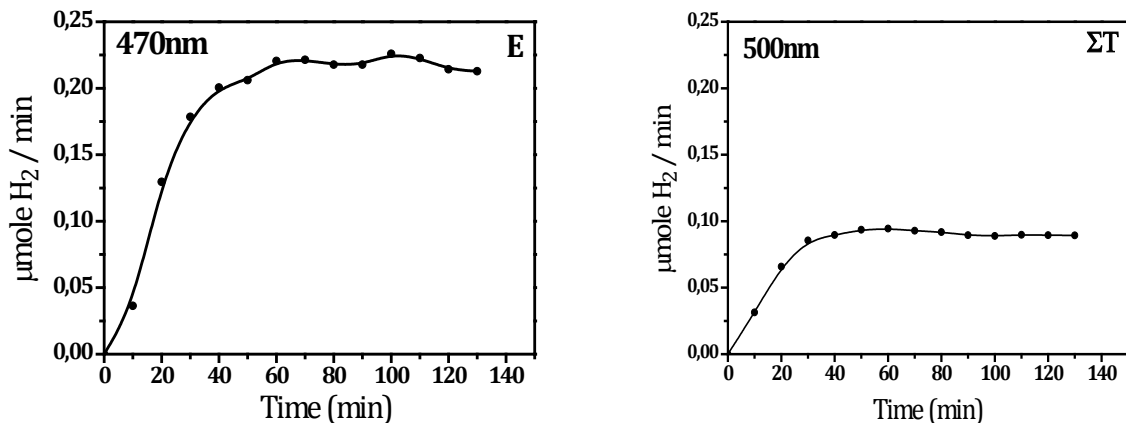
Για τα φίλτρα που έχουμε χρησιμοποιήσει, η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε και δίνεται στον Πίνακα 7.2.

| Μήκος Κύματος (nm) | Ένταση Ακτινοβολίας (mW/cm ²) |
|--------------------|---|
| 400 | 0.075 |
| 420 | 0.180 |
| 440 | 0.270 |
| 450 | 0.600 |
| 470 | 0.320 |
| 500 | 0.280 |

Πίνακας 7.2: Μετρούμενη ένταση ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος του οποίου επιτρέπουν τη διέλευση φίλτρα περιθλασης

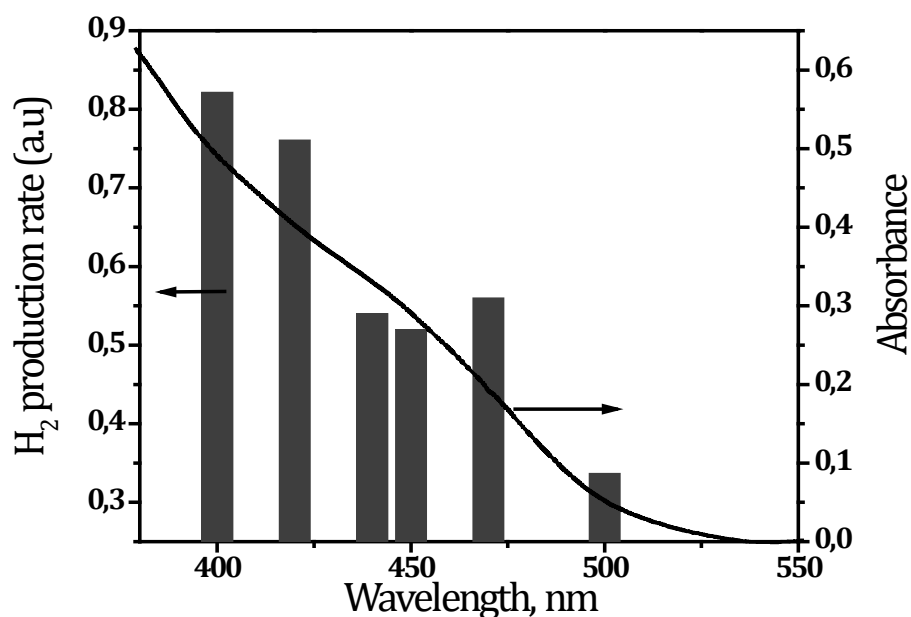
Ο αντίστοιχος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με τη χρήση των φίλτρων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.5(A-ΣΤ).





Σχήμα 7.5: Ρυθμός παραγωγής H_2 συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά μήκη κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας. (A:400nm, B:420nm, Γ:440nm, Δ:450nm, E:470nm, ΣΤ:500nm)

Για κάθε περίπτωση μέτρησης παραγωγής υδρογόνου από τις πιο πάνω, παίρνουμε την μέγιστη τιμή του ρυθμού παραγωγής και διαιρούμε με την αντίστοιχη ένταση της ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 7.6 μαζί με το φάσμα απορρόφησης του CdS/TiO_2 .

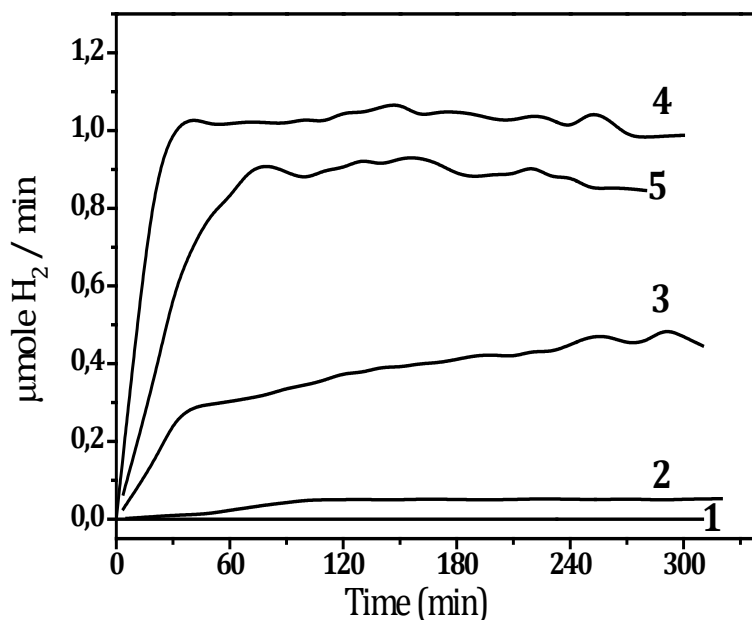


Σχήμα 7.6: Διάγραμμα ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με τη χρήση φίλτρων περιθλάσεως (max value/ένταση ακτινοβολίας) και φάσματος απορρόφησης, συναρτήσει του μήκους κύματος

Ο διαχωρισμός του λευκοχρύσου από το σύστημα ημιαγωγών, επιβάλλει στα ιόντα υδρογόνου, που παράγονται κατά την φωτοοξείδωση να διανύουν μεγάλες αποστάσεις εντός του διαλύματος. Κατά συνέπεια το διάλυμα πρέπει να παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσθήκη ηλεκτρολύτη.

Στην παρούσα εργασία έχουν πραγματοποιηθεί διάφορα πειράματα για την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη.

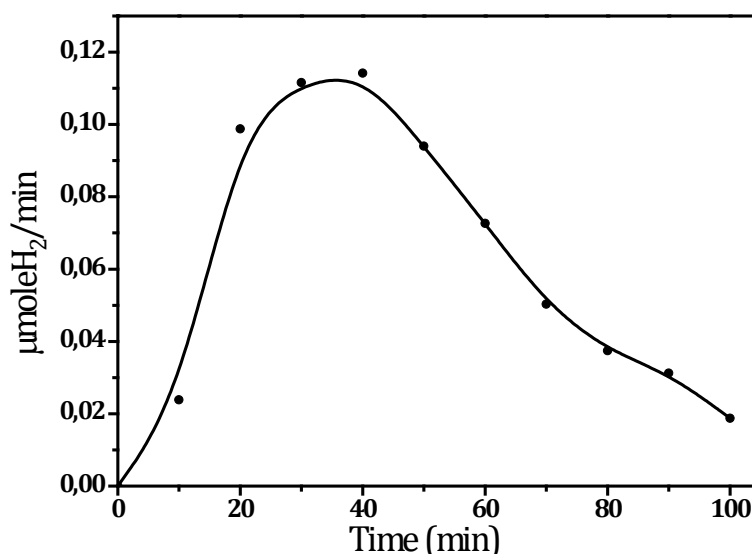
Η επίδραση των διάφορων ηλεκτρολυτών στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7.



Σχήμα 7.7: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με χρήση διάφορων ηλεκτρολυτών **(1)** χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, **(2)** (0.1M) Na₂SO₃, **(3)** (0.1M) NaOH, **(4)** (0.2M) NaOH, **(5)** (0.5M) NaOH. Το διάλυμα σε όλες τις περιπτώσεις περιείχε 20%κ.ο. αιθανόλη.

Όπως παρατηρείται, οι καμπύλες του Σχήματος 7.7, αποτελούνται από ένα αυξανόμενο τμήμα το οποίο χαρακτηρίζει το χρονικό διάστημα για την συσσώρευση του μοριακού υδρογόνου στον αντιδραστήρα, ενώ στη συνέχεια φτάνουν σε ένα πλατό, το οποίο χαρακτηρίζει το διάστημα με σταθερό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Ο ρυθμός παραγωγής είναι διαφορετικός για κάθε ηλεκτρολύτη. Απουσία οποιουδήποτε ηλεκτρολύτη στο διάλυμα ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν σχεδόν μηδενικός. Για την ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολυτών (0.1M)(Καμπύλες 2 και 3), το NaOH αποδεικνύεται πιο αποδοτικό από το Na₂SO₃. Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, ήταν ακόμη υψηλότερος με την προσθήκη (0.2M) NaOH, όμως μειώθηκε με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH. Η παρουσία του NaOH δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέρος της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας επηρεάζεται από την παρουσία ιόντων υδροξυλίου. Όταν η συγκέντρωση των υδροξυλίων αυξήθηκε υπερβολικά, προφανώς πολλά φωτοπαραγόμενα ιόντα υδρογόνου αντέδρασαν με τις υδροξυλομάδες για την παραγωγή νερού.

Στην περίπτωση προσθήκης οξέων το σύστημα δεν δούλεψε σωστά. Στην πραγματικότητα ο φωτοκαταλύτης αποσπάστηκε από το ηλεκτρόδιο σε πολύ χαμηλό pH, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η μέτρηση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8.



Σχήμα 7.8: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με προσθήκη στο διάλυμα (0.2M) H₂SO₄

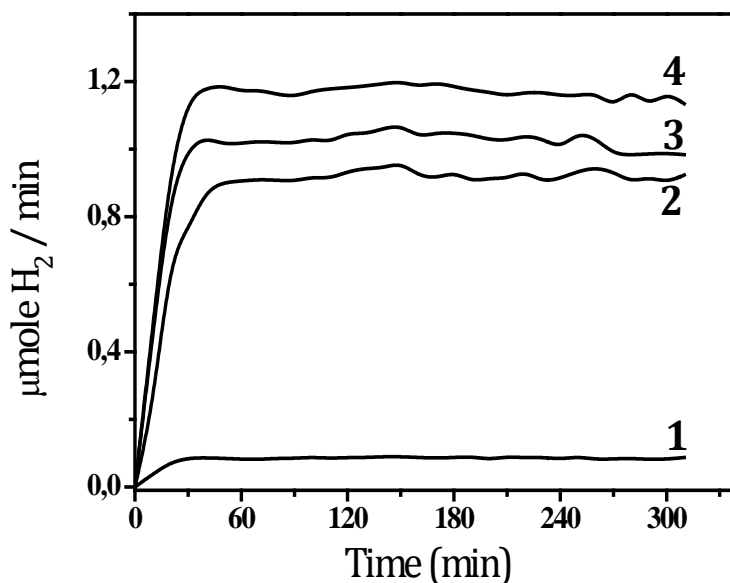
Από τα παραπάνω διαλύματα συμπεραίνουμε, ότι ο πιο αποδοτικός ηλεκτρολύτης για το σύστημα CdS/TiO₂-Pt, είναι το NaOH, σε συγκέντρωση (0.2M).

Τον ηλεκτρολύτη αυτό λοιπόν χρησιμοποιήσαμε και για την μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

Απουσία αιθανόλης, μόνο μικρή ποσότητα υδρογόνου παρήχθη, προφανώς εξαιτίας της οξειδωτικής διάσπασης του νερού.

Καθώς η ποσότητα της αιθανόλης αυξανόταν, το ίδιο παρατηρήθηκε και στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Η υψηλότερη τιμή στην παραγωγή υδρογόνου παρατηρήθηκε παρουσία 50% κ.ο αιθανόλης, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από το 10% κ.ο. ο ρυθμός αύξησης του παραγόμενου υδρογόνου ήταν σχετικά μικρός (Σχήμα 7.9).

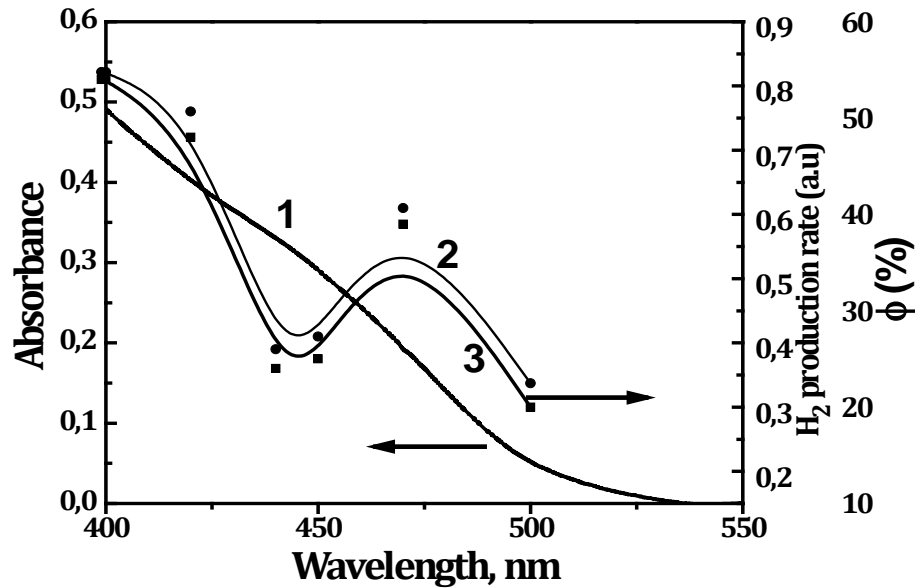
Γενικά το CdS, παρουσιάζει μεγαλύτερη ευστάθεια και αποδοτικότητα, μόνο παρουσία «θυσιαστήριων» ενώσεων, δηλαδή δοτών ηλεκτρονίων. Λόγω των ατελειών που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdS τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια παγιδεύονται στα χαμηλότερα επίπεδα της επιφάνειας του ημιαγωγού και επανασυνδέονται με τις φωτοπαραγόμενες οπές. Επιπλέον εξαιτίας των διάφορων επιφανειακών προσμίξεων (όπως π.χ.CdO), οι οπές που δεν επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια οξειδώνουν τον ίδιο τον καταλύτη [12]. Για τους λόγους αυτούς η προσθήκη θυσιαστήριων ενώσεων αυξάνει την ενεργότητα των καταλυτών CdS.



Σχήμα 7.9: Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε ηλεκτρολύτη (0.2M) NaOH. **(1)** 0%v. EtOH, **(2)** 10%v. EtOH, **(3)** 20%v. EtOH, **(4)** 50% EtOH

Προκειμένου να εκτιμηθεί η κβαντική απόδοση της διαδικασίας και να κρίνουμε την φωτοκαταλυτική ικανότητα του συγκεκριμένου φωτοκαταλύτη, μελετήσαμε το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Χρησιμοποιήθηκε και πάλι μία σειρά από φίλτρα περίθλασης και στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζεται και πάλι το φάσμα απορρόφησης του CdS/TiO₂, μαζί με το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου για το επιλεγμένο μήκος κύματος και την αντίστοιχη κβαντική απόδοση. Οι τιμές διορθώθηκαν για την ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από το κάθε φίλτρο.



Σχήμα 7.10: Φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη CdS/TiO₂ (1) μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (2, ●) Κβαντική απόδοση του παραγόμενου μοριακού υδρογόνου (3, ■)

Στη συνέχεια μελετήσαμε την επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε επιλεγμένο μήκος κύματος, μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 470nm, ώστε να υπολογιστεί πιο σωστά η κβαντική απόδοση.

Μία πρόχειρη εκτίμηση της κβαντικής απόδοσης, μπορεί να ληφθεί από τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού των μορίων υδρογόνου που παράγονται ανά μονάδα χρόνου και του συνολικού αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν στον καταλύτη στον ίδιο χρόνο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναγκαία δύο ηλεκτρόνια για την παραγωγή ενός μορίου υδρογόνου.

Έτσι για ρυθμό R ($\mu\text{mol}/\text{min}$), ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν αποτελεσματικά ανά μονάδα χρόνου είναι,

$$n_e = 2 \times R \times 10^{-6} N / 60 \text{ electrons} / s \quad (7.3.1)$$

όπου N είναι ο αριθμός Avogadro.

Αν η αντίστοιχη ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον καταλύτη είναι P (mW), ο αριθμός των φωτονίων που προσπίπτουν ανά μονάδα χρόνου είναι,

$$n_p = 10^{-12} \times P \times \lambda / hc \quad (7.3.2)$$

όπου λ το μήκος κύματος σε nm, h η σταθερά του Planck και c η ταχύτητα του φωτός.

Έτσι η κβαντική απόδοση των ηλεκτρονίων σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση:

$$\phi = n_e / n_p \quad (7.3.3)$$

Δηλαδή,

$$\phi = \frac{3988 \times R(\mu\text{mol} / \text{min})}{\lambda(\text{nm}) \times P(\text{mW})} \quad (7.3.5)$$

Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είναι 15cm^2 και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τη χρήση του φίλτρου στα 470nm , στη θέση όπου είναι τοποθετημένος ο φωτοκαταλύτης, είναι $0.32\text{mW}/\text{cm}^2$. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση αυτή:

$$P = 15 \times 0.32 = 4.8\text{mW} \quad (7.3.6)$$

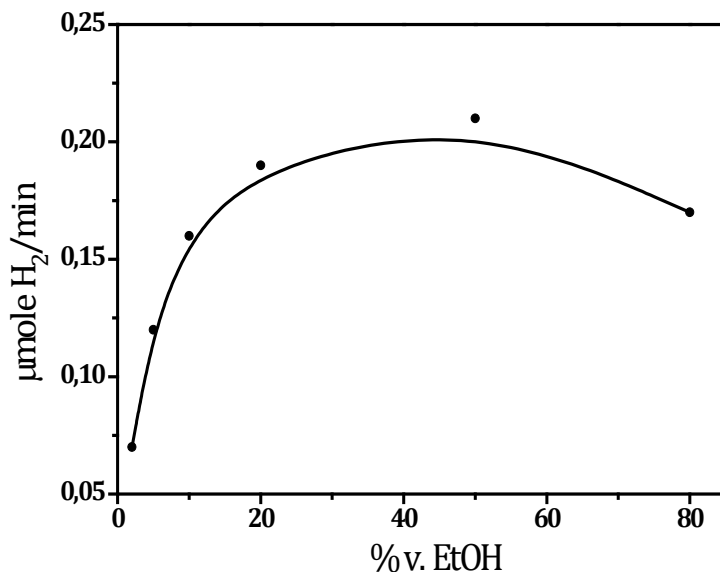
Εισάγοντας την τιμή P και την τιμή της αντίστοιχης R υπολογίσαμε την κβαντική απόδοση, οι τιμές της οποίας παρατίθενται στον Πίνακα 7.3.

| Συγκέντρωση αιθανόλης %κ.ο. | Ρυθμός παραγωγής H_2 ($\mu\text{mol}/\text{min}$) | Κβαντική απόδοση ϕ (%) |
|-----------------------------|--|-----------------------------|
| 2 | 0.07 | 12 |
| 5 | 0.12 | 21 |
| 10 | 0.16 | 29 |
| 20 | 0.19 | 34 |
| 50 | 0.21 | 37 |
| 80 | 0.17 | 30 |

Πίνακας 7.3: Τιμές του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και κβαντική απόδοση για μονοχρωματική ακτινοβολία στα 470nm , συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει (0.2M) NaOH .

Οι τιμές του παραγόμενου μοριακού υδρογόνου παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 7.11. Αυτό που παρατηρούμε είναι μία γρήγορη αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου παρουσία μικρών συγκεντρώσεων αιθανόλης (μέχρι 10% κ.ο.), ενώ η περαιτέρω αύξηση της σημειώνει μικρότερο ρυθμό αύξησης του παραγόμενου υδρογόνου. Στη συγκέντρωση 50% κ.ο. πήραμε την υψηλότερη τιμή. Με αύξηση της συγκέντρωσης στο 80% κ.ο. είχαμε αντίθετα αποτελέσματα. Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου έχει μειωθεί αρκετά.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η απόδοση των αποτελεσματικών ηλεκτρονίων μεταβάλλεται αναλόγως. Η μέγιστη απόδοση είναι 37% και επιτεύχθηκε με παρουσία 50% κ.ο. αιθανόλης.



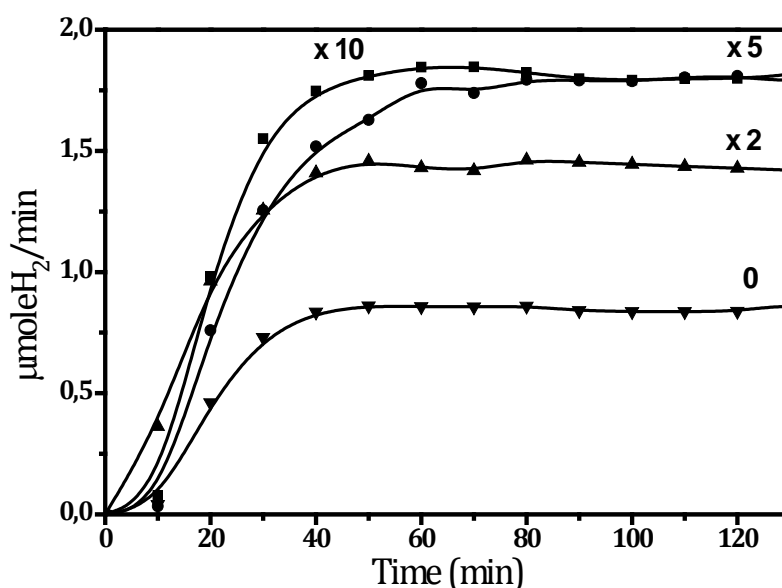
Σχήμα 7.11: Ρυθμός παραγωγής μοριακού υδρογόνου παρουσία αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις και διέγερση με μονοχρωματική ακτινοβολία 470nm

Τα μέχρι αυτό το σημείο αποτελέσματα, έχουν ληφθεί με τον φωτοκαταλύτη να περιέχει $\text{TiO}_2(\text{P25})$ και με 10 κύκλους εναπόθεση CdS με τη μέθοδο SILAR (10 εναλλαγές σε διαλύματα (0.1M) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και (0.1M) Na_2S).

Αυτό που μελετήσαμε στη συνέχεια είναι κατά πόσο μεταβάλλεται ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με την μεταβολή των στρώσεων CdS πάνω στο TiO_2 .

Έχουμε εξετάσει την περίπτωση του σκέτου $\text{TiO}_2(\text{P25})$ συγκριτικά με 2, 5 και 10 κύκλους εναπόθεσης CdS στην επιφάνειά του.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.12.



Σχήμα 7.12: Ρυθμός παραγωγής μοριακού υδρογόνου για διαφορετικούς κύκλους εναπόθεσης CdS στο TiO_2 . (0, 2, 5, 10 κύκλοι) σε διάλυμα που περιέχει (0.2M) $\text{NaOH}/20\% \text{v. EtOH}$

Αυτό που παρατηρούμε στο Σχήμα 7.12, είναι η αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με την αύξηση του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης CdS. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα λαμβάνουμε με 10 κύκλους εναπόθεσης για τη δημιουργία CdS.

7.4 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS-ZnS και CdS-ZnS/TiO₂

Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες, έχει διαπιστωθεί ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του CdS μπορεί να βελτιωθεί με την παρουσία ZnS [11].

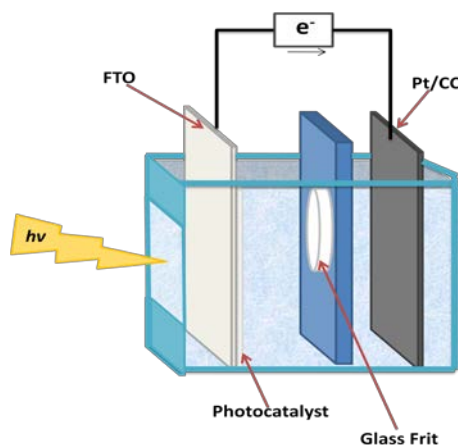
Για το λόγο αυτό, έχουμε πραγματοποιήσει πειράματα χρησιμοποιώντας σύνθετους ημιαγωγούς CdS-ZnS και CdS-ZnS/TiO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Ο συνδυασμός των δύο ημιαγωγών και ο περαιτέρω συνδυασμός τους με το TiO₂, έχει αποδειχθεί πιο αποδοτικός συγκριτικά με το σκέτο CdS ή το συνδυασμό CdS/TiO₂.

Με το συνδυασμό αυτό, θέλουμε να επιτύχουμε, εκτός από τη φωτοδιέγερση από το ορατό τμήμα της ακτινοβολίας και σταθερότητα του φωτοκαταλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα φωτοβόλησης.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των σύνθετων αυτών ημιαγωγών είναι Plexi Glass δύο θαλάμων οι οποίοι διαχωρίζονται με Glass frit, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.13.

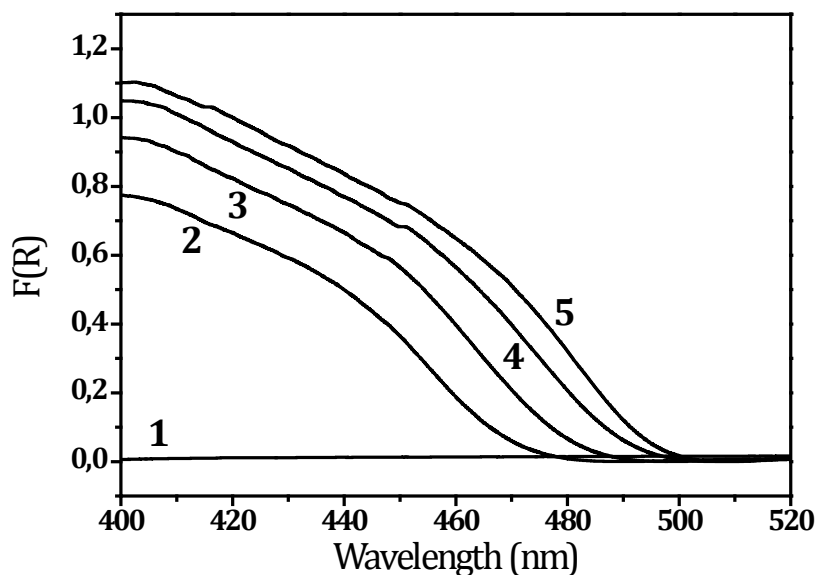
Το ηλεκτρόδιο ανόδου σε όλες τις μετρήσεις ήταν Carbon Cloth (0.5 Pt/cm²).



Σχήμα 7.13: Σχηματική απεικόνιση φωτοαντιδραστήρα

7.4.1 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS-ZnS/TiO₂

Για την μελέτη της σύζευξης ημιαγωγών CdS-ZnS σε TiO₂ στην ορατή ακτινοβολία, έχουμε εξετάσει αρχικά τα φάσματα απορρόφησής τους για διαφορετικές αναλογίες ιόντων καδμίου και ιόντων ψευδαργύρου. Τα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.14.



Σχήμα 7.14: Φάσμα απορρόφησης για σύνθετους ημιαγωγούς (1) 100% ZnS/TiO₂, (2) (75%ZnS-25% CdS)/TiO₂, (3) (50%ZnS-50%CdS)/TiO₂, (4) (25%ZnS-75%CdS)/TiO₂, (5)100% CdS. Όλα τα φάσματα έχουν καταγραφεί με ηλεκτρόδιο TiO₂ ως αναφορά.

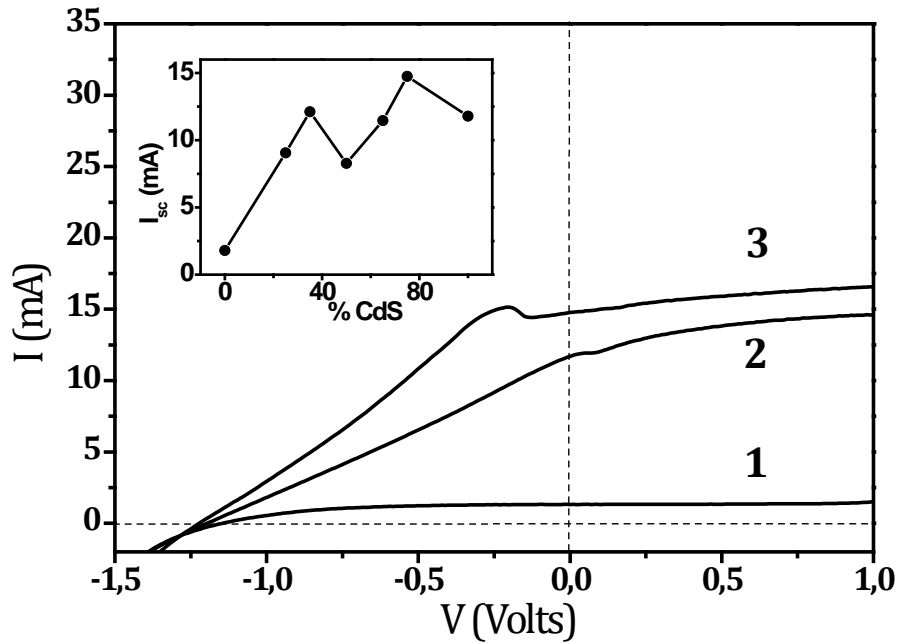
Η παρασκευή των ηλεκτροδίων CdS-ZnS/TiO₂ δεν διαφέρει από εκείνη των CdS/TiO₂.

Σε αγώγιμο γυαλί FTO επιστρώνεται πάστα εμπορικής Degussa P25 (3x4cm²) και θερμαίνεται στους 550°C.

Τα CdS και ZnS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, εναποτίθενται στο ηλεκτρόδιο TiO₂ με τη μέθοδο SILAR. Για την εναπόθεση αυτή παρασκευάζονται δύο υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν: το ένα διάλυμα Cd(NO₃)₂·4H₂O ή Zn(NO₃)₂·6H₂O ή συνδυασμό των δύο και το δεύτερο διάλυμα Na₂S·9H₂O. Η συνολική συγκέντρωση των ιόντων μετάλλων και η αντίστοιχη συγκέντρωση των ιόντων θείου είναι (0.1M). Το ηλεκτρόδιο στεγνώνει μετά από ολοκλήρωση 10 κύκλων SILAR.

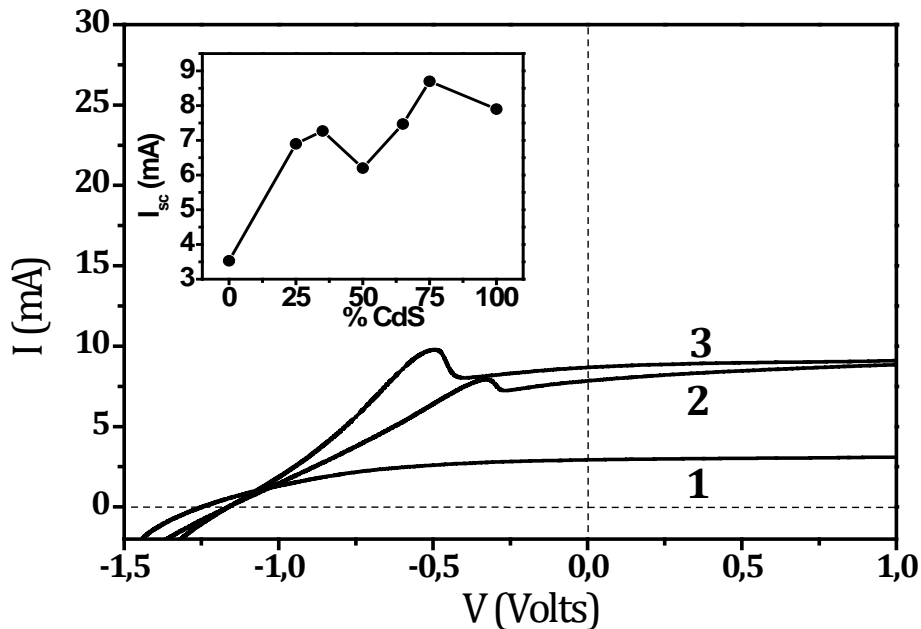
Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη του συνδυασμού CdS-ZnS/TiO₂ περιέχει (0.5M) NaOH, τόσο στο θάλαμο ανόδου όσο και στο θάλαμο καθόδου. Ενώ στο θάλαμο ανόδου έχει επίσης προστεθεί αιθανόλη συγκέντρωσης 10%κ.ο. ως θυσιαστήρια ένωση.

Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζονται καμπύλες I-V για διαφορετικά ηλεκτρόδια ανόδου υπό ακτινοβολία με λάμπα Xe καθώς και η μεταβολή του ρεύματος βραχυκυκλώματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του CdS στον φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 7.15: Καμπύλες I-V με ακτινοβόληση με λάμπα Xe και ηλεκτρόδιο ανόδου: (1) TiO_2 , (2) CdS/TiO_2 και (3) (75% CdS -25% ZnS)/ TiO_2 . Ένθετο: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης με την συγκέντρωση του CdS (0 ηλεκτρολύτης ανόδου περιέχει (0.5M) $\text{NaOH}/10\%v.\text{EtOH}$)

Τα ίδια πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί και με ακτινοβόληση με υπεριώδες φως, για την απόδειξη της φωτοευαισθητοποίησης του TiO_2 . Τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.16.



Σχήμα 7.16: Καμπύλες I-V με ακτινοβόληση με Black Light και ηλεκτρόδιο ανόδου: (1) TiO_2 , (2) CdS/TiO_2 και (3) (75% CdS -25% ZnS)/ TiO_2 . Ένθετο: Μεταβολή του ρεύματος βραχυκύκλωσης με την συγκέντρωση του CdS (0 ηλεκτρολύτης ανόδου περιέχει (0.5M) $\text{NaOH}/10\%v.\text{EtOH}$)

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα 7.15 και 7.16, παρατηρούμε πόσο πιο αποδοτική είναι η κυψελίδα που περιέχει CdS όταν φωτοβολείται με λάμπα Xe.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό στο Σχήμα 7.16 είναι η εμφάνιση οξειδωτικών κορυφών σε δυναμικά $V=-0.49V$ (Καμπύλη 3) και $V=-0.32V$ (Καμπύλη 2), γεγονός που δείχνει την οξείδωση των σουλφιδίων των μετάλλων.

Οι φωτοδημιουργούμενες οπές στη ζώνη σθένους του διοξειδίου του τιτανίου μεταφέρονται στην πιο ηλεκτραρνητική ζώνη σθένους του σύνθετου ημιαγωγού αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεσή τους με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια. Ο διαχωρισμός αυτός των φορέων φορτίου, όπως αναμενόταν, αυξάνει τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια την ροή ρεύματος μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.

Το CdS λειτουργεί ως φωτοευαίσθητοποιητής και σε αυτό το σύστημα και με βάση τα αποτελέσματα μας ο συνδυασμός του με ZnS είναι ακόμα πιο αποδοτικός.

Αποτελέσματα με διαφορετικές αναλογίες CdS και ZnS στο ηλεκτρόδιο ανόδου παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.4.

| CdS % | <u><i>Xe Lamp</i></u> | | <u><i>Black Light</i></u> | |
|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| | I_{sc} (mA) | V_{oc} (Volts) | I_{sc} (mA) | V_{oc} (Volts) |
| 0 | 1.8 | 1.20 | 3.6 | 1.20 |
| 25 | 9.2 | 1.25 | 6.9 | 1.20 |
| 35 | 11.9 | 1.23 | 7.3 | 1.20 |
| 50 | 8.3 | 1.23 | 6.1 | 1.20 |
| 65 | 11.5 | 1.19 | 7.4 | 1.17 |
| 75 | 14.8 | 1.21 | 8.7 | 1.16 |
| 100 | 11.7 | 1.20 | 7.8 | 1.16 |
| TiO₂ (σκέτο) | 1.3 | 1.20 | 3.0 | 1.25 |

Πίνακας 7.4: Τιμές Ρεύματος βραχυκυκλώματος και Δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε κυψελίδα δύο θαλάμων (όπου η άνοδος αποτελείται από (CdS-ZnS)/TiO₂), συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε CdS, υπό ακτινοβολήση σε ορατό και υπεριώδες φως.

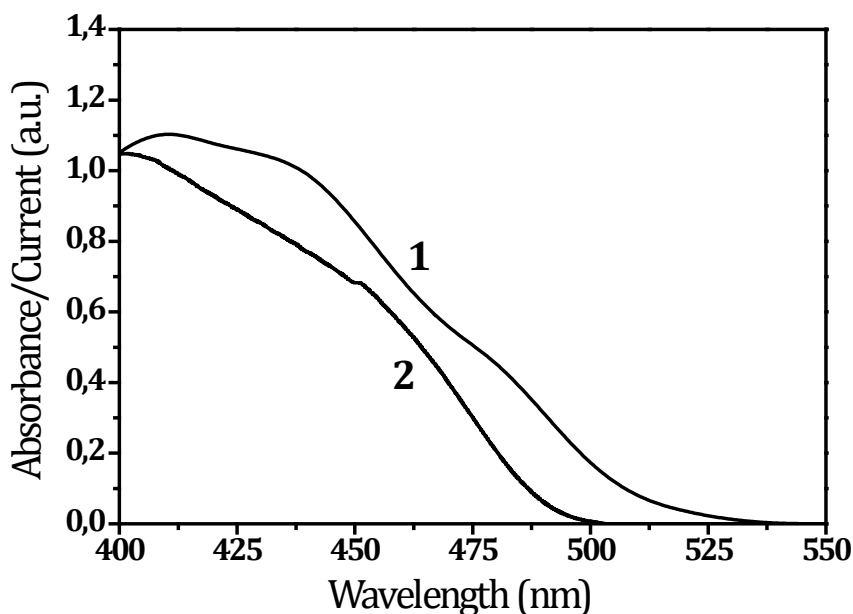
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4, παρατηρούμε ότι οι τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης αυξάνονται σημαντικά με την προσθήκη σουλφιδίων των μετάλλων, τόσο για την περίπτωση φωτοβολήσεως με Black Light όσο και για φωτοβολήση με λάμπα Xe. Και στις δύο περιπτώσεις το TiO₂ σκέτο δίνει τις χαμηλότερες τιμές.

Η τιμή του I_{sc} αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε CdS και έχουν αναδειχθεί δύο μέγιστα, στις συγκεντρώσεις CdS 35% και CdS 75%. Η μέγιστη τιμή ρεύματος λαμβάνεται

με CdS 75%-ZnS 25%. Η παρουσία δύο ανώτατων ορίων έχει επίσης αναφερθεί και από άλλους ερευνητές. Για παράδειγμα οι De et al. [13] και Roy and De [14] παρατήρησαν δύο μέγιστα στις περιεκτικότητες 20% και 60% CdS, τα οποία συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι αναφορές άλλων ερευνητών για παρουσία μέγιστων αποδόσεων σε διαφορετικές αναλογίες CdS : ZnS. Για παράδειγμα οι White et al. [15] διαπίστωσαν μέγιστη απόδοση με ZnS 50%- CdS 50%, ενώ οι Rebek-Rusek [16] και Koca [11,17] για ZnS 80%-CdS 20%. Η διαφοροποίηση των αναλογιών CdS-ZnS για μέγιστες αποδόσεις, πιθανόν να οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των υλικών και στα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι υψηλότερες τιμές του ρεύματος στην περίπτωση του 100% CdS/TiO₂ συγκριτικά με την περίπτωση του 100% ZnS/TiO₂, είναι αναμενόμενες καθώς το CdS απορροφά στο ορατό φως, ενώ ο ZnS διεγείρεται μόνο από υπεριώδη ακτινοβολία, το ποσοστό της οποίας στο προσομοιωμένο ηλιακό φως είναι πολύ μικρό και ως εκ τούτου η διέγερση του είναι περιορισμένη υπό τις παρούσες συνθήκες (Σχήμα 7.14). Το ίδιο ισχύει και για το ηλεκτρόδιο που φέρει μόνο TiO₂.

Το γεγονός ότι ο συνδυασμός (CdS-ZnS)/TiO₂, είναι αποτελεσματικός υπό ορατή ακτινοβολία αποδεικνύεται και στο Σχήμα 7.17.



Σχήμα 7.17: Σύγκριση της απόκρισης του φωτορεύματος (1) και του φάσματος απορρόφησης (2) σε κυψελίδα όπου η φωτοάνοδος αποτελείται από (75% CdS-25% ZnS)/TiO₂.

Όπως φαίνεται, το σύστημα με φωτοάνοδο (75% CdS-25% ZnS)/TiO₂, αποκρίνεται στην ορατή ακτινοβολία και την απόκρισή του ακολουθεί και το φάσμα απορρόφησης, ενώ

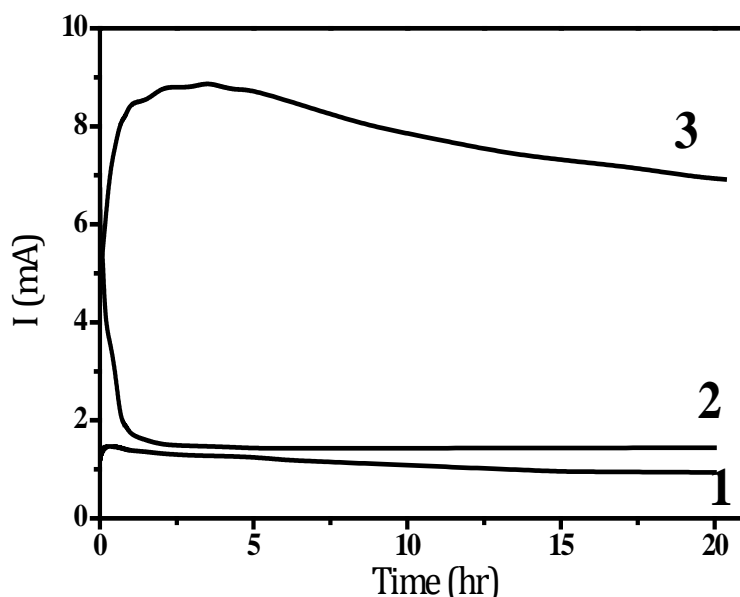
παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και με διαφορετικές αναλογίες CdS και ZnS στο ηλεκτρόδιο ανόδου.

Η αύξηση της απόδοσης στα συστήματα σύνθετων ημιαγωγών, αποτέλεσμα της παρουσίας του ZnS [16,18-20], έχει αποδοθεί στην κάλυψη των ατελειών της κρυσταλλικής δομής του CdS, όπως και των στρωμάτων που κείτονται ελάχιστα κάτω από την επιφάνειά του, από ιόντα Zn^{2+} . Με τον τρόπο αυτό παγιδεύονται τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και περιορίζεται η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορτίων με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος.

Επίσης η αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, οφείλεται και στην μετατόπιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Όταν πραγματοποιείται σύζευξη δύο ημιαγωγών, διαπιστώνεται μετατόπιση του δυναμικού οριζόντιας ζώνης (E_{FB}) προς πιο αρνητικές τιμές, όπως επίσης και μετατόπιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε επίπεδα ενδιάμεσα των αρχικών δυναμικών των δύο μεμονωμένων ημιαγωγών.

Το σύστημα (CdS75%-ZnS25%)/TiO₂, εκτός από τις μεγαλύτερες τιμές ρεύματος παρουσιάζει σταθερότητα έπειτα από αρκετές ώρες φωτοβόλησης παρουσία αιθανόλης στο θάλαμο της ανόδου.

Τα αποτελέσματα συγκριτικά με ηλεκτρόδιο που φέρει TiO₂, παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.18.

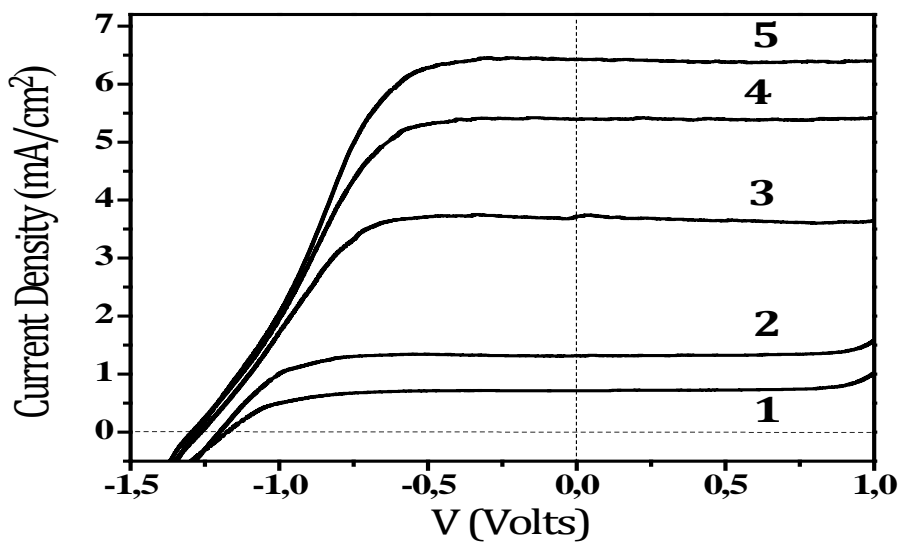


Σχήμα 7.18: εξέλιξη της παραγωγής ρεύματος υπό φωτοβόληση με ορατή ακτινοβολία για 20 ώρες. Οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου σε όλες τις περιπτώσεις ήταν (0.5M) NaOH. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε ηλεκτρόδια ανόδου: (1) TiO₂, παρουσία 5%v. EtOH στον ηλεκτρολύτη ανόδου, (2) (ZnS25%-CdS75%)/TiO₂, απουσία EtOH, (3) (ZnS25%-CdS75%)/TiO₂, παρουσία 5%v. EtOH

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.18, όταν η φωτοάνοδος ήταν TiO_2 το παραγόμενο ρεύμα αν και χαμηλό, παρέμεινε σταθερό για αρκετές ώρες. Στην περίπτωση του $(\text{ZnS}25\%-\text{CdS}75\%)/\text{TiO}_2$, παρουσία αιθανόλης οι τιμές του ρεύματος είναι αρκετά ψηλές και σταθερές για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ η μικρή μείωση που παρατηρείται ίσως να οφείλεται σε καταπόνηση του φωτοκαταλύτη και εν μέρει στην κατανάλωση του «καυσίμου».

Απουσία οποιασδήποτε θυσιαστήριας ένωσης (δότη ηλεκτρονίων), παρατηρήθηκε ταχεία μείωση του ρεύματος, η οποία αποδίδεται στη αυτοοξειδωση του φωτοευαίσθητοποιητή. Το επόμενο ζητούμενο είναι το κατά πόσο επηρεάζει η ένταση ακτινοβολίας την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του συστήματος $(\text{CdS}75\%-\text{ZnS}25\%)/\text{TiO}_2$. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν υπό τις ίδιες, με πιο πάνω, συνθήκες και το μόνο που αλλάζει σε κάθε μέτρηση είναι ένταση της ακτινοβολίας.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.19 και στον Πίνακα 7.5.



Σχήμα 7.19: Καμπύλες J-V για διαφορετική ένταση ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε (1) $10\text{mW}/\text{cm}^2$, (2) $20\text{mW}/\text{cm}^2$, (3) $50\text{mW}/\text{cm}^2$, (4) $75\text{mW}/\text{cm}^2$ και (5) $100\text{mW}/\text{cm}^2$

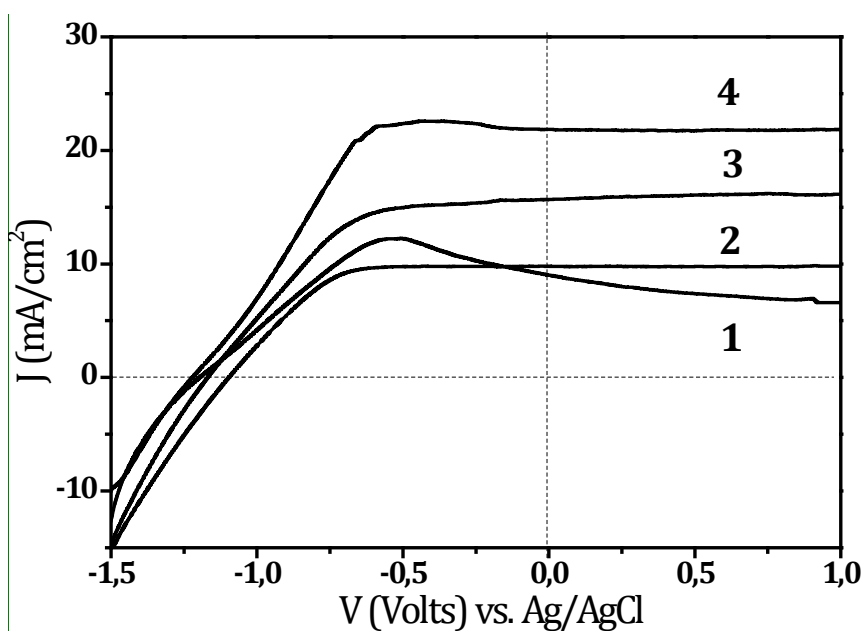
| Intensity of incident radiation ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) | J(mA/cm^2) | V(Volts) | $(JV)_{\text{max}}$ (mW/cm^2) | FF | η |
|--|------------------------------|----------|---|------|--------|
| 10 | 0.7 | 1.17 | 0.54 | 0.64 | 5.4 |
| 20 | 1.3 | 1.20 | 1.05 | 0.66 | 5.3 |
| 50 | 3.7 | 1.26 | 2.50 | 0.64 | 5.0 |
| 75 | 5.4 | 1.29 | 3.30 | 0.47 | 4.4 |
| 100 | 6.4 | 1.29 | 3.80 | 0.46 | 3.8 |

Πίνακας 7.5: Χαρακτηρισμός κυψελίδας για διαφορετική ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Αν και οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος, αυξάνουν όσο αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας, σύμφωνα με τα πιο πάνω δεδομένα, η κυψελίδα λειτουργεί πιο αποδοτικά όταν προσπίπτει χαμηλής έντασης ακτινοβολία. Τόσο η συνολική απόδοση (η), όσο και ο παράγοντας πλήρωσης (FF) μειώνονται όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός.

Αντίστοιχα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για την μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη.

Σε αντιδραστήρα ενός θαλάμου, ο ηλεκτρολύτης περιέχει (0.5M) NaOH και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούμε είναι: (CdS75%-ZnS25%)/TiO₂ ως ηλεκτρόδιο εργασίας, Carbon Cloth (0.5mg Pt/cm²) ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

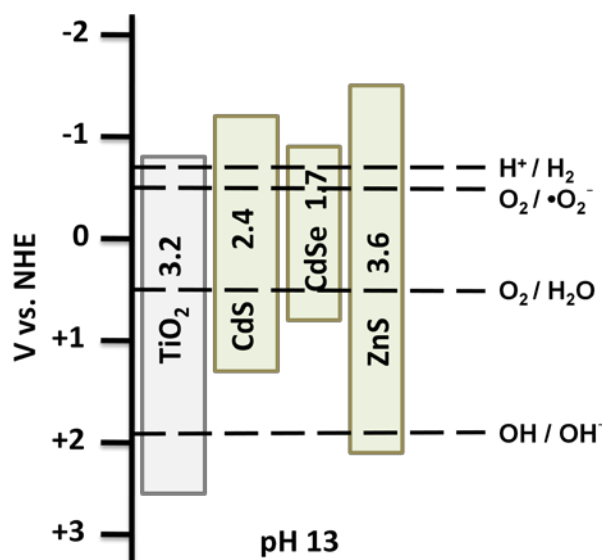


Σχήμα 7.20: Καμπύλες J-V, σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων για τη μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε: (1) 0%v. EtOH, (2) 0.1%v. EtOH, (3) 1%v. EtOH και (4) 5%v. EtOH

Παρατηρούμε ότι η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, συνοδεύεται από μία προοδευτική αύξηση του ρεύματος. Η παρουσία ενός καυσίμου, έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ενός σημαντικού ποσοστού φωτοδημιουργούμενων οπών, μειώνοντας την πιθανότητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων -οπών και αυξάνοντας το ρεύμα. Αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο Σχήμα 7.20, είναι η ανοδική κορυφή στην Καμπύλη 1, η οποία όμως με προσθήκη μίας μικρής ποσότητας αιθανόλης εξαφανίζεται. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η οξειδωτική φωτοδιάσπαση του ηλεκτροδίου μπορεί να παρεμποδιστεί παρουσία «θυσιαστήριων» ενώσεων.

7.4.2 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdSe/(CdS-ZnS)/TiO₂

Εκτός από τα σουλφίδια του καδμίου και του ψευδαργύρου, ένας άλλος ημιαγωγός με κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (1.7 eV) είναι το CdSe. Το μικρό ενεργειακό του χάσμα επιτρέπει στα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους να μετακινηθούν εύκολα στη ζώνη αγωγιμότητας όταν ο ημιαγωγός διεγείρεται με ακτινοβολία μικρότερη ή ίση των 730nm.



Σχήμα 7.21: Θέσεις ενεργειακών ζωνών ημιαγωγών σε αλκαλικό περιβάλλον

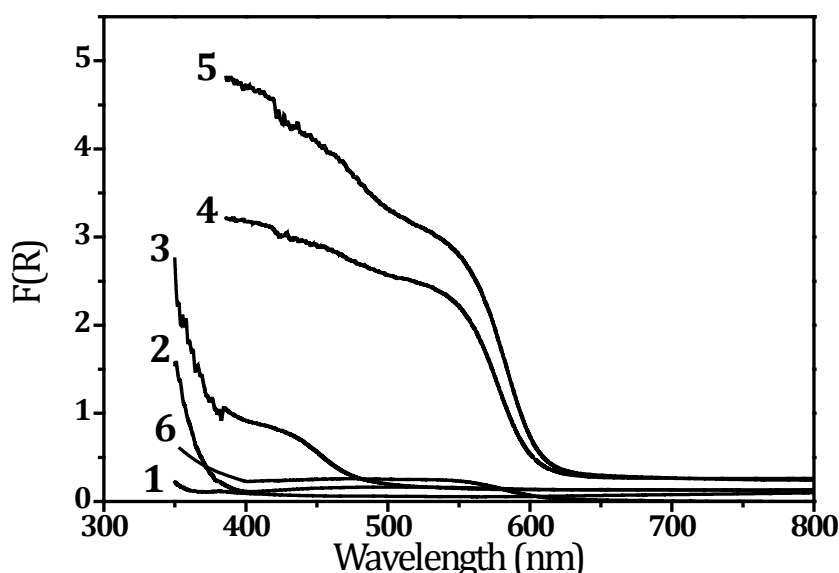
Το CdSe παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα [22] όταν χρησιμοποιείται ως φωτοευαισθητοποιητής, σε σχέση με οργανικές χρωστικές ουσίες και ως εκ τούτου έχουν γίνει πολλές προσπάθειες φωτοευαισθητοποίησης του TiO₂ στο ορατό φως. Οι Rincon et al [23,24] ανέφεραν την χημική εναπόθεση CdSe για την φωτοευαισθητοποίηση TiO₂ σε φωτοβολταϊκά κελιά. Οι Fang et al. [25,26] έδειξαν επίσης ότι η τροποποίηση ηλεκτροδίου TiO₂ με CdSe μπορεί να επεκτείνει το φάσμα απορρόφησης στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει εκτενείς έρευνες σχετικά με τη χρήση συστήματος CdSe/TiO₂ σε φωτοηλεκτροκαταλυτικά συστήματα.

Το CdSe, στην παρούσα εργασία δημιουργείται μέσω εναπόθεσης σε χημικό λουτρό πάνω στο αγωγίμο υπόστρωμα που περιέχει είτε TiO₂, είτε (CdS75%-ZnS25%)/TiO₂. Μέθοδος παρασκευής περιγράφεται παρακάτω [27,28]. Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα (δ/μα Α) που περιείχε (0.08M) σκόνης Se παρουσία (0.2M) Na₂SO₃, σε συνεχή ανάδευση και θέρμανση (επαναρροή-refluxing) στους 80°C. Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 15 ώρες και στοχεύει στο σχηματισμό Na₂SeSO₃, η οποία αποτελεί πρόδρομη ένωση για την αργή αποδέσμευση ιόντων Se²⁻. Στη συνέχεια παρασκευάζονται δύο ακόμη διαλύματα που περιέχουν: (0.08M) CdSO₄ · 8/3 H₂O (δ/μα Β) και (0.12M)

$N(CH_2COONa)_3 \cdot H_2O$ (nitrilotriacetic acid trisodium salt) ($\delta/\mu\alpha \Gamma$). Το $\delta/\mu\alpha B$ αναμιγνύεται με το $\delta/\mu\alpha \Gamma$ και αναδεύεται για μερικά λεπτά. Ο συνδυασμός των δύο διαλυμάτων B και Γ, οδηγεί στο σχηματισμό ενός μίγματος το οποίο χρησιμοποιείται ως πρόδρομος για την αργή απελευθέρωση των ιόντων Cd^{2+} . Τέλος το διάλυμα (B+Γ) αναμιγνύεται με μέρος του $\delta/\mu\alpha A$ και το τελικό διάλυμα είναι εκείνο που θα χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση σε χημικό λουτρό. Η τελική συγκέντρωση των ιόντων Se^{2-} και Cd^{2+} είναι 0.08M/3M.

Η ιδέα της πιο πάνω διαδικασίας είναι να γίνει ένα μίγμα των πρόδρομων ουσιών, οι οποίες ελευθερώνουν αργά τα ιόντα σεληνίου και τα ιόντα καδμίου, έτσι ώστε να αντιδρούν μετά από προσρόφηση στο υπόστρωμα. Έτσι τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στο τελικό διάλυμα και στη συνέχεια τοποθετούνται στο ψυγείο σε θερμοκρασία $5^{\circ}C$ για 4 ώρες ή αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ώρες. Η επιλογή της θερμοκρασίας ή του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εξαρτάται από το υπόστρωμα. Έχει διαπιστωθεί ότι τα ηλεκτρόδια (ZnS-CdS)/ TiO_2 χρειάζονται μόνο 4 ώρες και χαμηλή θερμοκρασία για να απορροφήσουν σημαντικές ποσότητες CdSe, ενώ ηλεκτρόδια TiO_2 χρειάζονταν περισσότερες από 24 ώρες για την προσρόφηση CdSe. Η διαδικασία επιταχύνεται όταν η εναπόθεση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Προκειμένου να μελετήσουμε την προσρόφηση CdSe και το κατά πόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητής, συγκρίνουμε τα φάσματα απορρόφησης των ηλεκτροδίων παρουσία και απουσία του CdSe.



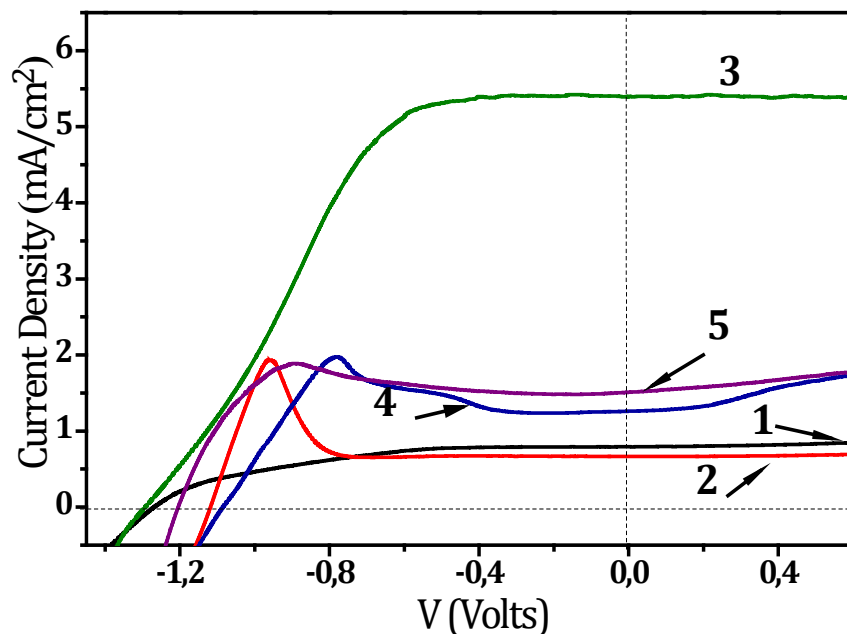
Σχήμα 7.22: Φάσματα απορρόφησης για ηλεκτρόδια που αντιστοιχούν : (1) Αγωγίμο γυαλί FTO, 2) TiO_2/FTO , (3) $ZnS-CdS/TiO_2/FTO$, (4) $CdSe/ZnS-CdS/TiO_2/FTO$ (5) $ZnS/CdSe/ZnS-CdS/TiO_2/FTO$ και (6) $CdSe/TiO_2/FTO$

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 7.22, όταν ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται σκέτο TiO_2 , η ποσότητα CdSe που προσροφάται είναι πολύ μικρή (Καμπύλη 6). Μεγαλύτερη απορρόφηση στο ορατό φως παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο όπου το CdSe εναποτέθηκε σε CdS-ZnS/TiO_2 και στην κορυφή του εναποτέθηκε ZnS με 2 κύκλους SILAR.

Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια ανόδου, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με τη χρήση Plexi glass αντιδραστήρα δύο θαλάμων διαχωρισμένων με Glass Frit, όπως και στην προηγούμενη παράγραφο.

Και οι δύο θάλαμοι περιέχουν (0.5M) NaOH , ενώ στον θάλαμο της ανόδου έχει προστεθεί 5% κ.ο. αιθανόλη. Η φωτοβόληση γίνεται με λάμπα Xe .

Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 7.23.



Σχήμα 7.23: Διαγράμματα J-V σε φωτοστοιχείο καυσίμου που τα ηλεκτρόδια ανόδου αντιστοιχούν σε (1) TiO_2 , (2) CdSe/TiO_2 (3) $(\text{ZnS25\%-CdS75\%})/\text{TiO}_2$ (4) $\text{CdSe}/(\text{ZnS25\%-CdS75\%})/\text{TiO}_2$ και(5) $\text{ZnS}/\text{CdSe}/(\text{ZnS25\%-CdS75\%})/\text{TiO}_2$.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 7.23, μέγιστη τιμή ρεύματος επιτυγχάνεται με φωτοάνοδο το ηλεκτρόδιο $(\text{CdS75\%-ZnS25\%})/\text{TiO}_2$ (Καμπύλη 3). Απουσία οποιουδήποτε φωτοευαισθητοποιητή οι τιμές του ρεύματος είναι πολύ χαμηλές, όπως φαίνεται και στην Καμπύλη 1 που αντιστοιχεί σε καθαρό TiO_2 . Όταν το CdSe εναποτίθεται σε TiO_2 παρατηρείται μια ανοδική κορυφή, γεγονός που υποδηλώνει την ισχυρή οξείδωση του CdSe , η οποία συνοδεύεται από πτώση του ρεύματος στο επίπεδο που είναι και το καθαρό TiO_2 . Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και με τα ηλεκτρόδια $\text{CdSe}/(\text{CdS75\%-ZnS25\%})/\text{TiO}_2$ και $\text{ZnS}/\text{CdSe}/(\text{CdS75\%-ZnS25\%})/\text{TiO}_2$ (Καμπύλες 4 και 5). Μία πιθανή εξήγηση για τη συμπεριφορά αυτή, μπορεί να σχετίζεται με το γεγονός ότι η ζώνη

αγωγιμότητας του CdSe έχει μικρή οξειδωτική δύναμη (Σχήμα 7.21) και ως αποτέλεσμα αυτού, οι οπές που συγκεντρώνονται στη ζώνη σθένους του CdSe να μην μπορούν να πραγματοποιήσουν αντιδράσεις οξείδωσης. Έτσι οι ημιαγωγοί αυτό-οξειδώνονται από τις φωτοδημιουργούμενες οπές.

Παρουσία του ZnS στην κορυφή του CdSe (Καμπύλη 5) προστατεύεται εν μέρει το CdSe και το ρεύμα παίρνει τιμές σχετικά μεγαλύτερες από το TiO₂.

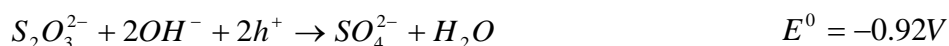
Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.23 οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο καλύτερος συνδυασμός ημιαγωγών είναι (CdS75%-ZnS25%)/TiO₂.

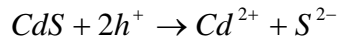
7.4.3 Σύνθετοι ημιαγωγοί CdS-ZnS (Απουσία TiO₂)

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα του Σχήματος 7.13 χρησιμοποιήθηκε επίσης με φωτοανόδους παρασκευασμένες με σύνθετους φωτοκαταλύτες CdS-ZnS, **χωρίς τιτάνια**, που προετοιμάστηκαν με τη δημιουργία πάστας όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4 (§4.1.4).

Το ηλεκτρόδιο καθόδου και στις μετρήσεις αυτές ήταν Carbon Cloth (0.5mg Pt/cm²). Κάνοντας χρήση ηλεκτρολυτών που περιείχαν (0.5M) NaOH παρήχθη αμελητέο, σχεδόν μηδενικό ρεύμα, ενώ με την προσθήκη αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη ανόδου παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές του ρεύματος που κυμαίνονταν μεταξύ 2.9 και 3.1mA, στην περίπτωση του 100% CdS. Η αντίστοιχη τάση ανοικτού κυκλώματος ήταν 0.8V. Ωστόσο οι τιμές του ρεύματος αυξήθηκαν περαιτέρω όταν ένα μείγμα (0.12M) Na₂S- (0.175M) Na₂SO₃, χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης χωρίς οποιοδήποτε οργανικό πρόσθετο.

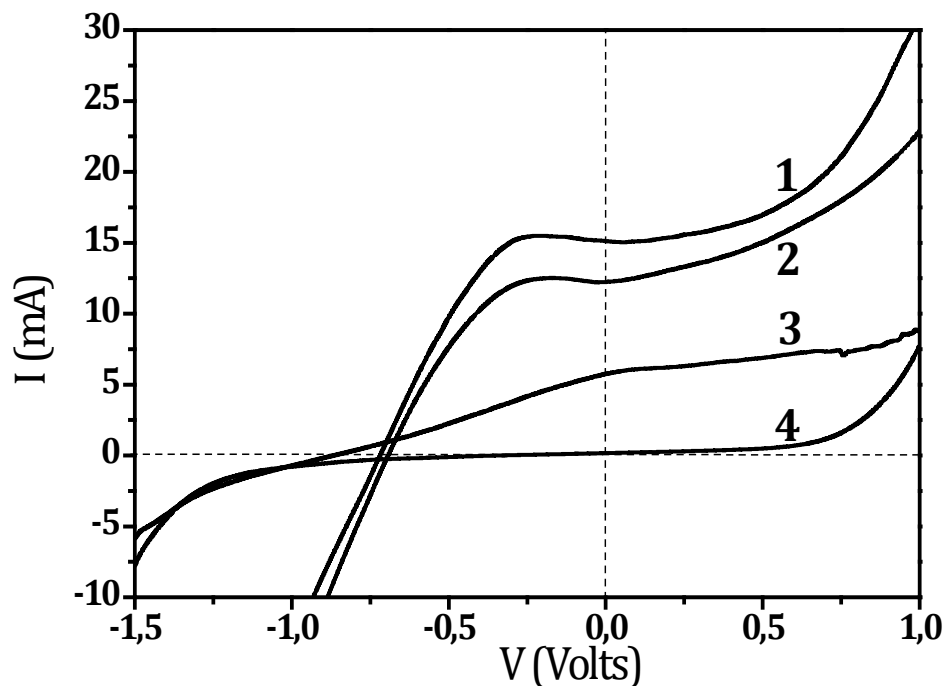
Οι αυξημένες τιμές με τη χρήση Na₂S/Na₂SO₃, οφείλονται στην ύπαρξη των ιόντων S²⁻ και SO₃²⁻, τα οποία δρουν ως θυσιαζόμενες ενώσεις με σκοπό την γρήγορη κατανάλωση των φωτοπαραγόμενων οπών και την παρεμπόδιση της φωτοδιάβρωσης του καταλύτη [16,29-31]. Συγκεκριμένα οι φωτοπαραγόμενες οπές οξειδώνουν τα ιόντα S²⁻, SO₃²⁻ λόγω του ότι τα δυναμικά οξειδοαναγωγής αυτών των στοιχείων είναι αρκετά υψηλότερα από το δυναμικό ανοδικής διάσπασης του CdS.





$$E_{\text{decomp}} = +0.32\text{V}$$

Δεδομένου ότι οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου, σε αυτά τα πειράματα, είναι ίδιοι, αφαιρέθηκε το Glass frit και η κυψελίδα λειτουργούσε σαν αντιδραστήρας ενός θαλάμου. Τα αποτελέσματα, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.24 δίνουν αρκετά μεγαλύτερες τιμές ρεύματος βραχυκύκλωσης για το 100% CdS συγκριτικά με το ZnS 100%. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι η διέγερση έγινε με λάμπα Xe, όπου η ένταση του υπεριώδους είναι πολύ μικρή και ο ZnS, όπως έχει ήδη αναφερθεί απορροφά μόνο στην περιοχή του υπεριώδους.

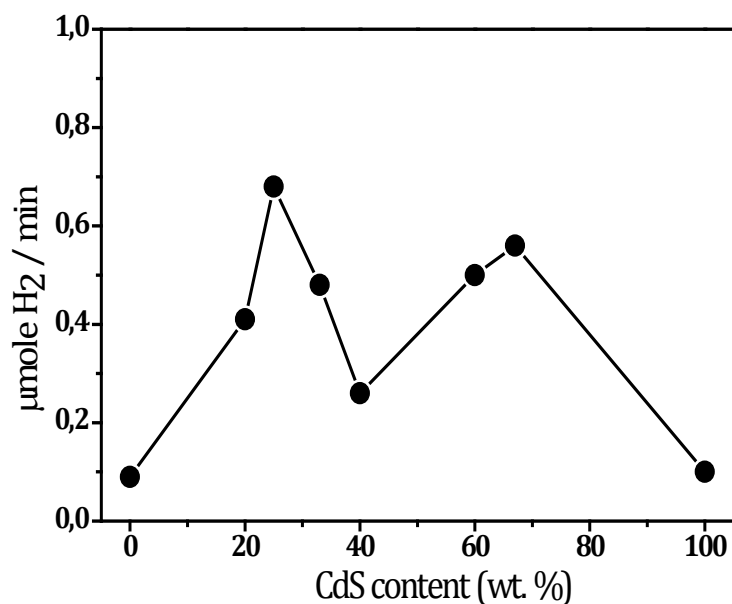


Σχήμα 7.24 : Καμπύλες I-V για φωτοανόδους που αντιστοιχούν σε: (1) 67% CdS-33% ZnS, (2) 100% CdS, (3) 25% CdS-75% ZnS και (4) 100% ZnS.

Οι σύνθετοι ημιαγωγοί CdS-ZnS δίνουν υψηλότερες τιμές ρεύματος με αύξηση του περιεχομένου CdS, όπως ήταν αναμενόμενο. Η μέγιστη απόδοση παρατηρήθηκε σε αναλογία CdS 67%-ZnS 33%. Αυτό το ανώτατο όριο, μπορεί να εξηγηθεί και πάλι με τον ίδιο τρόπο όπως και παραπάνω (CdS-ZnS/TiO₂), με τη κάλυψη δηλαδή των ατελειών της κρυσταλλικής δομής του θειούχου καδμίου από ιόντα ψευδαργύρου.

Ένα δεύτερο μέγιστο, παρατηρήθηκε επίσης με τον συνδυασμό CdS75% - ZnS25%.

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου (Σχήμα 7.25), όπου μέγιστη παραγωγή μοριακού υδρογόνου παρουσιάζεται με τις αναλογίες CdS-ZnS, 67-33% και 25-75%. [21]



Σχήμα 7.25: Μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου συναρτήσει της περιεκτικότητας του ηλεκτροδίου ανόδου σε CdS

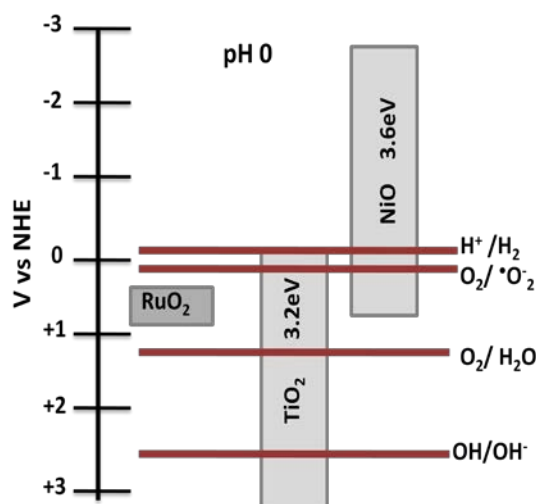
Ενδιαφέρον προκαλούν επίσης οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος στο Σχήμα 7.24. Όπως παρατηρούμε η τάση που μετράται στη περίπτωση του συνδυασμού CdS-ZnS, *απουσία* διοξειδίου του τιτανίου είναι αρκετά χαμηλότερη από ότι παρουσία του. Ως εκ τούτου οδηγούμαστε στο συμπέρασμα, ότι οι τιμές του δυναμικού στην περίπτωση συνδυασμού των CdS-ZnS με TiO₂, καθορίζονται από το ίδιο το TiO₂.

7.5 Εναπόθεση Μετάλλων σε TiO₂

Εδώ και αρκετά χρόνια επικρατεί η άποψη ότι ο συνδυασμός του διοξειδίου του τιτανίου με νανοδομημένους συν-καταλύτες μπορεί να βελτιώσει την φωτοκαταλυτική του ενεργότητα [34-38]. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά των επιπέδων ενέργειας μεταξύ του καταλύτη και των διάφορων συν-καταλυτών, η οποία προκαλεί τη μεταφορά των φορέων φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο, διαχωρίζοντας αποτελεσματικά το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής.

Αυτό είναι ιδιαίτερα αληθές για το συνδυασμό του διοξειδίου του τιτανίου με νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων. Πράγματι, το μεγάλο έργο εξόδου των ευγενών μετάλλων τα κάνει να συμπεριφέρονται ως παγίδες που προσελκύουν και παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια. Μία ακόμα αποτελεσματική περίπτωση είναι ο συνδυασμός διοξειδίου του τιτανίου με οξειδία μετάλλων [35,37,38] και η χρήση μετάλλων όπως Cr, V και Ru.

Στην παρούσα εργασία έχουμε επιλέξει μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις για να μελετήσουμε την επιρροή τους στη λειτουργία ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού όπως Pt, RuO₂, NiO σε συνδυασμό με TiO₂.



Σχήμα 7.26: Ενεργειακό διάγραμμα και οξειδοαναγωγικά δυναμικά [39,41,42]

Για το σκοπό αυτό, έχουν παρασκευαστεί πάστες (σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4 (§4.1.4)) με χρήση κόνεων που περιείχαν τα αντίστοιχα μέταλλα σε συνδυασμό με TiO_2 .

Οι σκόνες παρασκευάστηκαν ως εξής:

Προζυγισμένη ποσότητα σκόνης TiO_2 προστίθεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει ως πρόδρομες ενώσεις, άλατα μετάλλων, $((\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ή $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Ο προκύπτον χυλός θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 70°C και διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή μέχρις ότου να εξατμιστεί όλο το νερό. Στη συνέχεια τοποθετούνται στον ξηραντήρα στους 110°C για 24 ώρες.

Ακολούθως, τα δείγματα που περιέχουν ρουθίνιο και νικέλιο θερμαίνονται στους 300°C για 3 ώρες, ενώ το δείγμα που περιέχει λευκόχρυσο ανάγεται με ροή H_2 στους 300°C .

Η φόρτιση των καταλυτών με μέταλλο είναι 0.5% κ.β. και υπολογίζεται με βάση τις ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων [32].

Το ηλεκτρόδιο ανόδου (διαστάσεων $3 \times 4 \text{cm}^2$), παρασκευάζεται με την εναπόθεση πάστας, που προκύπτει όταν η αντίστοιχη σκόνη μετάλλου προστεθεί σε διάλυμα Carbowax και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 550°C . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε το πάχος του υμενίου που σχηματίζεται να είναι περίπου 8-10 μm .

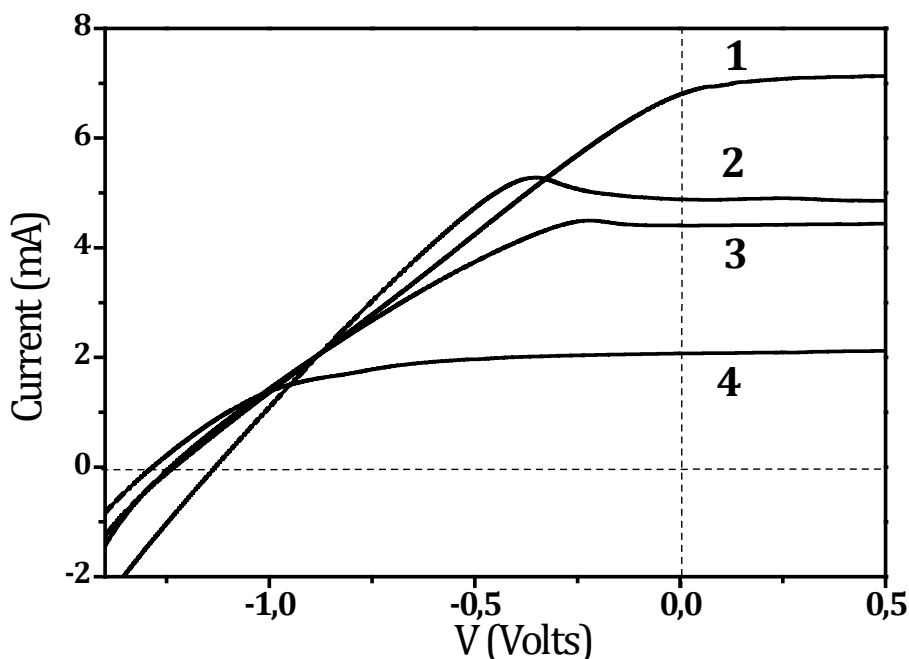
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του TiO_2 με εναπόθεση ευγενών μετάλλων, είναι δύο θαλάμων (κυλινδρικού σχήματος), διαχωρισμένων με Glass Frit.

Οι ηλεκτρολύτες ανόδου και καθόδου είναι (0.5M) NaOH και το καύσιμο που χρησιμοποιείται στην άνοδο είναι αιθανόλη 10% κ.ο.

Ως ηλεκτρόδιο καθόδου και σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το Carbon Cloth (0.5mg Pt/cm^2) ενώ ως πηγή φωτοβολήσης χρησιμοποιήθηκαν 4 λάμπες Black Light συνολικής έντασης ακτινοβολίας 3.5mW/cm^2 .

Έχουμε μελετήσει τη λειτουργία του φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού χρησιμοποιώντας ως φωτοάνοδο είτε καθαρό TiO_2 είτε συνδυασμό του με Pt, RuO_2 και NiO .

Στο Σχήμα 7.27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα I-V που μετρήθηκαν με τη χρήση των παραπάνω ηλεκτροδίων.



Σχήμα 7.27: Διαγράμματα I-V σε κυψελίδα όπου τα ηλεκτρόδια ανόδου αποτελούνται (1) TiO_2 , (2) Pt/TiO_2 , (3) $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ και (4) NiO/TiO_2

Όπως παρατηρούμε, η τάση ανοικτού κυκλώματος, είναι αρκετά υψηλή πάνω από 1.2V και περίπου ίδια τόσο για το καθαρό TiO_2 , όσο και για το NiO/TiO_2 και το $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$. Μικρότερη μετρήθηκε για το ηλεκτρόδιο Pt/TiO_2 (1.14V). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, λαμβάνοντας την τάση του Pt να παγιδεύει ηλεκτρόνια. Αυτό σημαίνει λιγότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 καθιστώντας το λιγότερο ηλεκτραρνητικό, με συνέπεια την πτώση του (αρνητικού) δυναμικού.

Η τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης μετρήθηκε υψηλότερη στην περίπτωση του καθαρού TiO_2 και μειώθηκε σημαντικά με την παρουσία ενός συν-καταλύτη. Η χαμηλότερη τιμή μετρήθηκε στην περίπτωση του NiO/TiO_2 .

Το NiO είναι ένας p-τύπου ημιαγωγός με τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, να βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα [39,43]. Όταν το TiO_2 διεγείρεται, η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να μεταφερθεί στην υψηλότερη (δηλαδή πιο ηλεκτραρνητική) ζώνη σθένους του

NiO. Ωστόσο το επίπεδο είναι αρκετά υψηλό, που δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατόν να ενεργοποιήσει τις ρίζες OH, οι οποίες είναι κυρίως υπεύθυνες για την οξείδωση της αιθανόλης. Κατά συνέπεια ο συνδυασμός NiO/TiO₂ είναι λιγότερο αποδοτικός από το καθαρό TiO₂.

Το RuO₂, το οποίο λειτουργεί ως παγίδα οπών [40], έχει μικρότερη οξειδωτική δύναμη από το καθαρό TiO₂ και ομοίως με το NiO, λειτουργεί λιγότερο αποδοτικά στην διάσπαση της αιθανόλης.

Οι ανοδικές κορυφές που εμφανίζονται στο -0.37V για το ηλεκτρόδιο Pt/TiO₂ (καμπύλη 2) και στο 0.26V για το ηλεκτρόδιο RuO₂/TiO₂ (καμπύλη 3) επιδεικνύουν τη δυνατότητα οξείδωσης των Pt και Ru.

Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν με τον θάλαμο της ανόδου να είναι εκτεθειμένος στην ατμόσφαιρα. Οι συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο της ανόδου (αερόβιες ή αναερόβιες) φαίνεται να επηρεάζουν έντονα τις τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης και του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος.

Το γεγονός αυτό διαπιστώθηκε με τη διοχέτευση καθαρού οξυγόνου ή αργού, στον ηλεκτρολύτη της ανόδου. Ο Πίνακας 7.6 παρουσιάζει τις τιμές του I_{sc} και του V_{oc} που μετρήθηκαν με τη ροή Ar και τη ροή O₂.

| Φωτοκαταλύτης | V _{oc} (V) | | I _{sc} (mA) | |
|------------------------------------|---------------------|------|----------------------|-----|
| | O ₂ | Ar | O ₂ | Ar |
| TiO ₂ | 1.08 | 1.28 | 4.7 | 7.5 |
| Pt/TiO ₂ | 1.02 | 1.07 | 3.4 | 5.5 |
| RuO ₂ /TiO ₂ | 0.92 | 1.23 | 2.1 | 4.5 |
| NiO/TiO ₂ | 0.91 | 1.30 | 0.9 | 2.2 |

Πίνακας 7.6: Τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης με ροή O₂ και Ar στο θάλαμο της ανόδου για 4 διαφορετικά είδη φωτοανόδων

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.6 τόσο οι τιμές του V_{oc} όσο και του I_{sc} είναι μικρότερες παρουσία οξυγόνου σε όλες τις περιπτώσεις φωτοκαταλυτών. Μία προφανής εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς, είναι το O₂ να παγιδεύει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια οδηγώντας στο σχηματισμό ριζών O₂⁻ [33]. Η δέσμευση αυτή των ηλεκτρονίων επηρεάζει τον αριθμό των διαθέσιμων φορέων φορτίου και έτσι μειώνεται το ρεύμα αλλά και το δυναμικό της ανόδου, καθιστώντας το πιο θετικό με συνέπεια να μειώνεται το V_{oc} [32].

Τα αποτελέσματα του πίνακα δείχνουν ότι το κελί απουσία οξυγόνου στο θάλαμο της ανόδου, παράγει περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια.

7.6 Το ζήτημα της φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού

Όπως και στην περίπτωση του καθαρού TiO_2 , παρατηρείται και με την φωτοευαισθητοποίησή του, ότι οι οργανικοί ρύποι, αυξάνουν την απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.

Ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί μπορεί, απουσία οξυγόνου στο θάλαμο της καθόδου, να οδηγήσει στην παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, με διάσπαση καθαρού νερού. Ωστόσο, ένα φωτοστοιχείο καυσίμου, δηλαδή υπό αερόβιες συνθήκες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είναι πολύ πιο αποδοτικό.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις στην παράγραφο 7.4, κάποιες κβαντικές κηλίδες λειτουργούν καλύτερα και παρουσιάζουν μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα και υψηλότερες τιμές ρεύματος, όταν στον ηλεκτρολύτη προστίθενται οργανικές ενώσεις, κυρίως αιθανόλη ή γλυκερόλη, από ότι απουσία τους.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Το CdS είναι ένας αποδοτικός φωτοευαισθητοποιητής του διοξειδίου του Τιτανίου και η φωτοδιάβρωσή του μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση θυσιαστήριων ενώσεων.
- Όπως και στην περίπτωση του καθαρού TiO_2 έτσι και το CdS δίνει υψηλότερες τιμές ρεύματος όταν ως θυσιαστήριες ενώσεις χρησιμοποιούνται αιθανόλη και γλυκερόλη.
- Αύξηση τις φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του CdS και μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα δημιουργεί ο συνδυασμός του με ZnS.
- Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα ZnS σε CdS επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος. Πιο αποδοτικό είναι το σύστημα CdS75%-ZnS25%/TiO₂.
- Όταν σύνθετοι ημιαγωγοί ZnS-CdS, χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες απουσία TiO_2 , ιδανικός ηλεκτρολύτης είναι ο $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{S}$. Όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με TiO_2 λειτουργούν αποδοτικότερα σε βασικούς ηλεκτρολύτες και χρήση αιθανόλης ως θυσιαστήρια ένωση.
- Το CdSe αν και επεκτείνει το φάσμα απορρόφησης στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, δεν είναι αποδοτικός φωτοκαταλύτης. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή οξειδωτική ικανότητα της ζώνης σθένους του CdSe όπου συσσωρεύονται οι φωτοπαραγόμενες οπές και οξειδώνουν τον ίδιο τον ημιαγωγό αντί το προς οξείδωση καύσιμο.

- Καταλύτες με χαμηλή οξειδωτική δύναμη, όπως οι NiO/TiO₂ και RuO₂/TiO₂ δεν μπορούν να παράγουν υψηλά ρεύματα.
- Αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες, όπως το Pt/TiO₂ που λειτουργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων δεν μπορούν επίσης να παράγουν υψηλές τιμές ρεύματος.
- Με την χρήση των NiO/TiO₂, RuO₂/TiO₂ και Pt/TiO₂, η παρουσία του O₂, το οποίο λειτουργεί επίσης ως παγίδα ηλεκτρονίων, μειώνει τόσο το ρεύμα όσο και την τάση του συστήματος.
- Διάσπαση του νερού μπορεί να επιτευχθεί υπό συγκεκριμένες συνθήκες, όμως κάποιες κβαντικές κηλίδες λειτουργούν καλύτερα με την προσθήκη οργανικών ενώσεων στον ηλεκτρολύτη της ανόδου, όταν δηλαδή η κυψελίδα λειτουργεί ως φωτοστοιχείο καυσίμου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorel, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 991–1022.
- [2] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K.A. Sumathy, Review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2007, 11, 401–425.
- [3] V.M. Daskalaki, M. Antoniadou, G. Li Puma, D.I. Kondarides, P. Lianos, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 7200–7205
- [4] J. S. Lee, Photocatalytic water splitting under visible light with particulate semiconductor catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 9 (2005) 217
- [5] H. Zhang, Y. Zhu, Significant Visible Photoactivity and Antiphotocorrosion Performance of CdS Photocatalysts after Monolayer Polyaniline Hybridization, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 5822
- [6] N. Serpone, P. Marathamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol.* 85 (1995) 247–255
- [7] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A* 163 (2004) 569–580.
- [8] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, *Journal of Photochem. Photobiol.* 183 (2006) 218–224
- [9] S. Srinivasan, J. Wade, E.K. Stefanakos, *Journal of Nanomaterials*, 2006 (2006) 87326
- [10] N. Strataki, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, P. Lianos, Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures using a Pt–CdS–TiO₂ photocatalyst, *Catalysis Today* 151 (2010) 53–57
- [11] A. Koca, M. Sahin, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 363–367
- [12] Sobczynski, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Weber, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3316–3320
- [13] G.C. De, A.M. Roy, S.S. Bhattacharya, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 19.
- [14] A.M. Roy, G.C. De, *J. Photochem. Photobiol. A* 157 (2003) 87
- [15] N. Kakuta, K.H. Park, M.F. Finlayson, A. Ueno, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, J.M. White, *Phys. Chem.* 89 (1985) 732
- [16] J.F. Reber, M. Rusek, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 824
- [17] A. Koca, M. Sahin, *Chemical Education* 80 (2003) 1314

- [18] Sobczynski, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Weber, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3316
- [19] G.C. De, A. M. Roy, S.S. Bhattacharya, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 19
- [20] A.M. Roy, G.C. De, *J. Photochem. Photobiol. A* 157 (2003) 87
- [21] M. Antoniadou, V.M. Daskalaki, N. Balis, D.I. Kondarides, C. Kordulis, P. Lianos, *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 188– 196
- [22] C.-S. Lim, M.-L. Chen and W.-C. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 1657
- [23] M.E. Rincon, A. Jimenez, A. Orihuela, G. Martinez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 399
- [24] M. E. Rincon, O. Gomez-Daza, C. Corripio, A. Orihuela, *Thin Solid Films* 389 (2001) 91
- [25] J. H. Fang, X. M. Lu, X. F. Zhang, D. G. Fu, Z. H. Lu, *Supramol. Sci.* 1998, 5, 709.
- [26] J. H. Fang, J. W. Wu, X. M. Lu, Y. C. Shen, Z. H. Lu, *Chem. Phys. Lett.* 1997, 270, 145.
- [27] Q. Shen, J. Kobayashi, L.J. Diguna and T. Toyoda, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 0843041-5.
- [28] S. Gorer and G. Hodes, *J. Phys. Chem* 1994, 98, 5338-5346
- [29] N. Buhler, K. Meier, J.F. Reber, *J. Phys.* 88 (1984) 3261
- [30] S.V. Tambewekar, M. Subrahmanyam, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 741
- [31] H.C. Youn, S.B. Baral, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6320
- [32] M. Antoniadou, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, P. Lianos, *J. Appl. Electrochem.* DOI 10.1007/s10800-012-0408-2
- [33] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios *Appl. Catal. B*, 47 (2004) 189
- [34] T. Sakata, T. Kawai *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 341
- [35] K. Vinodgopal, I. Bedja, P.V. Kamat *Chem Mater* 8(1996)2180
- [36] T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, M. Matsumura *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 127 (1999)107
- [37] Y.-L. Gao, Q.-Y. Chen, H.-X. Tong, H.-P. Hu, D. Qian, Y.-H. Yang, J.-L. Zhou, *J Cent South Univ Technol* 16 (2009) 919
- [38] G.G. Nakhate, V.S. Nikam, K.G. Kanade, S. Arduj, B.B. Kale, J.O. Baeg, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 976
- [39] J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8940
- [40] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, E. Pelizzetti, *Coordin. Chem. Rev.* 69 (1986) 57
- [41] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Int. J. Hydrogen Energy* 32(2007)2664
- [42] A.J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189
- [43] V. Karoutsos, P. Papisotiriou, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, C. Politis, M. Angelakaris, T. Kehagias, N. K. Flevaris and E. T. Papaioannou, *J. App. Phys.*, 102 (2007) 43525

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας.

Για το σκοπό αυτό έχουν μελετηθεί διάφοροι φωτοκαταλύτες και ηλεκτροκαταλύτες, διάφορες διατάξεις και ηλεκτρολύτες για την μεγιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος.

Τα κυριότερα συμπεράσματα από τη μελέτη αυτή συνοψίζονται παρακάτω.

8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελέτη του είδους των ηλεκτροδίων

- Από τις μετρήσεις επίδρασης του πάχους του φωτοκαταλύτη, ο συνδυασμός του συμπαγούς στρώματος $\text{TiO}_{2(s-g)}$ με το στρώμα του $\text{TiO}_{2(P25)}$ (πάχος υμενίου $\sim 6\mu\text{m}$), δίνει το υψηλότερο ρεύμα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η P25 παρέχει μία πιο ανοικτή δομή, η οποία επιτρέπει την καλύτερη διείσδυση του ηλεκτρολύτη, την ίδια στιγμή που επιτρέπει και την εναπόθεση παχύτερου στρώματος TiO_2 με ευκολότερη διαδικασία. Οι υποκείμενες στρώσεις του συμπαγούς $\text{TiO}_{2(s-g)}$ διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο. Ο συνδυασμός των δύο υλικών φαίνεται να είναι αποδοτικότερος για τη χρήση του ως φωτοηλεκτροκαταλύτης.
- Τα υμένια ZnO , αν και ικανοί ημιαγωγοί για φωτοκατάλυση, δεν είναι αρκετά ανθεκτικά για τη χρήση τους σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα.
- Η απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος, μπορεί να βελτιωθεί με τη βελτιστοποίηση του ηλεκτροδίου της καθόδου. Καλύτερα αποτελέσματα πήραμε με τη χρήση του Pt/CC, ως ηλεκτρόδιο καθόδου, ενώ αρκετά αποδοτικά απεδείχθησαν και τα ηλεκτρόδια νανοκρυσταλλικής τιτάνιας με εναποτιθέμενα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων.
- Το PPy μπορεί να είναι εξίσου αποδοτικός ηλεκτροκαταλύτης με το Pt, όταν το περιβάλλον του συστήματος δεν είναι ισχυρά αλκαλικό.

Μελέτη του είδους των ηλεκτρολυτών και των φωτοαποικοδομούμενων ουσιών

- Το pH επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων υδροξυλίου, τόσο ευκολότερα πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης στο φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί.
- Η μεγάλη διαφορά ΔpH σε κελί που αποτελείται από δύο θαλάμους, παρέχει στο σύστημα την χημική πόλωση που χρειάζεται για να κινηθούν τα ηλεκτρόνια από την άνοδο στην κάθοδο, χωρίς να απαιτείται εξωτερική επιβολή δυναμικού.
- Από τις αλκοόλες που μελετήθηκαν, η πιο αποδοτική φαίνεται να είναι η αιθανόλη και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε στην πλειονότητα των πειραμάτων μας.
- Μεταξύ των πολυολών και σακχάρων που έχουν εξεταστεί, η γλυκερόλη είναι εκείνη που εκτός από τη σημαντική απόδοση που παρέχει σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί, διατίθεται σε μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόν του bio-diesel.
- Σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις ($C_xH_yO_z$), μπορούν να λειτουργήσουν ως θυσιαστήριες ουσίες και να οδηγήσουν στον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών.
- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από την χρήση αλκοολών, πολυολών και σακχάρων και διάφορων τασιενεργών ουσιών, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα μικρότερα μόρια λειτουργούν, στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες πολύ πιο αποδοτικά σε σχέση με τα μεγαλύτερα. Όσο μεγαλύτερου μεγέθους είναι τα προς οξείδωση μόρια, απαιτούνται περισσότερα βήματα για την αδρανοποίηση και ολική αποικοδόμηση τους.
- Από τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων παρατηρήσαμε, ότι το ρεύμα στο σκοτάδι είναι σχεδόν μηδενικό και ανεξάρτητο από την παρουσία ή όχι οργανικού «καυσίμου».
- Σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική λειτουργία, στον θάλαμο της ανόδου, ο οποίος περιέχει ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, μπορεί να συντεθούν ουσίες υψηλού μοριακού βάρους. Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι ανθεκτικές στην φωτοοξείδωση και το γεγονός αυτό καθιστά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης πιο αργή και την απόδοση της κυψελίδας χαμηλή.

Μελέτη αύξησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 με σύνθεση ημιαγωγών και εναπόθεση μετάλλων

- Το CdS είναι ένας αποδοτικός φωτοευαισθητοποιητής του διοξειδίου του Τιτανίου και η φωτοδιάβρωσή του μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση θυσιαστήριων ενώσεων.

- Όπως και στην περίπτωση του καθαρού TiO_2 έτσι και το CdS δίνει υψηλότερες τιμές ρεύματος όταν ως θυσιαστήριες ενώσεις χρησιμοποιούνται αιθανόλη και γλυκερόλη.
- Αύξηση τις φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του CdS και μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα δημιουργεί ο συνδυασμός του με ZnS .
- Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα ZnS σε CdS επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος. Πιο αποδοτικό είναι το σύστημα $\text{CdS75\%-ZnS25\%/TiO}_2$.
- Όταν σύνθετοι ημιαγωγοί ZnS-CdS , χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες απουσία TiO_2 , ο ιδανικός ηλεκτρολύτης είναι $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{S}$. Όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με TiO_2 λειτουργούν αποδοτικότερα σε βασικούς ηλεκτρολύτες και χρήση αιθανόλης ως θυσιαστήρια ένωση.
- Το CdSe αν και επεκτείνει το φάσμα απορρόφησης στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, δεν είναι αποδοτικός φωτοκαταλύτης. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή οξειδωτική ικανότητα της ζώνης σθένους του CdSe , όπου συσσωρεύονται οι φωτοπαραγόμενες οπές και οξειδώνουν τον ίδιο τον ημιαγωγό αντί το προς οξείδωση καύσιμο.
- Καταλύτες με χαμηλή οξειδωτική δύναμη, όπως οι NiO/TiO_2 και $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ δεν μπορούν να παράγουν υψηλά ρεύματα.
- Αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες, όπως το Pt/TiO_2 που λειτουργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων δεν μπορούν επίσης να παράγουν υψηλές τιμές ρεύματος.
- Με την χρήση των NiO/TiO_2 , $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ και Pt/TiO_2 , η παρουσία του O_2 , το οποίο λειτουργεί επίσης ως παγίδα ηλεκτρονίων, μειώνει τόσο το ρεύμα όσο και την τάση του συστήματος.
- Διάσπαση του νερού μπορεί να επιτευχθεί υπό συγκεκριμένες συνθήκες, όμως κάποιες κβαντικές κηλίδες λειτουργούν καλύτερα με την προσθήκη οργανικών ενώσεων στον ηλεκτρολύτη της ανόδου, όταν δηλαδή η κυψελίδα λειτουργεί ως φωτοστοιχείο καυσίμου

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας ενδιαφέρον θα είχε:

- Η αντικατάσταση του λευκοχρύσου από το ηλεκτρόδιο καθόδου με υλικά φθηνότερα αλλά εξίσου αποδοτικά.
- Η βελτιστοποίηση φωτοανόδων με σύνθεση νανοδομών (π.χ. νανοσωλήνες, νανοδοκοί) μεγέθους μικρότερου από 20nm, οι οποίες θα αυξήσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα δεκαπλασιάζοντας την ηλεκτροχημική επιφάνεια.

- Η περαιτέρω μελέτη ενός θέματος, το οποίο έχει μελετηθεί και στο παρελθόν και παραμένει ακόμα ανοικτό, της ενίσχυσης του TiO_2 με ιόντα μετάλλων για αύξηση της απόκρισής του στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας, όπως επίσης η φωτοευσθητοποίησή του με χρωστικές ουσίες.
- Η εύρεση νέων κβαντικών κηλίδων για την αποδοτική χρήση τους ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 .

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Αντωνιάδου Μαρία
mantoniadou@upatras.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2007-Σήμερα: Υποψήφια διδάκτορας, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φωτοφυσικής – Φωτοχημείας, Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών

Θέμα: «Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και Ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις»

2007: Διπλωματούχος Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Διπλωματική Εργασία: «Πειράματα ροής δύο μη αναμιξιμων φάσεων σε πορώδη μέσα κλασματικής διαβροχής».

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2008-2012: Επικουρική εργασία στο Εργαστήριο Φυσικής του Γενικού Τμήματος Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «**ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II Πανεπιστημίου Πατρών: Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες-οργανικές διατάξεις**», που χρηματοδοτείται από το ΥΠΔΒΜΘ και με Ιδρυματικό υπεύθυνο τον κ. Β. Αναστασόπουλο και με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Π. Λιανό.
- Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «**5NON-EU-521: Σύνθεση φωτοευαίσθητων νανοσωματιδίων TiO₂-XNX υπό τη μορφή κόνεως ή λεπτών υμενίων και η εφαρμογή τους στην αποικοδόμηση καρβαμδικών και οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων στο νερό**» που χρηματοδοτείται από τη ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ και με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Π. Λιανό.
- Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «**Application of nanotechnology in the energy business**» που χρηματοδοτείται από την ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ και με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Δ. Κονταρίδη.
- Συμμετοχή στο πρόγραμμα «**SES6-038889: ORGAPVNET: Coordination action towards stable and low-cost organic solar cell technologies and their application**», που χρηματοδοτείται από την ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ και με Επιστημονικό Υπεύθυνο τον κ. Π. Λιανό.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. «*Photocatalytic oxidation of ethanol using undoped and Ru-doped titania: Acetaldehyde, hydrogen or electricity generation*» Maria Antoniadou, Vincenzo Vaiano, Diana Sannino, Panagiotis Lianos, Article In Press

2. «*Quantum Dot Sensitized Titania Applicable as Photoanode in Photoactivated Fuel Cells*», Maria Antoniadou, Dimitris I. Kondarides, Dionysios D. Dionysiou and Panagiotis Lianos, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16901-16909
3. «*Buckypaper as Pt-free cathode electrode in photoactivated fuel cells*», S. Sfaelou, M. Antoniadou, G. Trakakis, V. Dracopoulos, D. Tasis, J. Parthenios, C. Galiotis, K. Papagelis, P. Lianos, *Electrochimica Acta* 80 (2012) 399– 404
4. «*One-step electrodeposition of polypyrrole applied as oxygen reduction electrocatalyst in Photoactivated Fuel Cells*», Nikolaos Balis, Vassilios Dracopoulos, Maria Antoniadou, Panagiotis Lianos, *Electrochimica Acta* 70 (2012) 338– 343
5. «*Photocatalysis and photoelectrocatalysis using nanocrystalline titania alone or combined with Pt, RuO₂ or NiO co-catalysts*», Maria Antoniadou, Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides, Panagiotis Lianos, *J. Appl. Electrochem.* DOI 10.1007/s10800-012-0408-2
6. «*A photoactivated fuel cell used as an apparatus that consumes organic wastes to produce electricity*», Maria Antoniadou and Panagiotis Lianos, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10 (2011) 431-435 DOI: 10.1039/C0PP00148A, Paper
7. «*Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO₂ combined photocatalysts*», Maria Antoniadou, Vasileia M. Daskalaki, Nikolaos Balis, Dimitris I. Kondarides, Christos Kordulis, Panagiotis Lianos, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 188– 196
8. «*Aldol condensation products during photocatalytic oxidation of ethanol in a photoelectrochemical cell*», P. Panagiotopoulou, M. Antoniadou, D.I. Kondarides, P. Lianos, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 124–132
9. «*Solid-state dye-sensitized solar cells made of multilayer nanocrystalline titania and poly (3-hexylthiophene)*» N. Balis, V. Dracopoulos, M. Antoniadou, P. Lianos, *J. Photochem. Photobiol. A* 214 (2010) 69–73
10. «*Solar Light-Responsive Pt/CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater*» V. M. Daskalaki, M. Antoniadou, G. Li Puma, D. I. Kondarides, P. Lianos, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 7200–7205
11. «*An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes*», Maria Antoniadou, Dimitris I. Kondarides, Diamantoula Labou, Stylianos Neophytides, Panagiotis Lianos, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592–597
12. «*Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures using a Pt–CdS–TiO₂ photocatalyst*», Nikoleta Strataki, Maria Antoniadou, Vassilios Dracopoulos, Panagiotis Lianos, *Catal. Today* 151 (2010) 53–57
13. «*Cost-effective dye-sensitized solar cells based on commercial nanocrystalline titania and a ureasil gel electrolyte*», M. Antoniadou, P. Lianos, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 51 (2010) 33211
14. «*Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a Photo Fuel Cell*», Maria Antoniadou, Panagiotis Lianos, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 307–313
15. «*Photoelectrochemical Oxidation of Organic Substances and Electricity Generation in the Presence of Nanocrystalline Titania Photocatalyst*», Maria Antoniadou and Panagiotis Lianos, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 6240–6244

16. «*Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell*» Maria Antoniadou, Panagiotis Lianos, *Catalysis Today* 144 (2009) 166–171
17. «*Photooxidation Products of Ethanol during Photoelectrochemical Operation Using a Nanocrystalline Titania Anode and a Two Compartment Chemically Biased Cell*», Maria Antoniadou, Dimitris I. Kondarides, Panagiotis Lianos, *Catal. Lett.* 129 (2009) 344–349, DOI 10.1007/s10562-009-9863-8
18. «*Near ultraviolet and visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen*», Maria Antoniadou, Panagiotis Lianos, *J. Photochem. Photobiol. A* 204 (2009) 69–74
19. «*Study of hybrid solar cells made of multilayer nanocrystalline titania and poly(3-octylthiophene) or poly-(3-(2-methylhex-2-yl)oxycarbonyldithiophene)*», Maria Antoniadou, Elias Stathatos, Nikolaos Boukos, Andreas Stefopoulos, Joannis Kallitsis, Frederik C Krebs and Panagiotis Lianos, *Nanotechnology* 20 (2009) 495201 (9pp)
20. «*Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production by photodegradation of organic substances*», P. Lianos, N. Strataki, M. Antoniadou, *Pure Appl. Chem.* Vol.81, No. 8 (2009) 1441-1448.
21. «*Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania*», Maria Antoniadou, Panagiotis Bouras, Nikoleta Strataki, Panagiotis Lianos *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5045–5051

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. «*Photoelectrocatalysis using nanocrystalline titania alone or combined with various co-catalysts*», M. Antoniadou, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, D. Sannino, P. Lianos, 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, SPEA7, Porto 17-20 June 2012
2. «*Photoactivated fuel cells. An alternative source of electricity that consumes water soluble wastes*», M. Antoniadou, D.I. Kondarides, P. Lianos, 1st International Conference on Bio Inspired Materials for Solar Energy Utilization (IC BIOSOL 2011), Chania-Crete from 12-17 September 2011
3. «*Φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή H₂ με χρήση νανοκρυσταλλικών υμενίων TiO₂*», Μαρία Αντωνιάδου και Παναγιώτης Λιανός, 3^ο Συμπόσιο Πράσινης Χημείας και Βιώσιμης Ανάπτυξης, 18-20 Σεπτεμβρίου 2009, Θεσσαλονίκη
4. «*Photocatalytic hydrogen production using nanocrystalline titanium dioxide films*», N. Strataki, M. Antoniadou and P. Lianos, 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Palermo (Italy) October 4 – 8, 2008
5. «*Photocatalytic hydrogen production in the presence of nanocrystalline titania*» N. Strataki, M. Antoniadou and P. Lianos, , 1st International Conference from Nanoparticles & Nanomaterials to Nanodevices & Nanosystems (IC4N), Halkidiki (Greece), June 16 – 18, 2008
6. «*Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου με φωτοαποικοδόμηση οργανικών/ ανόργανων ρύπων*» Μ. Αντωνιάδου, Π. Λιανός, 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 3-5 Ιουνίου 2009, Πάτρα

7. «Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου με φωτοαποικοδόμηση οργανικών/ ανόργανων ρύπων», Μ. Αντωνιάδου, Ν. Στρατάκη, Π. Λιανός, "9^ο Εθνικό Συνέδριο ΙΤΕ, Ήπιες Μορφές Ενέργειας, 26-28 Μαρτίου 2009, Κύπρος"

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά Κάτοχος Πτυχίου **GCEE** (*O' Level*) *University of London Grade B.* (Πολύ καλή γνώση).

ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ

Πιστοποιητικό Πληροφορικής και Γνώσης Η/Υ από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών (Χειρισμός *Windows (Word, Excel, Power Point, Internet), FORTRAN 90/95, Origin*)

