

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ  
ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ  
ΤΗΝ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ  
ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Υποβληθείσα στο  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών  
του Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

**Ανδρέα Σεφερλή του Κωνσταντίνου**

Για την απόκτηση του τίτλου του  
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

**ΠΑΤΡΑ, 2009**

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ  
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ  
ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ**

ΥΠΟ

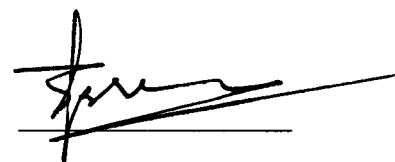
του Ανδρέα Σεφερλή του Κωνσταντίνου

Διδακτορική Διατριβή  
Υποβληθείσα στο  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών  
Πολυτεχνική Σχολή  
Πανεπιστήμιο Πατρών

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

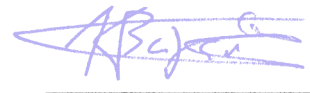
Ξ. ΒΕΡΥΚΙΟΣ, Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών  
Πρόεδρος της Εξεταστικής Επιτροπής



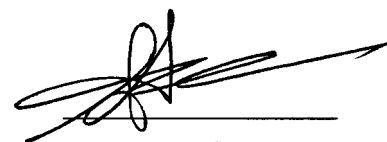
Κ. ΒΑΓΕΝΑΣ, Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



Π. ΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής

Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών



Δ. ΚΟΝΤΑΡΙΔΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



Σ. ΝΕΟΦΥΤΙΔΗΣ, Διευθυντής Ερευνών

ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ



Π. ΦΑΛΑΡΑΣ, Διευθυντής Ερευνών

ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος



Α. ΣΙΩΚΟΥ, Ερευνήτρια Β'

ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ





Στο πατέρα μου Κωνσταντίνο  
και στη μητέρα μου Ειρήνη



**»Να αγαπάς την ευθύνη. Να λες:  
Εγώ, εγώ μονάχος μου  
έχω χρέος να σώσω τη γη.  
Αν δεν σωθεί, εγώ φταίω  
Ν.Καζατζάκης, Ασκητική**

**Έν οίδα ότι ουδέν οίδα  
Σωκράτης**

**Υπάρχει μια θεωρία που λέει ότι αν ποτέ κανείς  
ανακαλύψει για ποιο σκοπό υπάρχει το Σύμπαν  
και τι σκοπό εξυπηρετεί, θα εξαφανιστεί  
και θα αντικατασταθεί από κάτι  
ακόμα πιο παράξενο και ανεξήγητο.  
Douglas Adams, The restaurant at the end of universe**

**Υπάρχει μια άλλη θεωρία που λέει  
ότι αυτό έχει ήδη συμβεί.  
του ιδίου**



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Καταλυτικών και Ηλεκτροκαταλυτικών Διεργασιών του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΕΙΧΜΥΘ/ΙΤΕ), στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Δρ. Στυλιανό Νεοφυτίδη, Διευθυντή Ερευνών του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ., ο οποίος ανέλαβε την επιστημονική μου κατάρτιση όλα αυτά τα χρόνια, και να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη, την υπομονή και τη συνεργασία του. Η στήριξη που μου παρείχε σε επιστημονικό, αλλά και σε ανθρώπινο επίπεδο, έκανε δυνατή την υλοποίηση του παρόντος έργου.

Ευχαριστώ θερμά τον Πρόεδρο της Τριμελούς & Εξεταστικής Επιτροπής κ.Ξ. Βερούκιο (επιβλέποντα) καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την αποδοχή της συμμετοχής του στην υποστήριξη της διατριβής μου, καθώς και τον κ. Δ. Κονταρίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τις συμβουλές του, τη βοήθεια που μου παρείχε και για την αποδοχή της συμμετοχής του στην υποστήριξη της διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ.κ. Κ. Βαγενά, καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Π. Λιανό, Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών, Π. Φαλάρα, Ερευνητή Ά του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και την Δρ. Ε. Σιώκου Ερευνήτρια Ά του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ., για την ευγένεια και προθυμία τους να συμμετέχουν στην Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα του εργαστηρίου : Δρ. Μ. Δαλέτου, Δρ. Μ. Λάμπου, Δρ. Δ. Νιάκολα, Δρ. Φ. Παλούκη και Δρ. Γ. Παπακωνσταντίνου για το κλίμα συνεργασίας, αλληλεγγύης, για τις επιστημονικές, και μη, συζητήσεις, αλλά κυρίως για τη φιλία τους.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Β. Δρακόπουλο για την εκμάθηση των τεχνικών SEM και XRD, την εμπιστοσύνη στο χειρισμό των οργάνων και τη βοήθειά του.

Ευχαριστώ τους τεχνικούς του Ινστιτούτου Κ. Λαμπρόπουλο, Ν. Λεκατσά, Χ. Μάλλιαρη και Δ. Τσεκούρα για την βοήθεια τους στην υλοποίηση των ιδεών μου για τη πειραματική συσκευή και για τον φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.

Ευχαριστώ τις Δρ. Β. Δασκαλάκη και Δρ. Ν. Στρατάκη για τη συνεργασία και αλληλοβοήθεια στα πλαίσια του κοινού προγράμματος.

Τέλος ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στους γονείς μου για την αέναη στήριξή τους στην πραγματοποίηση των ονείρων μου, και στην σύντροφό μου Δρ. Αναστασία Πέτση για την υπομονή και συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια.

Ανδρέας Σεφερλής

# **Βιογραφικό Σημείωμα**

## **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Όνοματεπώνυμο:	Σεφερλής Ανδρέας του Κωνσταντίνου
Ημερομηνία γέννησης:	22/12/1976
Τόπος γέννησης:	Αθήνα
Τηλέφωνο:	6948878956
e-mail:	skedoh@iceht.forth.gr

## **ΣΠΟΥΔΕΣ**

### **2005-σήμερα**

- Υποψήφιος διδάκτορας του τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών. Θέμα διατριβής : «ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ»
- Μεταπτυχιακό δίπλωμα Ειδίκευσης στο τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών. Θέμα ειδίκευσης : «ΦΥΣΙΚΕΣ, ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ»

**2003:** Δίπλωμα του τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών , με βαθμό 6.53/10 (λίαν καλώς).

Διπλωματική εργασία : «Επίδραση του οξυγόνου στη γωνία διαβροχής κεραμικού οξειδίου – ρευστού μετάλλου»

## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα «03ΕΔ607: Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων για τη διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας» που χρηματοδοτείται από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, στα πλαίσια του ΠΕΝΕΔ 2003 του Επιχειρησιακού Προγράμματος «ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ» για το χρονικό διάστημα από 01/12/2005 έως 31/12/2008 (Επιστημονικός Υπεύθυνος: κ. Δ. Κονταρίδης)

## **ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- Επικουρική Διδασκαλία στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών στα εξής μαθήματα :
  - Εργαστήριο Φυσικών Διεργασιών 2005, 2006
  - Κεραμικά και Ανόργανα Συνδεδετικά Υλικά 2006

## **ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- 11/2003-11/2004 Στρατιωτική Θητεία
  - 03/2004-06/2004 Βοηθός Λογιστηρίου 98 ΤΥΛΠΕΘ
  - 06/2004-11/2004 Διαχειριστής ΚΚΨΜ 700 ΣΕ
- 09/2003-11/2003 Βοηθός Εργαστηρίου Κεραμικών & Ανόργανων Υλικών
- 04/2003-06/2003 Βοηθός Εργαστηρίου Ετερογενούς Καταλύσεως

## **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΕΣ-ΕΙΔΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ**

- Αγγλικά : Κάτοχος του : Certificate of Proficiency in English, Cambridge
- Γερμανικά : Κάτοχος του : Zertifikat Deutsch als Fremdsprache
- Πιστοποιητικό Πληροφορικής και Γνώσης Η/Υ από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών
- Άριστη γνώση Office, Origin, Fortran, PowerSuite
- Χειρισμός SEM
- Χειρισμός XRD

## **ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ:**

- Photo-Induced Alcohol Electro-Reforming for H<sub>2</sub> Production · Article , ECS Transactions, submitted

## **ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ:**

- ‘‘Photo-induced alcohol electro-reforming for H<sub>2</sub> production’’, Andreas Seferlis, Stelios Neophytides, ECS 216 , Vienna, 4-9 Oct 2009
- «ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ», Α.Κ. Σεφερλής, Σ. Νεοφυτίδης, 7ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΠΑΤΡΑ, 3-5 ΙΟΥΝΙΟΥ, 2009.
- «ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ», Α.Κ. Σεφερλής, Σ. Νεοφυτίδης, 10<sup>ο</sup> ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ, 3-4 Οκτωβρίου 2008, Μετσοβο

## Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη, παρασκευή, χαρακτηρισμός και μελέτη φωτοευαίσθητων ηλεκτροκαταλυτών  $\text{TiO}_2$  και η μορφοποίηση τους σε ηλεκτρόδια, τα οποία και μελετήθηκαν ως προς την φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου από νερό ή/και οργανικές ενώσεις.

Το αιώρημα  $\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel παρουσία οξικού οξέος και ενός επιφανειακώς δραστικού μορίου, του Triton X-100. Τα ηλεκτρόδια, που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο εμβαπτισμού – επίστρωσης ήταν μικροπορώδη, κρυσταλλικής μορφής ανατάση, με μέγεθος των σωματιδίων 15 nm, ενώ η τιμή του ενεργειακού χάσματος ήταν ίση με 3,37eV.

Η μελέτη των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλο φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για το σκοπό αυτό. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λάμπα υπεριώδους, η ισχύς της οποίας ήταν ίση με  $0,72\text{mW}/\text{cm}^2$ . Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε κατάλληλη πειραματική διάταξη και συνδεδεμένος με αέριο χρωματογράφο, ποτενσιοστάτη και γεννήτρια συχνοτήτων. Ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH στα πειράματα διάσπασης του νερού, ενώ για τα πειράματα αναμόρφωσης οργανικών προσθέτονταν και η εκάστοτε οργανική ουσία σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Η ακτινοβολήση του καταλύτη τον ενεργοποιεί, διεγείροντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργώντας οπές στη ζώνη σθένους, γεγονός που είναι φανερό τόσο από τις μεταβολές στις αντιστάσεις  $R_{\Omega}$  και  $R_p$  στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, όσο και από τις μεταβολές στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και στην ένταση του ρεύματος στις μετρήσεις έντασης – τάσης.

Όμως η διέγερση της τιτάνιας δεν είναι αρκετή στις περισσότερες περιπτώσεις ώστε να δύναται να παραχθεί υδρογόνο αυθόρμητα στο βραχυκύκλωμα καθώς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι συνήθως θετικό. Έτσι είναι αναγκαία η επιβολή θετικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Παρόλαυτα η επιβολή μόλις μερικών δεκάδων ή λίγων εκατοντάδων mV είναι αρκετή ώστε να δώσει έναν ικανοποιητικό ρυθμό.

Η ένταση του ρεύματος κατά την επιβολή δυναμικού αποδείχθηκε ότι αντιστοιχεί πλήρως στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, στο ηλεκτρόδιο εργασίας η ένταση του ρεύματος έχει μικρή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή οξυγόνου φθάνοντας στο 10% στα 0,8V. Το υπόλοιπο ρεύμα συμβάλει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ακόμη εξετάστηκε η επίδραση του πάχους του φιλμ στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και τα πειράματα απέδειξαν ότι το βέλτιστο πάχος είναι στα 5μm. Στο πάχος αυτό ελήφθησαν οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος αλλά και το μικρότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Τέλος στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας όλες οι κορυφές εξετάστηκαν και ταυτοποιήθηκαν. Η κορυφή οξείδωσης στα 0,25V αποδείχθηκε ότι σχετίζεται με την οξείδωση του  $Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$ , η κορυφή αναγωγής στα 0,1V αποδόθηκε στην αναγωγή των  $OH_{ad}$  ειδών, ενώ η κορυφή οξείδωσης στα -0,2V αποτελεί την κορυφή οξείδωσης του υδρογόνου.

Από τις αλκοόλες που εξετάστηκαν (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη), τη βέλτιστη απόδοση παρουσίασε η αιθανόλη. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγήθηκε ως επίδραση δύο διαφορετικών παραγόντων.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης της εκάστοτε αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και την αύξηση τόσο του φωτορεύματος στο βραχυκύκλωμα όσο και του φωτορεύματος κορεσμού μέχρι την συγκέντρωση αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη 0,5M. Το μοτίβο αυτό παρατηρήθηκε για όλες τις υπό εξέταση αλκοόλες.

Εξετάστηκε ακόμα ως οργανικός ρύπος προς αναμόρφωση η γλυκερόλη. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με την γλυκερόλη εμφάνισαν το ίδιο μοτίβο με τα πειράματα με τις άλλες αλκοόλες. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μειωνόταν με αύξηση της συγκέντρωσής της στον ηλεκτρολύτη, ενώ παρατηρήθηκε και την αύξηση τόσο του φωτορεύματος στο βραχυκύκλωμα όσο και του φωτορεύματος κορεσμού μέχρι την συγκέντρωση γλυκερόλης στον ηλεκτρολύτη 0,5M-1M.

Αντικείμενο ερεύνης ήταν επίσης και η επίδραση του πάχους του ημιαγωγίμου φιλμ, παρουσία αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη. Τα πειράματα αυτά απέδειξαν την ύπαρξη βέλτιστου πάχους ημιαγωγίμου φιλμ στα 5μm. Ταυτόχρονα από τις μεταβολές του

φωτορεύματος και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος για διαφορετικά πάχη ημιαγωγίμου φιλμ εξάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα και προτάθηκε μοντέλο που δύναται να εξηγήσει τη συμπεριφορά αυτή.

Σε όλα τα πειράματα αποδείχθηκε ότι η τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, μέτρηση εύκολη και άμεση, είναι ενδεικτική της απόδοσης του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, είτε πρόκειται για μεταβολές του ηλεκτρολύτη είτε για μεταβολές του ίδιου του ηλεκτροδίου, και από την τιμή του μπορεί να εκτιμηθεί τόσο το φωτορεύμα στο βραχυκύκλωμα όσο και το φωτορεύμα κορεσμού.

Ο υπολογισμός των αποδόσεων και του παράγοντα πλήρωσης (fill factor) έγινε για διάφορα πάχη ημιαγωγίμου φιλμ και επιβεβαίωσε την ύπαρξη βέλτιστου πάχους στο 5μm, ενώ σε κάθε περίπτωση οι τιμές τόσο της επί τοις εκατό απόδοσης όσο και του fill factor ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικές και συγκρίσιμες, αν όχι καλλίτερες, με αυτές που έχουν εμφανιστεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

Η φωτοηλεκτροχημική μέθοδος αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων που μελετήθηκε και παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί για την αποδόμηση οποιασδήποτε οργανικής ρυπογόνου ένωσης αν το δυναμικό οξειδοαναγωγής της βρίσκεται στα όρια που συζητήθηκαν. Πρέπει να σημειωθεί ότι η προϋπόθεση αυτή ισχύει για την πλειοψηφία των οργανικών ρύπων.

Η μέθοδος αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών και τον πλήρη έλεγχο του ρυθμού αντίδρασης από το επιβαλλόμενο δυναμικό και έχει την ικανότητα της πλήρους αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων προς υδρογόνο. Συμπερασματικά έχει τεράστιο δυναμικό για εφαρμογή σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά καυσίμου για ταυτόχρονο καθαρισμό υδάτων από ρύπους και παραγωγή ενός «καθαρού» καυσίμου, του υδρογόνου.

## Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1</b>	1
<b>Εισαγωγή</b>	
1.1 Αναγκαιότητα ανανεωσιμότητας πηγών ενέργειας - είδη - πλεονεκτήματα	1
1.2 Ηλιακή Ενέργεια	4
1.3 Το πρόβλημα της παραγωγής Υδρογόνου	6
1.4 Παραγωγή Υδρογόνου με φωτοχημικά – φωτοηλεκτροχημικά συστήματα	10
1.5 Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής	11
1.6 Βιβλιογραφία	13
<b>Κεφάλαιο 2</b>	15
<b>Ετερογενής Φωτοκατάλυση με Ημιαγωγούς</b>	
2.1 Ημιαγωγοί	16
2.1.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ημιαγωγών	16
2.1.1.1 Η Θεωρία των ενεργειακών ζωνών – αγωγιμότητα	16
2.1.1.2 Τα ενεργειακά επίπεδα – Επίπεδο Fermi	21
2.1.1.3 Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών και οι ενεργειακές κλίμακες	23
2.1.2 Οπτικές Ιδιότητες Ημιαγωγών	24
2.1.2.1 Απορρόφηση φωτός από ημιαγωγούς	24
2.1.2.2 Βάθος διείσδυσης ακτινοβολίας στους ημιαγωγούς	26
2.2 Αρχές φωτοκατάλυσης με ημιαγωγούς	27
2.2.1 Τα στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας	27
2.2.2 Οι φορείς φορτίου	28
2.2.3 Κβαντική απόδοση	31
2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης	32
2.2.4.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων	32
2.2.4.2 Θερμοκρασία	34
2.2.4.3 Το pH	34

2.2.4.4. Η μάζα του καταλύτη	35
2.2.4.5 Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας	36
2.3 Το διοξείδιο του τιτανίου	36
2.3.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά ημιαγωγών	36
2.3.2 Γενικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου	38
2.3.3 Μέθοδοι αύξησης της απόδοσης	42
2.3.3.1 Προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων	43
2.3.3.2 Προσθήκη ευγενών μετάλλων	43
2.3.3.3 Ενίσχυση (doping) με ιόντα	44
2.3.3.3.1 Ενίσχυση με ιόντα μετάλλων	44
2.3.3.3.2 Ενίσχυση με ανιόντα	44
2.3.3.4 Ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών ( Dye sensitization)	45
2.3.3.5 Σύνθετοι ημιαγωγοί	45
2.4 Βιβλιογραφία	47
<b>Κεφάλαιο 3</b>	
<b>Εισαγωγή στην Ηλεκτροχημεία και Ηλεκτροφωτοκατάλυση</b>	51
3.1 Βασικές έννοιες	51
3.2 Δομή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη	52
3.2.1 Το πρότυπο Helmholtz	54
3.2.2 Πρότυπο Gouy-Chapman	56
3.2.3 Πρότυπο του Stern	59
3.3 Τα δυναμικά των φάσεων	61
3.4 Ρυθμός ηλεκτροχημικής αντίδρασης - Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής	62
3.5 Οι νόμοι του Faraday	64
3.6 Η σχέση του δυναμικού με την ενέργεια ενεργοποίησης	65
3.7 Η έννοια της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer	68
3.8 Πειραματική μέτρηση της υπέρτασης ενός ημιστοιχείου	72
3.9 Ισορροπία στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη	74

3.9.1 Ποιοτική περιγραφή της διεπιφανειακής ισορροπίας φορτίου	75
3.9.2 Ηλεκτρικό πεδίο και ηλεκτρικό δυναμικό	77
3.10 Μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη	80
3.11 Βιβλιογραφία	85
<b>Κεφάλαιο 4</b>	87
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
4.1 Μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων διοξειδίου του Τιτανίου	87
4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού	91
4.2.1 Περίθλαση Ακτίνων – X (X-Ray Diffraction, XRD)	91
4.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	95
4.2.3 Κυκλική Βολταμετρία (cyclic voltametry, CV)	99
4.2.4 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης	100
4.3 Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικών πειραμάτων	104
4.3.1 Φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας	104
4.3.2 Το ηλεκτρόδιο αναφοράς	106
4.3.3 Πηγή ακτινοβολίας	107
4.3.4 Πειραματική συσκευή	107
4.3.5 Αέριος χρωματογράφος	109
4.3.6 Όργανα ηλεκτροχημικών μετρήσεων	109
4.4 Πειραματική διαδικασία	110
4.5 Βιβλιογραφία	111
<b>Κεφάλαιο 5</b>	
<b>Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροκαταλυτών &amp; Μελέτη της Φωτοηλεκτροχημικής Διάσπασης του Νερού</b>	113
5.1 Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροκαταλυτών	113
5.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	114
5.1.2 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)	117
5.1.3 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων από ακτίνες x (XPS)	117

5.1.4. Φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis)	117
5.2 Φωτοηλεκτροχημικές Ιδιότητες του ηλεκτροδίου TiO <sub>2</sub>	119
5.2.1 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy)	119
5.2.2 Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος	120
5.2.3 Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (ένταση ρεύματος)	122
5.2.4 Η επίδραση του πάχους του φιλμ στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου	125
5.2.5 Η επίδραση του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό	128
5.2.5.1 Η επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη	128
5.2.5.1 Η επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη	128
5.2.6 Κυκλική Βολταμετρία	129
5.3 Συμπεράσματα κεφαλαίου	136
5.4 Βιβλιογραφία	137
<b>Κεφάλαιο 6</b>	
<b>Φωτο – Επαγόμενη Ηλεκτρο – Αναμόρφωση Αλκοολών για την Παραγωγή Υδρογόνου</b>	139
6.1 Φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση οργανικών ενώσεων	140
6.2 Επίδραση του είδους της αλκοόλης στον ρυθμό	141
6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης	145
6.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της βουτανόλης	148
6.5 Επίδραση της προσθήκης γλυκερόλης	150
6.5 Επίδραση του πάχους του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου	154
6.5.1 Επίδραση του πάχους στο φωτορεύμα	157
6.5.2 Επίδραση του πάχους στο δυναμικό	160
6.6 Απόδοσεις	162
6.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου	164
6.8 Βιβλιογραφία	165

---

<b>Κεφάλαιο 7</b>	167
<b>Νανოსωλήνες TiO<sub>2</sub></b>	
7.1 Εισαγωγή	167
7.2 Παρασκευή Νανოსωλήνων TiO <sub>2</sub>	168
7.3 Βιβλιογραφία	177

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

Ο σύγχρονος ανθρώπινος πολιτισμός βασίζεται στην παραγωγή και διάθεση ενέργειας (κυρίως ηλεκτρικής ενέργειας) για την ύπαρξη και την πρόοδό του. Ο παγκόσμιος πληθυσμός του πλανήτη έχει φθάσει τα 6,7 δις. ανθρώπους και αναμένεται να αγγίξει τα 7 δις. το Φεβρουάριο του 2012[1]. Ταυτόχρονα με την αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη αυξάνονται φυσικά και οι απαιτήσεις για ενέργεια. Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι αυξάνονται συνεχώς και οι απαιτήσεις του πληθυσμού για καλύτερη ποιότητα ζωής, που μπορεί να μεταφραστεί σε αύξηση της κατά κεφαλήν κατανάλωσης ενέργειας, γίνεται αντιληπτός ο λόγος που το θέμα της ενέργειας απασχολεί σήμερα ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας. Η δυσκολία και η σημαντικότητα του προβλήματος γίνεται ιδιαίτερος αντιληπτή αν ληφθεί υπ'όψιν η επίδραση που έχει η παραγωγή ενέργειας με τις σημερινές μεθόδους στο περιβάλλον. Στη χώρα μας για παράδειγμα σύμφωνα με το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας το 75% των ετήσιων εκπομπών σε αέριους ρύπους που έχουν συσχετισθεί με το φαινόμενο του θερμοκηπίου εκπέμπονται από τη ΔΕΗ.

### 1.1 Αναγκαιότητα ανανεωσιμότητας πηγών ενέργειας - είδη - πλεονεκτήματα

Η ενέργεια στην ηλεκτρική της μορφή παράγεται σήμερα κυρίως από «θερμικές» πηγές από καύση δηλαδή ορυκτών καυσίμων, ενώ δευτερευόντως παράγεται από υδροηλεκτρικά και πυρηνικά εργοστάσια (πίνακας 1.1). Μόνο το 2% περίπου παράγεται αυτή τη στιγμή από ανανεώσιμες πηγές.

Πίνακας 1.1: Κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως σε ετήσια βάση

Πηγή	Υδροηλεκτρικά	Πυρηνικά	Θερμικά	ΑΠΕ
kWh*10 <sup>6</sup>	561,16	508,14	2216,61	71,59

Η χρήση όμως των ορυκτών καυσίμων από τη μια πλευρά έχει ημερομηνία λήξης σε περίπου 15000 μέρες σύμφωνα με τους τελευταίους υπολογισμούς , ενώ πλέον είναι έκδηλο το υψηλό περιβαλλοντικό κόστος που πληρώνει ο πλανήτης καθώς στα προϊόντα της καύσης τους αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό η δημιουργία και η συνεχής επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Ήδη έχει ανακινηθεί η συζήτηση για χρήση της πυρηνικής ενέργειας ώστε να καλυφθεί η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση αλλά και σε αυτή την περίπτωση τα προβλήματα δεν είναι ούτε λίγα ούτε ασήμαντα. Το πρόβλημα της διάθεσης των πυρηνικών αποβλήτων επί της ουσίας είναι άλυτο καθώς η ταφή τους στα εδάφη φτωχών χωρών ή στις ωκεάνιες αβύσσους περισσότερο με ναρκοθέτηση του μέλλοντος μοιάζει , ενώ η αποστολή τους στο ήλιο , που θα ήταν πραγματική λύση είναι φυσικά οικονομικά απαγορευτική. Από την άλλη μεριά όσο «ώριμη» και να χαρακτηρίζεται η τεχνογνωσία στο συγκεκριμένο τομέα , είναι εύλογες οι αντιδράσεις των πολιτών στη δημιουργία νέων πυρηνικών εργοστασίων καθώς ο τρόμος του ατυχήματος του Τσερνομπίλ δεν έχει ξεχαστεί και οι συνέπειες πυρηνικών ατυχημάτων παραμένουν για δεκαετίες.

Η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι μια ικανοποιητική λύση αλλά έχει πεπερασμένο δυναμικό ενώ η δημιουργία νέων φραγμάτων συχνά δημιουργεί μικρότερα ή μεγαλύτερα προβλήματα περιβαλλοντικής φύσης και διατάραξης του προϋπάρχοντος οικοσυστήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το Three Gorges Dam στο ποταμό Γιανγκ-Τσε της Κίνας, για τη κατασκευή του οποίου μετακινήθηκαν από τις εστίες τους 1,24 εκατομμύρια άνθρωποι και προκλήθηκαν δραματικές οικολογικές αλλαγές σε μια περιοχή 1045km<sup>2</sup> που πλημμύρισε με τη λειτουργία του φράγματος[3].

Η επιστήμη της θεωρητικής φυσικής έχει προτείνει τη λύση της σύντηξης υδρογόνου, την αντιγραφή δηλαδή της διεργασίας που γίνεται στο εσωτερικό των άστρων. Τα παραγόμενα ποσά ενέργειας από μια τέτοια εφαρμογή θα είναι δυνατόν να υπερκαλύψουν την παγκόσμια ζήτηση, αλλά η πρακτική εφαρμογή της λύσης αυτής δεν είναι προς το παρόν εφικτή.

Από τα παραπάνω καθίσταται πασιφανές ότι η στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι λοιπόν όχι μόνο επιθυμητή αλλά και επιβεβλημένη. Ως ανανεώσιμες εννοούνται οι πηγές ενέργειας που μένουν ανεξάντλητες στο πέρασμα του χρόνου (με τα

ανθρώπινα μέτρα) και η παραγωγή (ηλεκτρικής) ενέργειας από αυτές δεν έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Τα κυριότερα είδη είναι τα εξής :

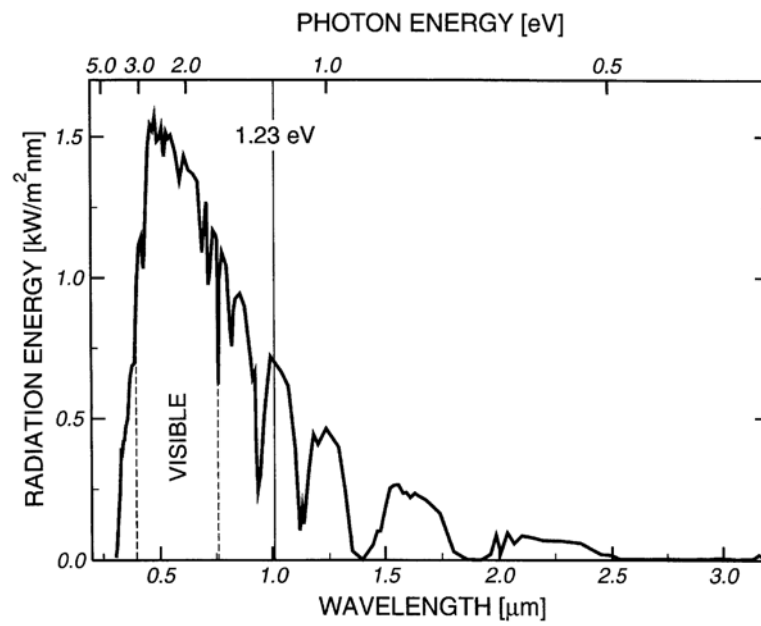
- Αιολική : Η μορφή ενέργειας που προέρχεται από την εκμετάλλευση του ανέμου. Συνήθως αυτό γίνεται με χρήση ανεμογεννητριών που μετατρέπουν την αιολική ενέργεια σε ηλεκτρική. Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας πραγματοποιείται είτε σε μικρή κλίμακα λ.χ. μια ανεμογεννήτρια που παρέχει ηλεκτρική ενέργεια σε μια αντλία για άρδευση , είτε σε μεγάλη κλίμακα στα λεγόμενα αιολικά πάρκα που παρέχουν ηλ. ενέργεια σε αστικά δίκτυα. Είναι καθαρή μορφή ενέργειας με μοναδικά μειονεκτήματα την εξάρτησή της από το αιολικό δυναμικό της κάθε περιοχής και την αισθητική αλλοίωση του φυσικού τοπίου.
- Γεωθερμική : Η εκμετάλλευση των φυσικών θερμών πηγών που απαντώνται σε διάφορα σημεία του πλανήτη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανανεώσιμη αυτή πηγή ενέργειας έχει ιδιαίτερα υψηλό δυναμικό αλλά και τοπικό χαρακτήρα. Ανάλογα με την μορφή που έχει (θερμό υγρό ή αέριο , χημική σύνθεση , ένταση , σταθερότητα) είναι δυνατή η εκμετάλλευση της με διάφορους τρόπους ή σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί αυτό να είναι αδύνατο ή επιβλαβές για το περιβάλλον.
- Υδροηλεκτρική: Η εκμετάλλευση των φυσικών ή τεχνητών υδατοπτώσεων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι καθαρή μορφή ενέργειας όταν πρόκειται για εκμετάλλευση φυσικών υδατοπτώσεων. Η δημιουργία τεχνητών φραγμάτων όμως επηρεάζει το άμεσο περιβάλλον σημαντικά και είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταβολές στο μικροκλίμα της περιοχής αλλά και αλλοιώσεις στο βιότοπο.
- Ηλιακή: Η ενέργεια που φθάνει με την μορφή ακτινοβολίας στην επιφάνεια του πλανήτη και προέρχεται από τον ήλιο. Ίσως η πιο καθαρή μορφή ενέργειας και σίγουρα η πιο πολλά υποσχόμενη. Η εκμετάλλευση της γίνεται με διάφορους τρόπους οι οποίοι θα αναφερθούν στη συνέχεια, κανένας εκ των οποίων δεν επιβαρύνει το περιβάλλον.

## 1.2 Ηλιακή Ενέργεια

Ο ήλιος, όπως και όλα τα άστρα στο σύμπαν δημιουργήθηκε από τεράστια αστρικά νέφη αποτελούμενα κυρίως από υδρογόνο τα οποία λόγω της βαρυτικής έλξης ενώθηκαν σε ένα ουράνιο σώμα. Καθώς όλο και περισσότερη μάζα συγκεντρωνόταν η τεράστια βαρύτητα έχει ως αποτέλεσμα στο κέντρο του άστρου οι πυρήνες να πλησιάσουν μεταξύ τους σε απόσταση μικρότερη από  $2 \times 10^{-15} \text{ m}$  που είναι το όριο εμβέλειας της πυρηνικής δύναμης [4] προκαλώντας με αυτό τον τρόπο την εκκίνηση στο κέντρο του άστρου της θερμοπυρηνικής σύντηξης. Κατά την διεργασία αυτή πυρήνες ατόμων συντήκονται παράγοντας τον πυρήνα ενός βαρύτερου στοιχείου καθώς και θερμότητα και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Έτσι στο κέντρο του ήλιου πυρήνες υδρογόνου αντιδρούν παράγοντας πυρήνες ηλίου, θερμότητα που είναι απαραίτητη για την συντήρηση της διεργασίας αλλά και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία αφού διασχίσει το εσωτερικό του άστρου και διανύσει τα 8,3 περίπου λεπτά φωτός που μας χωρίζουν φθάνει στο πλανήτη μας.

Το ποσό ενέργειας που αντιστοιχεί στην ροή ηλιακής ενέργειας που φθάνει στο πλανήτη μας είναι της τάξης των  $1,34 \times 10^{21} \text{ kcal/year}$ , περίπου δέκα χιλιάδες φορές περισσότερο από την τρέχουσα παγκόσμια κατανάλωση [5]. Από την Ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη γη, ένα ποσοστό 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [6-8]. Η φασματική κατανομή της ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη παρουσιάζεται στο σχήμα 1. Περίπου το ένα τρίτο της προσπίπτουσας στη Γη ακτινοβολίας ανακλάται πίσω στο διάστημα και χάνεται ενώ το υπόλοιπο απορροφάται από την ατμόσφαιρα, το έδαφος και τις υδάτινες επιφάνειες (θάλασσες, ωκεανούς, λίμνες κλπ). Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι το ποσό ηλιακής ενέργειας που είναι διαθέσιμο προς εκμετάλλευση σε ένα σημείο της επιφάνειας του πλανήτη είναι σε άμεση εξάρτηση από τις κλιματολογικές συνθήκες και από την εναλλαγή ημέρας – νύχτας. Ακόμα οι πιθανώς διαθέσιμες εκτάσεις προς εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας υπόκεινται σε περιορισμούς ως προς την μορφολογία του εδάφους, τη σχετική ηλιοφάνεια, την χρήση της γης κλπ. Δεν θα είναι δυνατό, πρακτικό, ή/και επιθυμητό να τοποθετηθεί μια εγκατάσταση εκμεταλλεύσεις της ηλιακής ενέργειας σε ένα βουνό, ή

στους πόλους όπου η ηλιοφάνεια είναι περιορισμένη, ή σε ένα δάσος για παράδειγμα. Αντιθέτως η εγκατάσταση τέτοιων μονάδων σε περιοχές του πλανήτη όπως η έρημος Σαχάρα θα ήταν ιδανική ως προς την ένταση και διάρκεια ηλιοφάνειας και θα αξιοποιούσε μια τεράστια έκταση που αυτή τη στιγμή μένει αναξιοποίητη από τον άνθρωπο. Ήδη κάποιες εταιρίες έχουν καταρτίσει σχέδια προς αυτή την κατεύθυνση. Συμπερασματικά θα πρέπει τονισθεί ότι η ηλιακή ενέργεια δεν αποτελεί πανάκεια για το ενεργειακό πρόβλημα αλλά μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στη λύση του.



Σχήμα 1.1 : Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος και της ενέργειας φωτονίων [6]

Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε εκμεταλλεύσιμες μορφές κατηγοριοποιούνται ως εξής :

- Στις θερμικές διεργασίες : Η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται, συνήθως εστιαζόμενη μέσω κατόπτρων ή άλλων παρόμοιων διατάξεων , σε θερμική. Κατόπιν η θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται με την βοήθεια κάποιου μέσου (ατμού ή υγρού) είτε ως έχει (θέρμανση εγκαταστάσεων) είτε περαιτέρω

μετατρεπόμενη σε άλλες μορφές όπως μηχανική ή ηλεκτρική μέσω κατάλληλων διατάξεων.

- Στις φωτονικές διεργασίες : Η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από κατάλληλα υλικά που την μετατρέπουν απευθείας σε άλλες μορφές όπως ηλεκτρική ή χημική και πιθανόν σε θερμότητα λόγω απωλειών στην απόδοση του συστήματος.

Για την πραγματοποίηση των παραπάνω διεργασιών χρησιμοποιούνται διαφόρων ειδών συστήματα όπως φωτοβολταϊκά , ενεργητικά και παθητικά ηλιακά και φωτοχημικά ή φωτοηλεκτροχημικά. Η τελευταία κατηγορία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχει απασχολήσει σημαντικά τη διεθνή επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια καθώς ενδέχεται να αποτελεί αξιόπιστη λύση για το πρόβλημα τόσο της παραγωγής υδρογόνου, και κατ' επέκταση του ενεργειακού προβλήματος, όσο και για το πρόβλημα διάθεσης οργανικών παραπροϊόντων της βιομηχανίας που επιβαρύνουν το περιβάλλον.

### 1.3 Το πρόβλημα της παραγωγής Υδρογόνου

Το υδρογόνο ( $H_2$ ), είναι το ελαφρύτερο και πλέον άφθονο στοιχείο στη φύση. Στο σύμπαν έχει υπολογιστεί ότι αποτελεί το 70-80% της ύλης[9]. Στη γη, βρίσκεται παντού : στο νερό, στα ορυκτά καύσιμα, σε όλα τα έμβια όντα κ.α. αλλά είναι συνήθως σε δεσμευμένη κατάσταση. Αν το  $H_2$  αξιοποιηθεί κατάλληλα και χρησιμοποιηθεί για τροφοδοσία των κελιών καύσιμου (fuel cells-FCs), θα ελαχιστοποιηθεί η εξάρτηση του σύγχρονου πολιτισμού από τα ορυκτά καύσιμα, συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών βλαβερών αερίων στην ατμόσφαιρα. Έχει αναφερθεί ότι, αν οχήματα εφοδιασμένα με κυψέλες καυσίμου τεθούν σε λειτουργία, οι εκπομπές σε αέρια του θερμοκηπίου θα μειωθούν κατά 50%[10]. Όταν τα κελιά καύσιμου τροφοδοτηθούν με καθαρό  $H_2$  παράγουν μόνο νερό ( $H_2O$ ) ως καυσαέριο, ενώ έχουν μεγαλύτερη θερμοδυναμική απόδοση σε σύγκριση με τις θερμικές μηχανές[11]. Ο τερματισμός της εξάρτησης του κόσμου από το εισαγόμενο πετρέλαιο θα βοηθήσει στην εκτόνωση του

επικίνδυνου γεωπολιτικού παιχνιδιού που εκτυλίσσεται στη Μέση Ανατολή και αλλού. Επιπλέον η χρήση αποκεντρωμένων μονάδων παραγωγής ενέργειας από  $H_2$ , πράγμα περισσότερο αναγκαίο για απομονωμένες περιοχές π.χ. νησιά, και αναπτυσσόμενες χώρες [12], θα βελτιώσει τη συνολική αποδοτικότητα, αφού είναι δυνατή η συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, με την διανομή της θερμότητας να είναι ευκολότερη και αποδοτικότερη σε μικρά συστήματα [11].

Παρόλο που όπως είδαμε η καύση του υδρογόνου σε κελιά καυσίμου αποτελεί μια διεργασία που παράγει ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον με οποιουδήποτε είδους ρύπους, για να θεωρηθεί συνολικά ως «καθαρή» λύση για την παραγωγή ενέργειας επιβάλλεται το καύσιμο να παράγεται με εξίσου «καθαρό» τρόπο. Και ακριβώς εδώ είναι που η επιστημονική κοινότητα έχει να αντιμετωπίσει ένα διπλό εμπόδιο.

Το  $H_2$  παράγεται σήμερα σε μεγάλες ποσότητες κυρίως για δύο εφαρμογές. Περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής  $H_2$  χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για την παραγωγή κυρίως καυσίμων για αυτοκίνηση και το 40% περίπου για την παραγωγής αμμωνίας ( $NH_3$ ) [14], τη μοναδική βιομηχανική διεργασία που δεσμεύει ατμοσφαιρικό άζωτο ( $N_2$ ). Η αμμωνία χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή λιπασμάτων. Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται στις χημικές βιομηχανίες για την παραγωγή χημικών προϊόντων, στη βιομηχανία ηλεκτρονικών για την παραγωγή συσκευών καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων ιδιαίτερα για την υδρογόνωση λιπών και ελαίων [15].

Η πιο αναπτυγμένη τεχνολογία για παραγωγή  $H_2$  αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση  $CH_4$  με ατμό (Steam Reforming-SR) και πρόκειται να διατηρηθεί ως ο κυρίαρχος τρόπος παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα και στο εγγύς μέλλον [16]. Η πιο κατάλληλη μέθοδος για παραγωγή  $H_2$  από βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου είναι η μερική οξείδωση (Partial Oxidation-POX) [17] και η αυτόθερμη αναμόρφωση (Auto-Thermal Reforming-ATR) [18].

Οι μέθοδοι παραγωγής  $H_2$  μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες: α) θερμοχημικές, β) ηλεκτρολυτικές, γ) φωτολυτικές και δ) βιολογικές. Ως θερμοχημικές μέθοδοι μπορούν να θεωρηθούν η μερική οξείδωση (POX) υδρογονανθράκων ή αλκοολών, η καταλυτική τους αναμόρφωση με ατμό (CSR), η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR), η θερμική διάσπαση /πυρόλυση (cracking) υδρογονανθράκων ή η αεριοποίηση

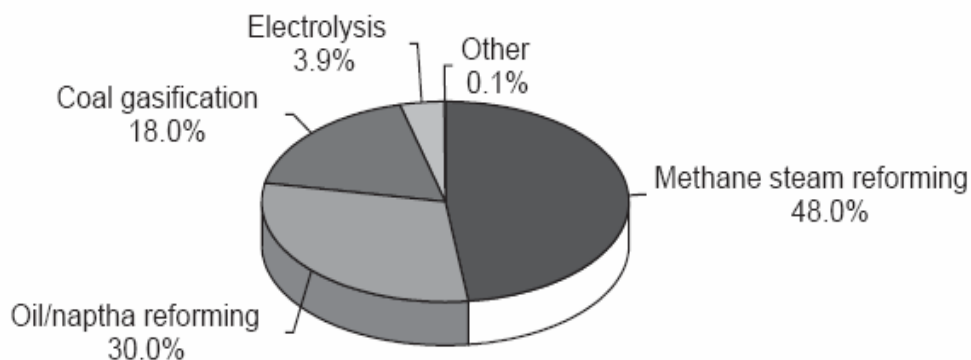
γαιάνθρακα και βιομάζας. Στις ηλεκτρολυτικές μεθόδους ανήκει η ηλεκτρόλυση και η φωτοηλεκτρόλυση του νερού, στις φωτολυτικές ανήκουν η φωτοβιολογική παραγωγή και οι φωτοκαταλυτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου και στις βιολογικές ανήκουν η αναερόβια χώνευση και η ζύμωση της βιομάζας από μικροοργανισμούς. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι βασικές μέθοδοι και διεργασίες παραγωγής  $H_2$ , οι απαιτούμενες πρώτες ύλες, η προέλευση της απαιτούμενης ενέργειας για κάθε διεργασία και οι επακόλουθες εκπομπές αερίων. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η ποσοτική κατανομή των πηγών που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή υδρογόνου.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω το 96% [19] της σημερινής παραγωγής υδρογόνου πραγματοποιείται με διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με αέρια που θεωρούνται υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον η πλειοψηφία των διαθέσιμων μεθόδων και διεργασιών που θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζουν το ίδιο πρόβλημα, γεγονός που συνιστά το πρώτο εμπόδιο για τη αξιοποίηση των κελιών καυσίμου. Εξαίρεση αποτελούν οι διεργασίες που χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας.

Το δεύτερο εμπόδιο παρουσιάζεται στην απαιτούμενη καθαρότητα του καυσίμου που έχουν τα κελιά καυσίμου. Γενικά, η απαίτηση σε καθαρότητα του υδρογόνου μειώνεται με αυξανόμενη τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Για παράδειγμα, τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane FCs-PEMFCs) απενεργοποιούνται με την παρουσία μερικών ppm μονοξειδίου του άνθρακα ( $CO$ ) στο ρεύμα του καυσίμου  $H_2$  [20]. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας, το ποσό του  $CO$  που μπορεί να ανεχθεί ένα κελί καυσίμου αυξάνεται, π.χ. σε ποσοστό 1-2% για τα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid FCs-PAFCs), που λειτουργούν στους 150-200 °C. Αυξάνοντας επιπλέον τη θερμοκρασία λειτουργίας των κελιών καυσίμου, και άλλα είδη καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Για παράδειγμα, στα υψηλής θερμοκρασίας κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide FCs-SOFCs), εκτός από  $H_2$ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν  $CO$  και μικροί υδρογονάνθρακες ( $H/C$ ), όπως το μεθάνιο ( $CH_4$ ) και το προπάνιο ( $C_3H_8$ ). Γενικά, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία

**Πίνακας 1.2: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από διάφορες πρώτες ύλες.**

Μέθοδοι	Διεργασία	Πρώτες ύλες	Ενέργεια	Εκπομπές
Θερμοχημικές μέθοδοι	Αναμόρφωση με ατμό	Φυσικό αέριο, H/C, αλκοόλες	Ατμός σε υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Μερική οξείδωση	Φυσικό αέριο, H/C, αλκοόλες	Οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Αυτόθερμη αναμόρφωση	Φυσικό αέριο, H/C, αλκοόλες	Ατμός και οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Αεριοποίηση	Γαιάνθρακας, βιομάζα	Υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Πυρόλυση	Αμμωνία, H/C, βιομάζα	Υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Θερμοχημική διάσπαση νερού	Νερό	Υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
Ηλεκτροχημικές μέθοδοι	Ηλεκτρόλυση	Νερό	Ηλεκτρισμός από : ανανεώσιμες πηγές πυρηνική ενέργεια άνθρακα, φυσικό αέριο κλπ	- - CO <sub>x</sub>
	Φωτοηλεκτρόλυση	Νερό	Ηλιακή ακτινοβολία	-
Φωτολυτικές μέθοδοι	Φωτοκαταλυτική	Νερό	Ηλιακή ακτινοβολία	-
	Φωτοβιολογική	Νερό και φύκια	Ηλιακή ακτινοβολία	-
Βιολογικές μέθοδοι	Αναερόβια χώνευση	Βιομάζα	Υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>
	Ζύμωση από μικροοργανισμούς	Βιομάζα	Υψηλή θερμοκρασία	CO <sub>x</sub>



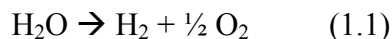
**Σχήμα 1.2 Ποσοτική κατανομή πηγών παραγωγής υδρογόνου σήμερα [13]**

λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου, τόσο αυξάνεται και η ανοχή του σε ακαθαρσίες. Από την άλλη μεριά, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας τόσο περιορίζονται και οι πιθανές εφαρμογές για παράδειγμα δεν είναι εύκολη ή/και πρακτική η χρήση ενός SOFC με λειτουργική θερμοκρασία τους 900°C σε ένα αυτοκίνητο !!

#### 1.4 Παραγωγή Υδρογόνου με φωτοχημικά – φωτοηλεκτροχημικά συστήματα

Από τις προηγούμενες ενότητες διαφαίνεται ότι είναι επιθυμητή αλλά και δυνατή η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας για παραγωγή υδρογόνου ώστε αυτό να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την τεχνολογία των κελιών καυσίμου. Αυτό είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τα φωτοχημικά – φωτοηλεκτροχημικά συστήματα.

Τα συστήματα αυτά έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας που συνίσταται στην απορρόφηση από κάποιο στερεό υλικό (συνήθως ημιαγωγό) της ενέργειας των φωτονίων του (κατά προτίμηση ηλιακού) φωτός με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού σε κατάλληλη ενεργειακή στάθμη ώστε να καθίσταται εφικτή η πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων όπως η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο:



Στην περίπτωση των φωτοχημικών ή φωτοκαταλυτικών συστημάτων ο ημιαγωγός βρίσκεται με την μορφή αιωρήματος σε υδατικό διάλυμα ενώ στην περίπτωση των φωτοηλεκτροχημικών ή φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων ο ημιαγωγός βρίσκεται ακινητοποιημένος εν είδη ηλεκτροδίου βυθισμένου σε υδατικό διάλυμα ενώ είναι δυνατός ο έλεγχος του ρυθμού αντίδρασης με την επιβολή εξωτερικού δυναμικού.

Το πλεονέκτημα της εκμετάλλευσης μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, με τη μετατροπή μιας πρώτης ύλης σε αφθονία, όπως το νερό, σε ένα καύσιμο, όπως το υδρογόνο, που είναι αξιοποιήσιμο χωρίς επιπτώσεις για το περιβάλλον είναι ανταπόδεικτο. Επιπλέον με την χρήση των φωτοηλεκτροχημικών

συστημάτων είναι δυνατή η αναμόρφωση οργανικών ενώσεων που αποτελούν απόβλητα βιομηχανίας σύμφωνα με την γενική αντίδραση :



Σε συνδυασμό δηλαδή με μια συστοιχία κελιών καυσίμου είναι πραγματοποιήσιμη η αποικοδόμηση οργανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι από το 1972 που οι Fujishima και Honda [21] ανέφεραν πρώτοι τη διάσπαση του νερού με χρήση διοξειδίου του τιτανίου και υπεριώδους ακτινοβολίας σε φωτοηλεκτροχημικό κελί, πλήθος δημοσιευμάτων αλλά και επιστημονικών ομάδων έχει ασχοληθεί και εξακολουθεί να ασχολείται με το ζήτημα αυτό.

### **1.5 Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής**

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη, παρασκευή, χαρακτηρισμός και μελέτη φωτοευαίσθητων ηλεκτροκαταλυτών  $TiO_2$  και η μορφοποίηση τους σε ηλεκτρόδια, τα οποία και μελετήθηκαν ως προς την φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου από νερό ή/και οργανικές ενώσεις.

Το Κεφάλαιο 1 αποτελεί μια γενική εισαγωγή στο ενεργειακό πρόβλημα , την αναγκαιότητα σήμερα και κυρίως στο μέλλον να χρησιμοποιηθούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των αξιοποιήσιμων σήμερα ΑΠΕ με έμφαση στην ηλιακή ακτινοβολία και των μεθόδων εκμετάλευσής της. Αναπτύσσεται η αναγκαιότητα παραγωγής υδρογόνου για αξιοποίηση της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα καθώς και οι δυνατότητες ανάπτυξης διεργασιών που εκμεταλλεύονται ΑΠΕ για το σκοπό αυτό.

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται τα βασικά στοιχεία των ημιαγωγών και των ιδιοτήτων τους, οι βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης με ημιαγωγούς, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός φωτοκαταλύτη, καθώς και η παρουσίαση του διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη.

Το Κεφάλαιο 3 αποτελεί μια γενική εισαγωγή στην ηλεκτροχημεία και ηλεκτροκατάλυση. Παρουσιάζονται οι γενικές αρχές και νόμοι που διέπουν τις ηλεκτρισμένες διεπιφάνειες και εφαρμόζονται στη ηλεκτροκατάλυση. Στην συνέχεια έμφαση δίνεται στις αρχές τις ηλεκτροφωτοκατάλυσης, των σχετικών με αυτήν φαινομένων και των τρόπων μελέτης τους.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται περιγραφή της μεθόδου παρασκευής και των τεχνικών χαρακτηρισμού των ηλεκτροδίων. Περιγράφεται, ακόμη, η πειραματική διάταξη και ο φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που σχεδιάστηκαν, κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των φωτοηλεκτροκαταλυτών με τις τεχνικές SEM, XRD, XPS, UV-vis. Ακόμα παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων έντασης – τάσης, φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης και κυκλικής βολταμετρίας για την αντίδραση διάσπασης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδόμησης οργανικών ενώσεων με την φωτοηλεκτροχημική μέθοδο για την παραγωγή υδρογόνου. Οι μετρήσεις έντασης – τάσης, φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης και κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν για την μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη, και γλυκερόλη.

Το Κεφάλαιο 7 συνδυάζει την παρουσίαση μιας μορφής τιτάνιας που ανακαλύφθηκε πρόσφατα, αυτής των νανοσωλήνων, με τα προκαταρκτικά πειράματα που έγιναν στην κατεύθυνση αυτή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες τιτάνιας αποτελούν μια έξοχη προοπτική για την συνέχεια της παρούσας έρευνας.

## 1.6 Βιβλιογραφία

- [1] U.S. Census Bureau , Pop. Division
- [2] Κ.Α.Π.Ε.
- [3] www.wikipedia.org
- [4] Ohanian Physics 2<sup>nd</sup> edition , εκδόσεις Συμμετρία
- [5] Καρακίτσου , διδ. διατριβή Π.Πατρών
- [6] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas and C. C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991-1022
- [7] Applied Solar Energy: An Introduction, A. B. Meinel and M. P. Meinel Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [8] F. Daniels, Direct Use of Sun's Energy, Yale University Press, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [9] S. Weinberg, The First Three Minutes, 1977 Basic Books
- [10] S. Thomas, M. Zalowitz, Fuel Cells – Green Power, LA-UR-99-3231, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 1999
- [11] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5
- [12] M. Hinsberger, G. Hoogers, in G. Hoogers (editor), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC PRESS LLC, 2003.
- [13] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 809
- [14] S. Geiger, Automotive Hydrogen Infrastructure—On the way to a Hydrogen Economy. *Fuel Cell Today*, 2003.
- [15] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 159.
- [16] K. Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg, *Progr. Energ. Combust. Sci.* 32 (2006) 215–246
- [17] M. Appl, Modern production technology - ammonia, methanol, hydrogen, carbon monoxide - a review. London, England: CRU publishing Ltd; 1996.
- [18] J.R. Rostrup-Nielson, *Catal. Today* 18 (1993) 305.
- [19] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 809.
- [20] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 391 (1995) 119
- [21] A. Fujishima and K. Honda , *Nature* , 238 (1972) 37



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### **Ετερογενής Φωτοκατάλυση με Ημιαγωγούς**

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια διεργασία κατά την οποία ένα υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται και αλλάζει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Κατ' αντιστοιχία ο όρος φωτοκατάλυση περιγράφει μια διεργασία όπου ένα υλικό φωτοκαταλύτης ενεργοποιείται αλλάζοντας τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Η διαφορά ανάμεσα στους δύο όρους έγκειται στον τρόπο ενεργοποίησης του καταλύτη ή του φωτοκαταλύτη. Οι καταλύτες συνήθως ενεργοποιούνται θερμικά [1] ενώ οι φωτοκαταλύτες ενεργοποιούνται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας[2].

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες : τις ομογενείς και ετερογενείς. Στις ομογενείς διεργασίες ο φωτοκαταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση ενώ στις ετερογενείς σε διαφορετική φάση. Η δεύτερη περίπτωση παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς η συντριπτική πλειοψηφία της έρευνας και των εφαρμογών στη φωτοκατάλυση υπάγεται στην κατηγορία αυτή.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως φωτοκαταλύτες ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων με αποτέλεσμα να διεγείρονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αφήνουν μια κενή θέση καθώς διεγείρονται, η οποία είναι δυνατό να καλυφθεί από ηλεκτρόνια προερχόμενα εξωτερικά από τον ημιαγωγό. Στην κενή αυτή θέση για λόγους ευκολίας έχουν δοθεί χαρακτηριστικά ψευδοσωματιδίου με στοιχεία ίδια με αυτά του ηλεκτρονίου αλλά αντίθετου φορτίου και ονομάζεται οπή ενώ συμβολίζεται με  $h^+$ . Η δημιουργία και αξιοποίηση των δύο αυτών φορτισμένων σωματιδίων είναι η ουσία στη φωτοκατάλυση με ημιαγωγούς.

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα βασικά στοιχεία των ημιαγωγών και των ιδιοτήτων τους, οι βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης με ημιαγωγούς, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός φωτοκαταλύτη, καθώς και η παρουσίαση του διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη.

## 2.1 Ημιαγωγοί

Ο ορισμός των ημιαγωγών, οι ηλεκτρονικές και οπτικές τους ιδιότητες είναι το θέμα που περιγράφεται σε αυτή την ενότητα. Για το σκοπό αυτό περιγράφεται και χρησιμοποιείται η θεωρία των ζωνών καθώς και οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

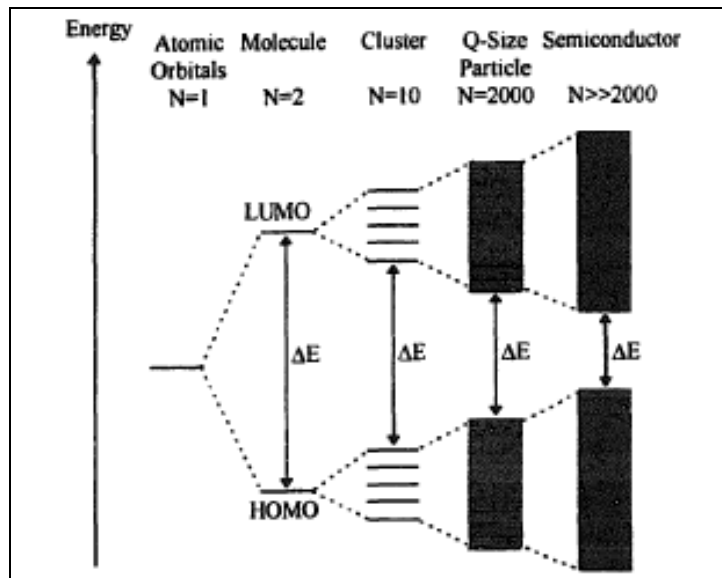
### 2.1.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ημιαγωγών

#### 2.1.1.1 Η Θεωρία των ενεργειακών ζωνών – αγωγιμότητα

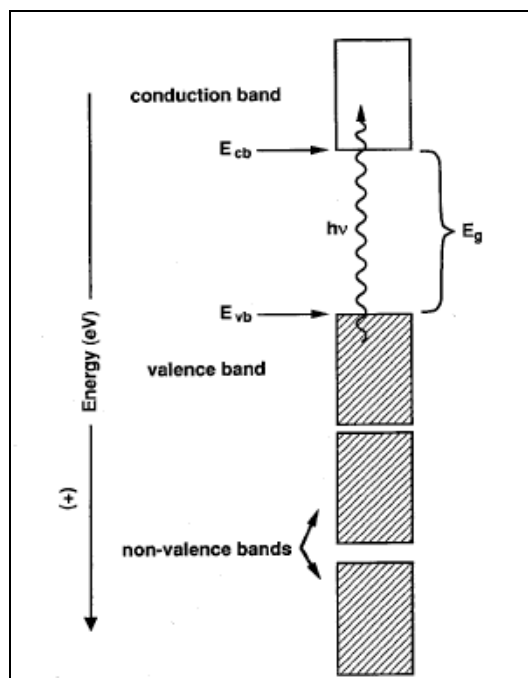
Τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων περιγράφονται από την ηλεκτρονική θεωρία των ζωνών. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να φιλοξενεί μόνο δύο ηλεκτρόνια και μάλιστα με αντίθετο spin. Έτσι όταν αρχίσουμε να προσθέτουμε άτομα (ή μονομερή όπως μόρια  $\text{TiO}_2$ ) για να δημιουργήσουμε ένα στερεό, οι επιτρεπτές ενεργειακές θέσεις για τα ηλεκτρόνια έχουν την κατανομή που εμφανίζεται στο σχήμα 2.1[3]. Κατά το σχηματισμό του μορίου υπάρχουν δυο διακριτές στάθμες μια δεσμική (bonding) και μια αντιδεσμική (anti-bonding). Καθώς ο αριθμός των μορίων αυξάνει εμφανίζονται όλο και περισσότερες ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα να μην γίνονται εύκολα διακριτές μεταξύ τους και να σχηματίζουν ένα συνεχές. Το συνεχές αυτό ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Η κάθε ενεργειακή ζώνη (band) έχει καθορισμένο άνω και κάτω άκρο, εντός των οποίων οι ενεργειακές στάθμες είναι δυνατό να καταληφθούν από ηλεκτρόνια.

Στη φωτοκατάλυση το ενδιαφέρον εστιάζεται στις δυο ανώτερες ενεργειακά ζώνες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2[4]. Την ανώτερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη που ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και την κατώτερη μη κατειλημμένη που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Οι ζώνες αυτές είναι κατ' αντιστοιχία των μοριακών τροχιακών HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Το άνω άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με

$E_{VB}$  ενώ το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας με  $E_{CB}$ . Αν ανάμεσα στις δυο αυτές ζώνες υπάρχει ενεργειακό κενό, δηλαδή μη επιτρεπτές ενεργειακές θέσεις για τα ηλεκτρόνια τότε το κενό αυτό ονομάζεται ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών (Band gap) και συμβολίζεται με  $E_{bg}$ .



**Σχήμα 2.1** Αλλαγή στην ηλεκτρονική δομή του στερεού καθώς αυξάνει ο αριθμός των μονομερών μονάδων από την μονάδα έως το σχηματισμό του ημιαγωγού.

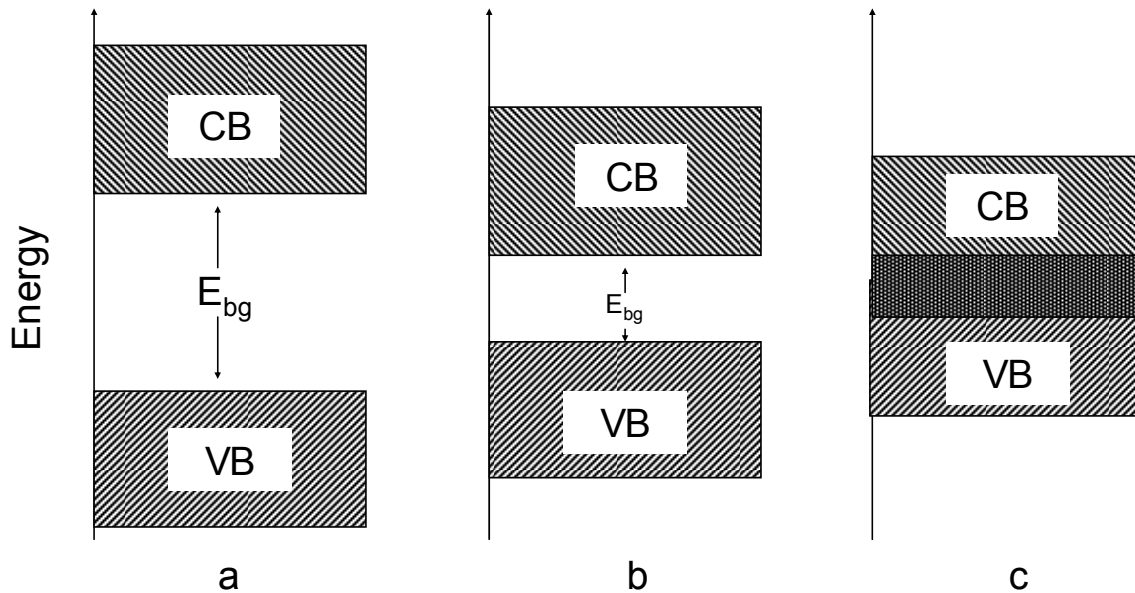


**Σχήμα 2. 2** Σχηματική αναπαράσταση της τροχιακή δομής ζωνών ενός ημιαγωγού. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές υποδηλώνουν κατειλημμένες από ηλεκτρόνια ζώνες ενώ οι λευκές μη κατειλημμένες.

**Πίνακας 2. 1** Ενεργειακά χάσματα και κρυσταλλική δομή διαφόρων ημιαγωγών

Properties of Some Common Semiconductors <sup>a</sup>			
Semiconductor	Crystal Structure	Band Gap (eV) <sup>b</sup>	Type of Band Gap
Si	Diamond	1.12	Indirect
Ge	Diamond	0.70	Indirect
Se	Hexagonal	1.77	Direct
GaP	Zinc blende	2.26	Indirect
GaAs	Zinc blende	1.42	Direct
InP	Zinc blende	1.35	Direct
InAs	Zinc blende	0.36	Direct
ZnS	Zinc blende	3.58	Direct
	Wurtzite	3.70	Direct
ZnSe	Wurtzite	2.67	Direct
ZnTe	Wurtzite	2.26	Direct
CdS	Wurtzite	2.42	Direct
CdSe	Wurtzite	1.70	Direct
CdTe	Zinc blende	1.56	Direct
MoS <sub>2</sub>	layer-type	1.17	Indirect
MoSe <sub>2</sub>	layer-type	1.06	Indirect
MoTe <sub>2</sub>	layer-type	1.00	Indirect
WS <sub>2</sub>	layer-type	1.30	Indirect
WSe <sub>2</sub>	layer-type	1.16	Indirect
ZnO	Wurtzite	3.35	Direct
TiO <sub>2</sub>	Rutile	3.02	Indirect
	Anatase	3.2	indirect
BaTiO <sub>3</sub>	Perovskite	3.3	Indirect
SrTiO <sub>3</sub>	Perovskite	3.2	Indirect
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corundum	2.2	Indirect
SnO <sub>2</sub>	Rutile	3.5	Indirect
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cubic	2.62	Indirect
WO <sub>3</sub>	Perovskite	2.7	Indirect

Ανάλογα με το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος τα στερεά σώματα διαχωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές (σχήμα 2.3). Έτσι στα μέταλλα που είναι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα κατά την επιβολή διαφοράς δυναμικού τα ηλεκτρόνια του αγωγού να μπορούν να μεταπηδήσουν από κατειλημμένη στάθμη σε μια κενή δημιουργώντας ροή (ρεύμα). Αν το ενεργειακό χάσμα έχει μέγεθος μέχρι 4 eV τότε είναι δυνατό σε θερμοκρασία δωματίου λόγω θερμικής διέγερσης να καταληφθούν από ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους κάποιες θέσεις στην ζώνη αγωγιμότητας έτσι προκύπτουν κάποιες κενές θέσεις στη ζώνη σθένους και κάποιες κατειλημμένες στη ζώνη αγωγιμότητας καθιστώντας τη ροή ηλεκτρονίων δυνατή αλλά όχι ιδιαίτερα εύκολη. Στην περίπτωση αυτή μιλάμε για ημιαγωγούς. Για υλικά με ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από 4 eV αυτή η θερμική διέγερση δεν είναι δυνατή. Τα υλικά αυτά έχουν πλήρως κατειλημμένη τη ζώνη σθένους και τελείως κενή τη ζώνη αγωγιμότητας οπότε η κίνηση των ηλεκτρονίων δεν είναι εφικτή και στην περίπτωση αυτή μιλάμε για μονωτές.



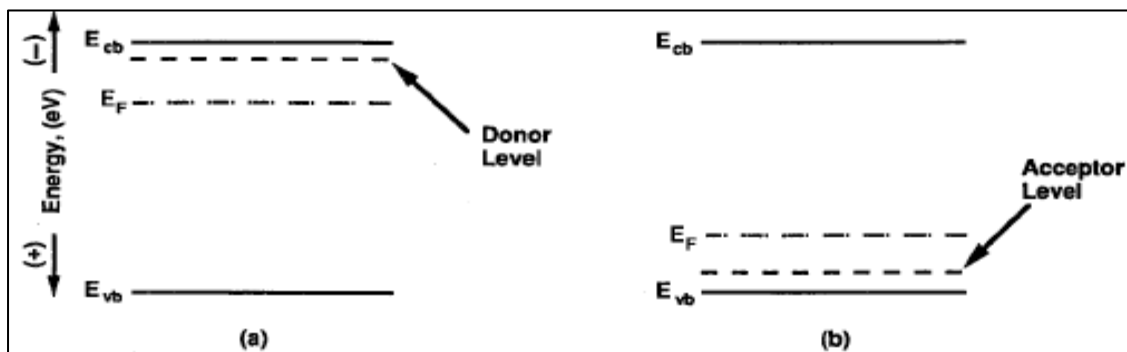
Σχήμα 2. 3 Ενεργειακές ζώνες στα στερεά : a) μονωτής, b) ημιαγωγός, c) αγωγός

Οι ημιαγωγοί είναι τα υλικά που ενδιαφέρουν στην φωτοκατάλυση και στην ηλεκτροφωτοκατάλυση και αποτελούν το αντικείμενο της παρούσας διατριβής, οπότε στη συνέχεια θα ασχοληθούμε λεπτομερέστερα με αυτούς.

Οι ημιαγωγοί κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες : τους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Τυπικά παραδείγματα ενδογενών ημιαγωγών είναι στοιχειακοί (π.χ. Si, Ge), και σύνθετοι (π.χ. InSb, GaAs, SiC, Cu<sub>2</sub>O). Στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός τα υλικά αυτά είναι μονωτές, ενώ όσο αυξάνει η θερμοκρασία ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Τόσο τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους όσο και οι οπές στη ζώνη αγωγιμότητας συνεισφέρουν εξίσου στο ρεύμα ως φορείς φορτίου. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίση.

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί (NiO, ZnO, TiO<sub>2</sub>) αντιθέτως δεν έχουν ίση κατανομή φορέων φορτίου. Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στην ζώνη σθένους τότε τα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς πλειονότητας (majority carriers) και το ρεύμα οφείλεται κυρίως σε αυτά. Στην περίπτωση αυτή οι ημιαγωγοί ορίζονται ως τύπου n (n-type semiconductors), το n προκύπτει από το αγγλικό negative=αρνητικό. Στη αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές οι ημιαγωγοί ορίζονται ως τύπου p (positive=θετικός).

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρίας στον κρύσταλλο ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα (doping). Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται στάθμες δότη ηλεκτρονίων για τους ημιαγωγούς τύπου n οι οποίες βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα πλησίον και κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας στις οποίες οφείλεται η <<περίσσεια>> ηλεκτρονίων. Για τους ημιαγωγούς τύπου p δημιουργούνται στάθμες δέκτη ηλεκτρονίων οι οποίες βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα πλησίον και πάνω από τη ζώνη σθένους στις οποίες οφείλεται η <<περίσσεια>> οπών (σχήμα 2.4)[4].



Σχήμα 2. 4 Σχηματική αναπαράσταση των σχετικών θέσεων των ενεργειακών σταθμών δότη ηλεκτρονίων (donor level)(a) και δέκτη ηλεκτρονίων (acceptor level)(b)

### 2.1.1.2 Τα ενεργειακά επίπεδα – Επίπεδο Fermi

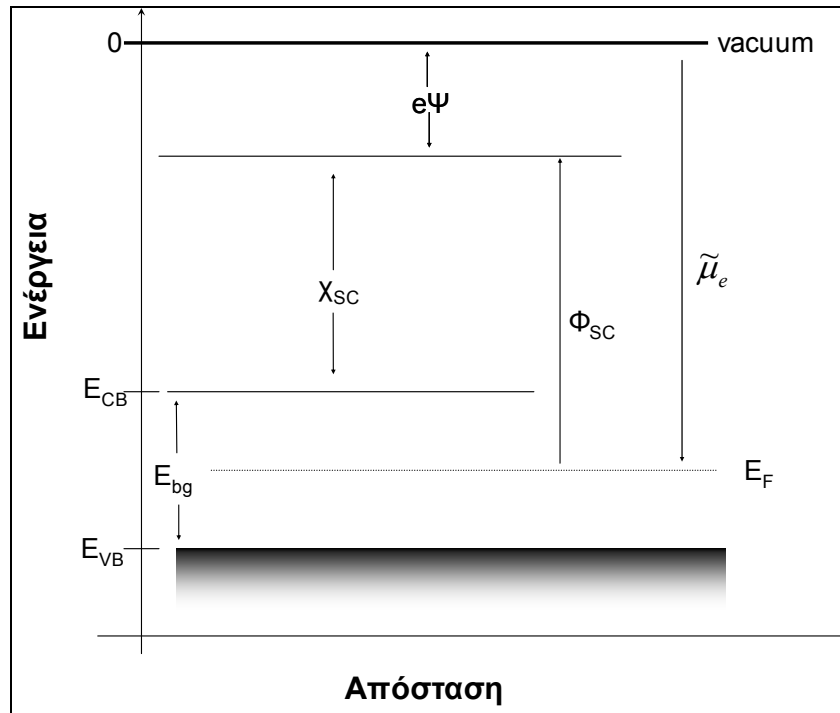
Η πιθανότητα ,  $P(E)$ , μιας ενεργειακής στάθμης σε ενέργεια  $E$ , να περιέχει ένα ηλεκτρόνιο , δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac[5] :

$$P(E) = \{1 + \exp [ ( E-E_f) / k T ] \}^{-1} \quad (2.1)$$

όπου  $E$  η ενέργεια της εν λόγω στάθμης,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $k$  η σταθερά του Boltzman, και  $E_f$  η ενέργεια του επιπέδου Fermi. Το επίπεδο Fermi είναι μια σημαντική παράμετρος στη θεωρία των ζωνών[2]. Το επίπεδο ενέργειας Fermi ορίζεται ως εκείνο που η πιθανότητα να είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνιο είναι  $1/2$ . Έτσι στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση μεταξύ του άνω ορίου της ζώνης σθένους και του κάτω ορίου της ζώνης αγωγιμότητας. Σε ένα ημιαγωγό τύπου  $n$  θα βρίσκεται πιο ψηλά όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4α, ενώ σε ημιαγωγό τύπου  $p$  θα βρίσκεται πιο χαμηλά όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4β.

Η ηλεκτρονική δομή των ημιαγωγικών υλικών παρουσιάζεται συνήθως σε ένα ενεργειακό διάγραμμα όπως στο σχήμα 2.5. Στο κάθετο άξονα βρίσκεται η ενέργεια ενώ στο οριζόντιο η απόσταση από κάποιο σημείο αναφοράς ή επαφής του ημιαγωγού με άλλη φάση όπως θα δούμε σε παρακάτω κεφάλαια. Ως ενέργεια αναφοράς σε αυτό το σημείο θα χρησιμοποιήσουμε την ενέργεια αναφοράς της φυσικής στερεάς κατάστασης που είναι το κενό, η ενέργεια στο κενό ισούται με μηδέν. Όπως έχει προαναφερθεί η ενέργεια στο άνω άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με  $E_{VB}$ , ενώ η ενέργεια στο κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας με  $E_{CB}$ . Η ενέργεια που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια μέσα στο στερεό αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}_e$ . Από τη θερμοδυναμική ισορροπία προκύπτει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα είναι το ίδιο σε όλο το στερεό και ισούται με την ενέργεια του επιπέδου Fermi :

$$\tilde{\mu}_e = E_F$$



Σχήμα 2.5 Το ενεργειακό διάγραμμα του ημιαγωγού

Το έργο εξόδου του ημιαγωγού,  $\Phi$ , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (outer potential),  $\Psi$ , ακριβώς έξω από την επιφάνεια του ημιαγωγού:

$$\Phi_{SC} = - \tilde{\mu}_e - e\Psi$$

Το έργο εξόδου εμπεριέχει την συνεισφορά ενός όρου για το κυρίως όγκο (bulk) του ημιαγωγού και ενός όρου για την επιφάνεια και αντιστοιχεί στο ελάχιστο απαιτούμενο έργο για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το στερεό σε απόσταση τέτοια από την επιφάνεια ώστε το δυναμικό κατοπτρικής δύναμης,  $-e^2 / 4x$ , να δύναται να θεωρηθεί αμελητέο[6].

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η ηλεκτρονική συγγένεια,  $\chi_{sc}$ , που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του κάτω άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και του ηλεκτροστατικού δυναμικού μόλις έξω από τον ημιαγωγό:

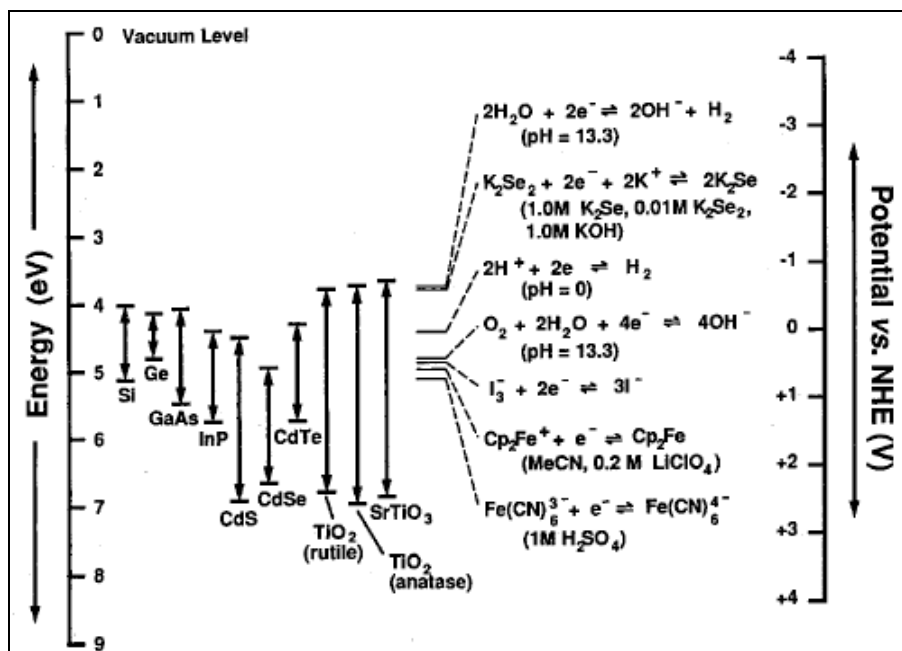
$$\chi_{sc} = - E_{CB} - e\Psi$$

### 2.1.1.3 Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών και οι ενεργειακές κλίμακες

Στον πίνακα 2.1 παρουσιάστηκαν τα ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών. Οι διαφορές μεταξύ των ημιαγωγών, όμως, δεν περιορίζονται μόνο ως προς το εύρος του ενεργειακού χάσματος. Ιδιαίτερη σημασία έχει και η σχετική θέση των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζονται οι σχετικές θέσεις των άκρων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους για διάφορους ημιαγωγούς ως προς την απόλυτη κλίμακα και την κλίμακα του κανονικού ηλεκτροδίου του υδρογόνου. Η απόλυτη κλίμακα χρησιμοποιείται στη φυσική και στη φυσική στερεάς κατάστασης και έχει ως μηδενική αναφορά το ενεργειακό επίπεδο του κενού. Εξ' ορισμού όλες οι ενέργειες στην κλίμακα αυτή έχουν αρνητικές τιμές. Η κλίμακα του κανονικού ηλεκτροδίου του υδρογόνου χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτροχημεία και στην φωτοηλεκτροχημεία και έχει ως μηδενική αναφορά το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους ( $H^+/H_2$ ), λεπτομέρειες για το οποίο θα δοθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Η σχετική θέση του οξειδοαναγωγικού αυτού ζεύγους στην απόλυτη κλίμακα βρίσκεται στο  $-4.43\text{eV}$ [7]. Έτσι η μετατροπή από την μια κλίμακα στην άλλη γίνεται σύμφωνα με τον τύπο :

$$E_{(\text{abs})}[\text{eV}] = - 4.43\text{eV} - e E_{(\text{NHE})}[\text{V}]$$

όπου  $E_{(\text{abs})}$  η ενέργεια στην απόλυτη κλίμακα με μονάδες τα ηλεκτρονιοβόλτ (eV) και  $E_{(\text{NHE})}$  το ηλεκτροχημικό δυναμικό με μονάδες τα βόλτ (V). Στο σχήμα 2.6 απεικονίζονται και τα δυναμικά στα οποία πραγματοποιούνται διάφορες χαρακτηριστικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι το pH παίζει σημαντικό ρόλο και για το λόγο αυτό συνήθως όταν απεικονίζονται ενεργειακά επίπεδα σημειώνεται και το pH που αναφέρονται. Τα δυναμικά και τα ενεργειακά επίπεδα μεταβάλλονται κατά  $59\text{mV}$  για κάθε μονάδα μεταβολής του pH.



Σχήμα 2. 6 Οι σχετικές θέσεις των άκρων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους για διάφορους ημιαγωγούς ως προς την απόλυτη κλίμακα (αριστερά) και την κλίμακα του κανονικού ηλεκτροδίου του υδρογόνου (δεξιά).[4]

## 2.1.2 Οπτικές Ιδιότητες Ημιαγωγών

### 2.1.2.1 Απορρόφηση φωτός από ημιαγωγούς

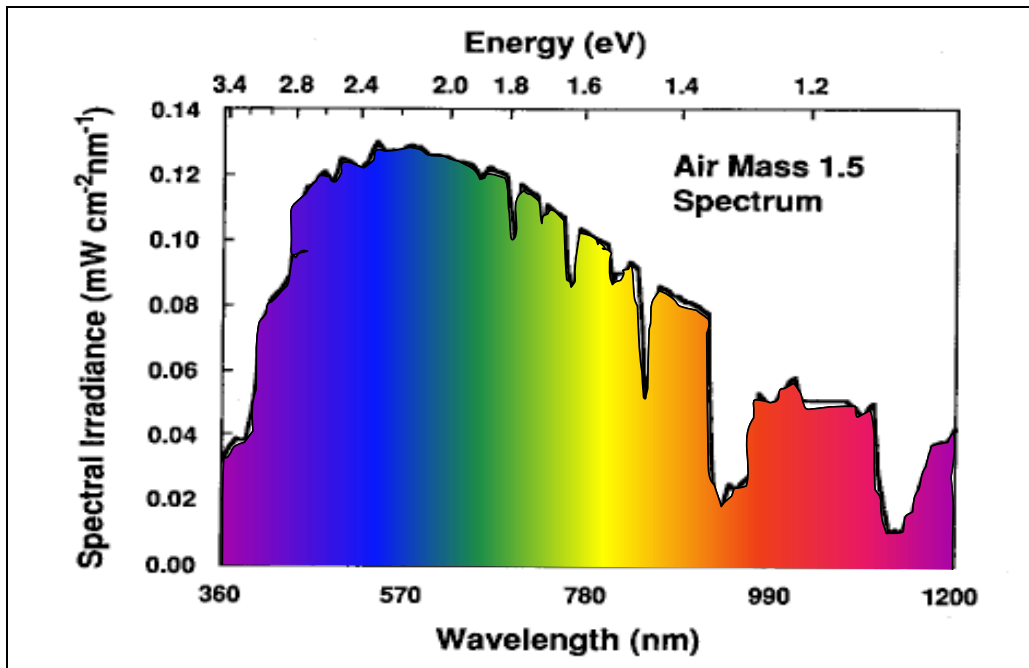
Στους ημιαγωγούς, η πιο σημαντική ηλεκτρονιακή μετάβαση για εφαρμογές στην μετατροπή ενέργειας είναι η οπτική διέγερση ενός ηλεκτρονίου δια μέσου του ενεργειακού χάσματος. Η διέγερση αυτή οδηγεί το ηλεκτρόνιο από μια ενεργειακή στάθμη (τροχιακό) στη ζώνη σθένους σε μια ενεργειακή στάθμη στη ζώνη αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται οι φορείς φορτίου : το ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας και η οπή στη ζώνη σθένους. Η διαδικασία αυτή είναι το πρώτο βήμα για την μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε ηλεκτρική ή/και χημική.

Για την πραγματοποίηση της απορρόφησης του φωτός από τον ημιαγωγό υπάρχει ένα σχετικό κατώφλι ενέργειας που πρέπει να ξεπεραστεί. Το κατώφλι αυτό δεν είναι άλλο από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $E_g$ ). Απαραίτητη λοιπόν προϋπόθεση είναι το προσπίπτον φωτόνιο να έχει κατάλληλη ενέργεια ώστε να ξεπεράσει το κατώφλι του ενεργειακού χάσματος:

$$h\nu \geq E_g$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Έτσι ημιαγωγοί με μεγάλο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, όπως το διοξείδιο του τιτανίου, απορροφούν φωτόνια με μικρά μήκη κύματος και δεν απορροφούν τόσα φωτόνια από το ηλιακό φως όσα ημιαγωγοί με μικρότερο ενεργειακό χάσμα όπως η Si. Αυτός είναι ένας βασικός περιορισμός που επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας.

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η φασματική κατανομή του ηλιακού φωτός σε σχέση με την ενέργεια των φωτονίων. Είναι προφανές ότι η πλειοψηφία της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται μεταξύ 1 και 3 eV. Οπότε ημιαγωγοί με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ( $E_g > 2.2\text{eV}$ ) δεν φαίνονται σε πρώτη ανάγνωση να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας καθώς μπορούν να καρπωθούν μόνο ένα μέρος της. Με βάση την παραπάνω ανάλυση ένας ιδανικός ημιαγωγός θα είχε ενεργειακό χάσμα μικρότερο από 1eV ώστε να δύναται να απορροφήσει την πλειονότητα της ηλιακής ακτινοβολίας. Δυστυχώς όμως το διεγερμένο στη ζώνη αγωγιμότητας ηλεκτρόνιο συνήθως θα αντιδράσει όντας σε ενεργειακή στάθμη που αντιστοιχεί στο κάτω άκρο αυτής. Αν έχει διεγερθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα η περίσσεια αυτή συνηθέστερα θα μετατραπεί σε θερμότητα. Από μια προσεκτική ανάλυση της κατανομής του σχήματος 2.6 και λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω διαφαίνεται ότι μια μέση λύση ενός ημιαγωγού με ενεργειακό χάσμα στα  $1,6 \pm 0,2$  eV θα μετρίαζαν τις απώλειες και θα απέδιδαν και ηλεκτρόνια με ικανή ενέργεια προς εκμετάλλευση. Παρόλαυτα η επιλογή ενός ημιαγωγού για μια διεργασία είναι πιο σύνθετο πρόβλημα από τον καθορισμό του επιθυμητού ενεργειακού χάσματος καθώς επισέρχονται πολλοί άλλοι παράγοντες όπως θα διαφανεί στην συνέχεια.



Σχήμα 2. 7 Η φασματική κατανομή του ηλιακού φωτός σε συνθήκες αέρας μάζας (air mass) 1.5, δηλαδή όταν ο ήλιος βρίσκεται 48° από τον ορίζοντα.[8]

### 2.1.2.2 Βάθος διείσδυσης ακτινοβολίας στους ημιαγωγούς

Εκτός από την απαιτούμενη ενέργεια του φωτονίου σημαντική είναι και η αποτελεσματικότητα με την οποία θα απορροφηθεί η προσπίπτουσα ακτινοβολία από τον ημιαγωγό. Για τα στερεά σώματα η απορρόφηση δίνεται από το νόμο του Beer :

$$A = \ln (I_0/I) = \alpha l$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας,  $I$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού,  $l$  η απόσταση διείσδυσης της ακτινοβολίας στον ημιαγωγό.

Το αντίστροφο του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha^{-1}$ ) είναι το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας, ποσότητα σημαντική στην (ηλεκτρο)φωτοκατάλυση καθώς είναι από τους καθοριστικούς παράγοντες που συμβάλλουν στην αποτελεσματικότητα ενός ημιαγωγού. Έτσι στο  $TiO_2$  για παράδειγμα η τιμή του  $\alpha$  είναι  $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  για μήκος κύματος 320

nm δηλαδή το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει απόσταση ίση με 3900 Å μέσα στο υλικό[2].

## 2.2 Αρχές φωτοκατάλυσης με ημιαγωγούς

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης με ημιαγωγούς. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό και την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος θα αναλυθούν και θα αναπτυχθούν οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί ένας ημιαγωγός ώστε να είναι αποτελεσματικός στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Τα παραπάνω, αξίζει να σημειωθεί ισχύουν και στην ηλεκτροφωτοκατάλυση.

### 2.2.1 Τα στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

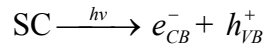
Η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα σε οποιοδήποτε φωτοκαταλυόμενο από ημιαγωγό σύστημα περιλαμβάνει μια σειρά από διεργασίες ή/και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κυρίως στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ρευστού. Η γενική εικόνα της διεργασίας περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια :

- i. Διέγερση του ημιαγωγού με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας ( $\geq E_g$ ).
- ii. Διαχωρισμό των φωτοπαραχθέντων ειδών (ηλεκτρονίων και οπών).
- iii. Μεταφορά των αντιδρώντων από την κυρίως μάζα του ρευστού στη επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
- iv. Ρόφηση τουλάχιστον ενός εκ των αντιδρώντων.
- v. Μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας και εκκίνηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
- vi. Χημική μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.
- vii. Εκρόφηση των προϊόντων.
- viii. Μεταφορά των προϊόντων στην κυρίως μάζα του ρευστού.

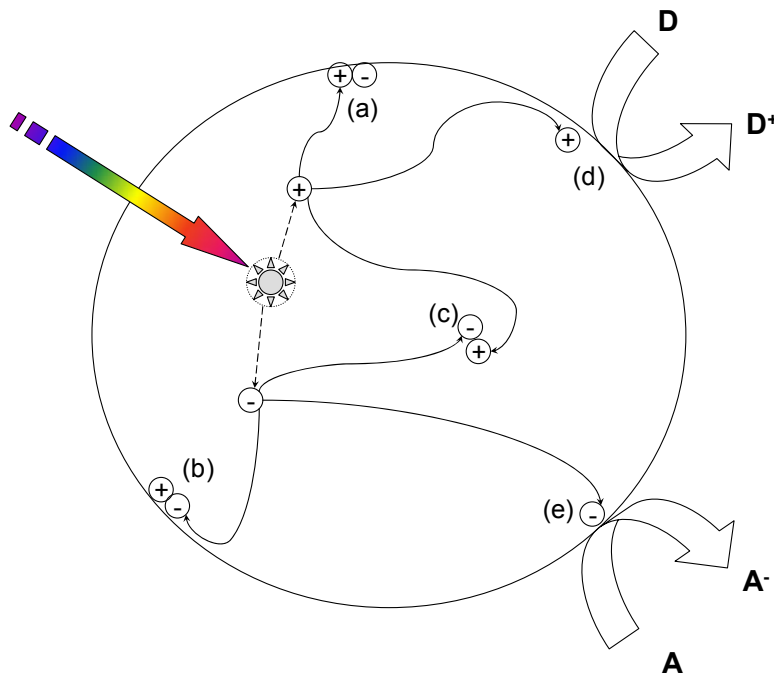
Με εξαίρεση τα στάδια i, ii και v τα υπόλοιπα στάδια είναι χαρακτηριστικά οποιουδήποτε καταλυτικού συστήματος [9].

### 2.2.2 Οι φορείς φορτίου

Όταν ο ημιαγωγός ακτινοβοληθεί με φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από το  $E_g$  τότε αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια θετική οπή:



Από τη στιγμή της δημιουργίας τους οι φορείς φορτίου μπορούν να ακολουθήσουν διάφορες εναλλακτικές διαδρομές (βλ. Σχήμα 2.8)

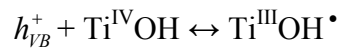


**Σχήμα 2. 8** Αναπαράσταση των εναλλακτικών διαδρομών των φορέων φορτίου στον ημιαγωγό. Βλ. κείμενο για λεπτομέρειες.

Ελλείψει κάποιας εξωτερικής δύναμης οι φορείς φορτίου υπόκεινται στις μεταξύ τους ασκούμενες δυνάμεις Coulomb. Έτσι το διεγερμένο ηλεκτρόνιο για παράδειγμα δύναται να επανέλθει στη ζώνη σθένους αντιδρώντας με μια οπή είτε στη κυρίως μάζα (c) είτε στην επιφάνεια (a) του ημιαγωγού. Αντίστοιχα η οπή δύναται να αντιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο είτε στη κυρίως μάζα (c) είτε στην επιφάνεια (b) του ημιαγωγού. Σε οποιαδήποτε από τις παραπάνω περιπτώσεις η ενέργεια που είχε απορροφηθεί μετατρέπεται πάλι σε φωτεινή, με τη μορφή φωτονίου, ή, συνηθέστερα σε θερμότητα.

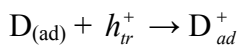
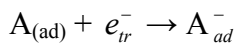
Στην περίπτωση ύπαρξης όμως ενός ηλεκτρικού πεδίου οι φορείς φορτίου είναι δυνατόν να υπερνικήσουν τις δυνάμεις Coulomb και να διαχωριστούν αποτελεσματικά αυξάνοντας σημαντικά το χρόνο ζωής τους. Το ηλεκτρικό πεδίο αυτό μπορεί να υπάρξει είτε αυθόρμητα στην περιοχή διαχωρισμού φορτίου (space charge region) είτε (και) να επιβληθεί εξωτερικά (βλ. Κεφ. 3). Έτσι οι φορείς φορτίου έχουν το χρόνο και άρα τη δυνατότητα να φθάσουν στην επιφάνεια και να αντιδράσουν εκεί με δέκτες ηλεκτρονίων τα φωτοπαραχθέντα ηλεκτρόνια και με δότες ηλεκτρονίων οι οπές αντίστοιχα.

Τέτοιοι δέκτες/δότες ηλεκτρονίων μπορεί να είναι ροφημένα είδη στην επιφάνεια είτε επιφανειακές καταστάσεις (surface states) του ίδιου του ημιαγωγού που παγιδεύουν τους φορείς φορτίου. Κατά τον τρόπο αυτό για το διοξείδιο του τιτανίου για παράδειγμα έχουμε τα εξής :

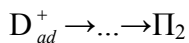
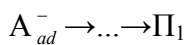


Στην πρώτη αντίδραση το ηλεκτρόνιο παγιδεύεται αντιστρεπτά κοντά στη επιφάνεια και αντίστοιχα στην τρίτη αντίδραση η οπή. Η δεύτερη αντίδραση περιγράφει την αναντίστρεπτη παγίδευση στη κυρίως μάζα του ημιαγωγού. Σε αυτό το στάδιο η πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου δεν έχει εκλείψει.

Στην συνέχεια όμως οι με όποιο τρόπο παγιδευμένοι φορείς φορτίου στην επιφάνεια μπορούν να αντιδράσουν με τα αντιδρώντα που είναι ροφημένα εκεί.

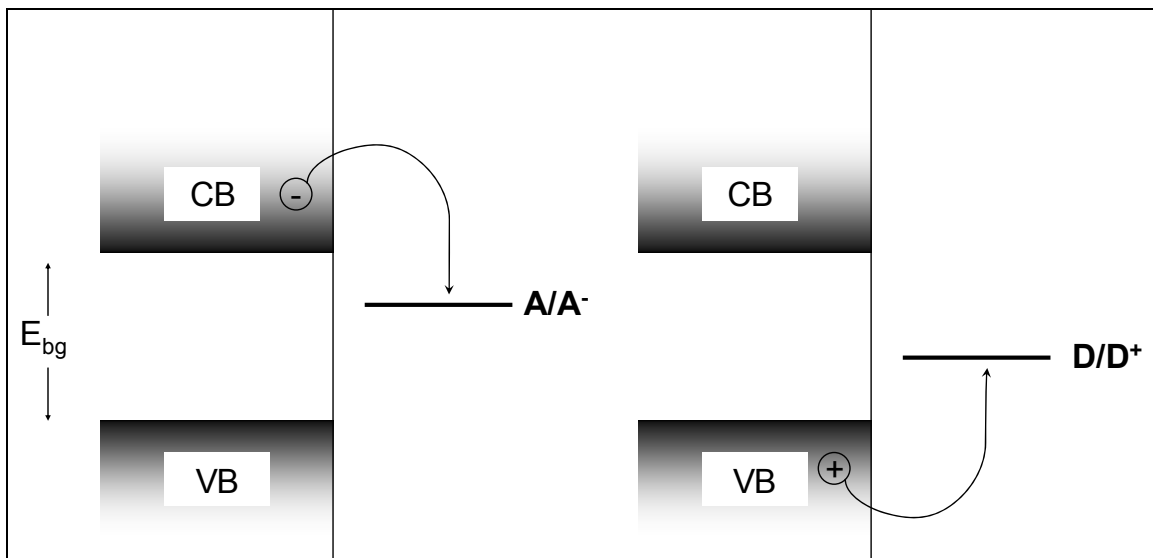


Οι τελευταίες αντιδράσεις μπορούν να εκκινήσουν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων, που μπορεί να περιλαμβάνουν είτε σκοτεινές (χημικές) είτε φωτεινές (με φωτοπαραχθέντες φορείς φορτίου) αντιδράσεις, που θα οδηγήσουν στα τελικά προϊόντα.



Για να φθάσουμε όμως στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων πρέπει να ισχύουν δύο πολύ βασικές προϋποθέσεις μια θερμοδυναμική και μια κινητική. Από τη θερμοδυναμική

απαιτείται η στάθμη του φωτοδιεγερμένου ηλεκτρονίου να είναι υψηλότερη (μικρότερο έργο εξόδου) από αυτή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που θα αντιδράσει (βλ. σχήμα 2.9). Το αντίθετο ισχύει για την οπή. Από την κινητική απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι χημικές μετατροπές που μας ενδιαφέρουν, οι αντιδράσεις αυτές να ανταγωνίζονται κινητικά τόσο τις αντίστροφές τους όσο και την επανασύνδεση οπών – διεγερμένων ηλεκτρονίων.



**Σχήμα 2. 9** Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας από τη σύλληψη ενός φωτοπαραχθέντος ηλεκτρονίου στη στοιβάδα αγωγιμότητας από ένα δέκτη ηλεκτρονίων (αριστερά) και την κάλυψη μιας οπής από ένα δότη ηλεκτρονίων(δεξιά).

### 2.2.3 Κβαντική απόδοση

Η αποτελεσματικότητα ενός ημιαγωγού στην κατάλυση μιας φωτοαντίδρασης κρίνεται σε μεγάλο βαθμό από την αποφυγή των αντιδράσεων απενεργοποίησης. Η κυριότερη αντίδραση που υπάγεται σε αυτή την κατηγορία είναι η επανασύνδεση των φωτοπαραχθέντων ηλεκτρονίων και οπών. Η αντίδραση αυτή ευνοείται, όπως είναι εύκολα κατανοητό, θερμοδυναμικά, αλλά και κινητικά καθώς χαρακτηρίζεται από χαμηλό κινητικό φράγμα και είναι κατά πολύ ταχύτερη από την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου. Η παγίδευση των φωτοπαραχθέντων ειδών (ηλεκτρονίων ή/και οπών) από κατάλληλους δέκτες ή/και δότες ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού δύναται να μειώσει το ρυθμό επανασύνδεσης. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση όμως η αντίδραση μεταφοράς φορτίου οφείλει να είναι ταχύτερη από την αντίδραση επανασύνδεσης.

Στα χημικά συστήματα η απόδοση ορίζεται ως το πηλίκο του ποσοστού των παραχθέντων προς τα καταναλωθέντα μόρια. Σε αντιστοιχία στα φωτοκαταλυτικά συστήματα τα «καταναλωθέντα» δεν είναι μόρια αλλά φωτόνια. Έτσι ορίζεται η κβαντική απόδοση (QY=quantum yield) για τα φωτοκαταλυτικά συστήματα ως :

$$QY = \frac{\text{μετατρεπόμενα μόρια} / \text{χρόνο}}{\text{απορροφούμενα φωτόνια} / \text{χρόνο}}$$

όπου τα μόρια είναι σε mol και τα φωτόνια σε Einstens ( 1 Einsten ισοδυναμεί με 1 mol φωτονίων). Σύμφωνα με τον ορισμό αν όλα τα απορροφούμενα φωτόνια μετατραπούν σε θερμότητα λόγω επανασύνδεσης τότε η κβαντική απόδοση θα είναι ίση με μηδέν, ενώ αν όλα μεταφραστούν σε προϊόντα η κβαντική απόδοση θα είναι ίση με 1. Η κβαντική απόδοση εξαρτάται κυρίως από τη φύση του φωτοκαταλύτη, τις συνθήκες τις διεργασίας, και την φύση της αντίδρασης. Σε φωτοηλεκτροχημικά συστήματα σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατόν να είναι και μεγαλύτερη της μονάδας αν ισχύουν οι προϋποθέσεις για διπλασιασμό του ρεύματος (current doubling) [10-12].

## 2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Για να πραγματοποιηθεί μια φωτοκαταλυτική αντίδραση πρέπει να πληρούνται δύο πολύ σημαντικές προϋποθέσεις : 1) να υπάρξει αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορέων φορτίου και 2) να υπάρχουν τα κατάλληλα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ώστε τα φωτοπαραχθέντα είδη να αντιδράσουν. Εφόσον ισχύουν τα παραπάνω ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθορίζεται από την κβαντική απόδοση , την ένταση της προσπίπτουσας και από μια σειρά φυσικών παραμέτρων όπως η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, το pH, η μάζα του καταλύτη κλπ. Στη παράγραφο αυτή αναλύονται αυτές οι παράμετροι και ο τρόπος που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

### 2.2.4.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων

Για να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε καταλυτική αντίδραση προϋπόθεση είναι να ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα. Η προσρόφηση ενός αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη περιγράφεται από την ισόθερμη του Langmuir :

$$\Theta_a = \frac{K_a C_a}{1 + K_a C_a}$$

όπου  $\Theta$  η κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από την ουσία  $a$ ,  $K$  η σταθερά προσρόφησης και  $C$  η συγκέντρωση της ουσίας  $a$ . Πρέπει να τονισθεί ότι στην περίπτωση των φωτοκαταλυτών η κάλυψη της επιφάνειας διαφέρει σημαντικά όταν ο καταλύτης φωτοβολείται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας από όταν είναι σε σκοτάδι. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την ακτινοβόληση αλλάζει η συγκέντρωση των φορέων φορτίου στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το επίπεδο Fermi. Έτσι επηρεάζεται κατά την ακτινοβόληση η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου μορίου με την επιφάνεια του ημιαγωγού. Γενικά η

ακτινοβόληση επηρεάζει κυρίως την ισορροπία ρόφησης – εκρόφησης φορτισμένων ειδών και ελάχιστα την φυσιορόφηση. Σε ημιαγωγούς τύπου n κατά την ακτινοβόληση ευνοείται η ρόφηση ειδών που είναι δότες ηλεκτρονίων.

Ο ρυθμός μια φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σχετίζεται με την κάλυψη της επιφάνειας από αντιδρώντα και προϊόντα με τρόπο αντίστοιχο με τα θερμικώς ενεργοποιούμενα καταλυτικά συστήματα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών περιγράφεται ικανοποιητικά από το πρότυπο Langmuir-Hinselwood. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό για την πιο απλή περίπτωση αντίδρασης όπου το αντιδρών μετατρέπεται σε προϊόν στην επιφάνεια του καταλύτη ( $A \rightarrow \Pi$ ) ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από :

$$r = K\Theta_a = \frac{KK_a C_a}{1 + K_a C_a + K_s C_s}$$

όπου K η σταθερά ρυθμού, ο δείκτης s αναφέρεται στο διαλύτη και r ο ρυθμός της αντίδρασης. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του διαλύτη είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του αντιδρώντος ο όρος  $K_s C_s$  μπορεί να θεωρηθεί να σταθερός και τότε ο ρυθμός δίνεται από :

$$r_a = \frac{K'_a C_a}{1 + K'_a C_a}$$

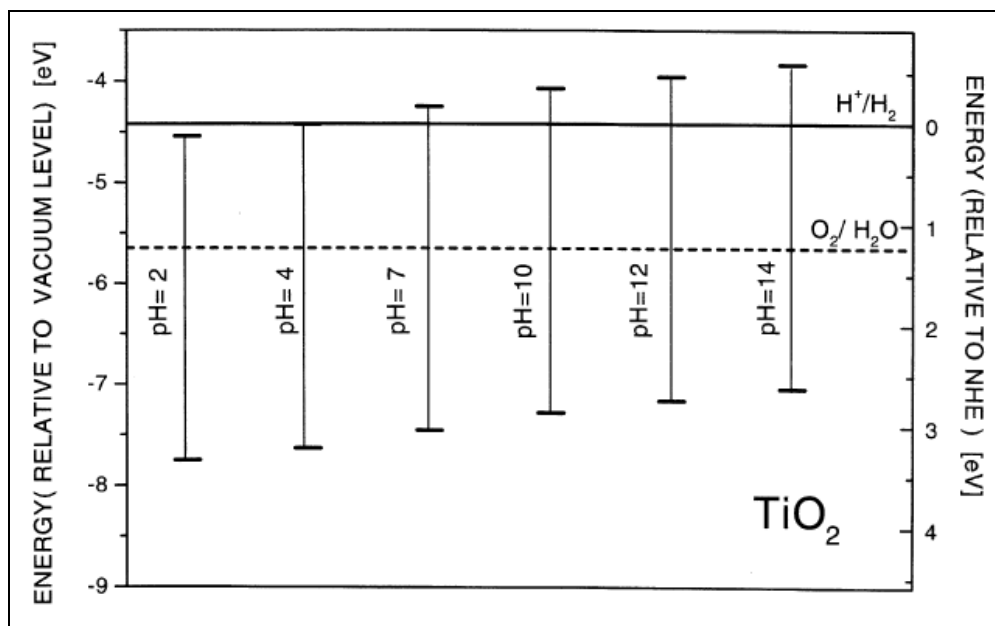
Πρέπει ακόμη να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που η συγκέντρωση των αντιδρώντων ξεπεράσει κάποια μεγάλη τιμή είναι πιθανόν να εμποδίζει το φως να φθάσει στον ημιαγωγό (screening effect) και να έχει αρνητική επίδραση στον ρυθμό [13].

#### **2.2.4.2 Θερμοκρασία**

Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών είναι αρκούντως μεγάλο ώστε οι μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία (της τάξης των δεκάδων βαθμών Κέλσιου) να μην είναι δυνατόν να ενεργοποιήσουν την μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης μένει πρακτικά αμετάβλητος από αλλαγές στη θερμοκρασία. Παρόλαυτα μεταβολές της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να επηρεάζουν τις υπόλοιπες σκοτεινές αντιδράσεις, δηλαδή την ρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη των αντιδρώντων και εκρόφηση προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη, θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις, διάχυση ειδών, χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενδιάμεσων ειδών κλπ. Κατά αυτό τον τρόπο ο συνολικός ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι δυνατόν να μεταβληθεί. Καθώς όμως η εξάρτηση του συνολικού ρυθμού προσπίπτει σε μια σειρά από διαφορετικούς παράγοντες όπως τα χαρακτηριστικά του ημιαγωγού, η φύση και η συγκέντρωση των αντιδρώντων, συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα κ.α. δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί θεωρητικά και πρέπει να εξετάζεται πειραματικά για κάθε διαφορετικό φωτοκαταλυτικό σύστημα.

#### **2.2.4.3 Το pH**

Μεταβολές στο pH του διαλύματος αντιδρώντων έχουν συχνά μεγάλη επίδραση στο ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταβολές στο pH επηρεάζουν τις θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ημιαγωγών (βλ. §2.1.1.3 και σχήμα 2.10). Ακόμα μεταβολές στο pH επηρεάζουν την ισορροπία ρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού[2].



Σχήμα 2. 10 Μεταβολή των άκρων του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  της τιτάνιας συναρτήσει του pH [14].

#### 2.2.4.4. Η μάζα του καταλύτη

Όπως είναι φυσικό η αύξηση της μάζας του καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Αυτό συμβαίνει διότι η αύξηση της μάζας του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαθέσιμη για ρόφηση αντιδρώντων επιφάνεια και τα ενεργά κέντρα. Γενικά ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αυξάνει γραμμικά με τη αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι ένα βαθμό, από ένα σημείο και μετά περαιτέρω αύξηση έχει καμία ή αρνητική επίδραση στο ρυθμό.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα όπου ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται με την μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων στο διαλύτη, υπερβολική αύξηση της μάζας αυτού έχει ως αποτέλεσμα να μην περιλούεται όλη η μάζα του φωτοκαταλύτη από φως. Τότε η αύξηση της μάζας δεν ακολουθείται από αντίστοιχη αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης, ο οποίος μένει σταθερός ή υπό συνθήκες μπορεί ακόμη και να μειώνεται. Στα συστήματα αυτά η βέλτιστη ποσότητα φωτοκαταλύτη μπορεί να κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος ανάλογα με τις συνθήκες και την ιδιότητες του φωτοαντιδραστήρα. Για την Τιτάνια η βέλτιστη μάζα μπορεί να είναι από 0,15gr/lt έως και 8 gr/lit.

Σε φωτοκαταλυτικά συστήματα όπου ο φωτοκαταλύτης είναι σταθεροποιημένος σε κάποιο υπόστρωμα υπάρχει μια ποιοτικά αντιστοιχική επίδραση. Η αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη στην περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε αύξηση του πάχους του φωτοκαταλυτικού φιλμ. Οπότε ο ρυθμός αυξάνει έως ότου το πάχος του φιλμ αντιστοιχεί με το βάθος διείσδυσης της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας στον ημιαγωγό.

Συμπερασματικά η βέλτιστη μάζα φωτοκαταλύτη σε οποιαδήποτε περίπτωση πρέπει να καθοριστεί έτσι ώστε να γίνεται αποτελεσματική εκμετάλλευση των φωτονίων αλλά και να μην είναι σε περίσσεια.

#### **2.2.4.5 Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας**

Αφού τα φωτόνια κατάλληλης ενέργειας είναι η γενεσιουργός αιτία των φωτοπαραχθέντων ειδών στον ημιαγωγό είναι λογικό το συμπέρασμα ότι αύξηση των φωτονίων θα επιφέρει αύξηση και στον ρυθμό αντίδρασης. Πράγματι αυτό συμβαίνει έως ένα βαθμό. Για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας της τάξης των μερικών  $mW/cm^2$  η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας ακολουθείται από μια γραμμική αύξηση του ρυθμού. Από κάποια ένταση όμως και πάνω ο ρυθμός γίνεται ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της ακτινοβολίας. Αυτό είναι αποτέλεσμα της μεγάλης αύξησης της συγκέντρωσης των φωτοπαραχθέντων ειδών στον ημιαγωγό που αναπόφευκτα οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού επανασύνδεσής τους.

### **2.3 Το διοξείδιο του τιτανίου**

#### **2.3.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά ημιαγωγών**

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι εμφανές ότι η συνολική επίδοση ενός φωτοκαταλύτη για μια δεδομένη φωτοαντίδραση είναι ένα πολυδιάστατο πρόβλημα. Για πρακτική χρήση σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές ένας ημιαγωγός για να χαρακτηριστεί ιδανικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω συνθήκες :

- i. Να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργός και εκλεκτικός ως προς τα επιθυμητά προϊόντα.
- ii. Να ενεργοποιείται (κατάλληλο ενεργειακό χάσμα) με φωτόνια που εμπεριέχονται στο ηλιακό φάσμα που φθάνει στην επιφάνεια του πλανήτη, δηλαδή με ορατό και εγγύς υπεριώδες φως.
- iii. Το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας να είναι πάνω από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους της αντίδρασης που μας ενδιαφέρει, ή/και το άνω άκρο της ζώνης σθένους να είναι κάτω από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους της (δεύτερης) αντίδρασης που μας ενδιαφέρει.
- iv. Να είναι σταθερός κατά την ακτινοβόληση, δηλαδή να μην υπόκειται σε φωτοδιάβρωση.
- v. Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής.
- vi. Να μην είναι τοξικός.
- vii. Να είναι εύκολη η παρασκευή και η χρήση του.
- viii. Να έχει χαμηλό κόστος.

Επιπλέον από τα παραπάνω ένας ημιαγωγός για να είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροφωτοκαταλύτης θα πρέπει

- ix. Να είναι ανθεκτικός στην επιβολή δυναμικού κατά την ακτινοβόληση (για τις περιοχές δυναμικού που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης).
- x. Να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη αντίσταση ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες από πτώση τάσης.

Υπό το πρίσμα των παραπάνω δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα υλικό που να πληροί όλες αυτές τις απαιτήσεις σε ικανοποιητικό βαθμό. Η αναζήτηση ενός τέτοιου υλικού για την φωτο(ηλεκτρο)καταλυτική διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου παρομοιάζεται συχνά με την αναζήτηση του Άγιου Δισκοπότηρου στο τομέα αυτό της επιστήμης.

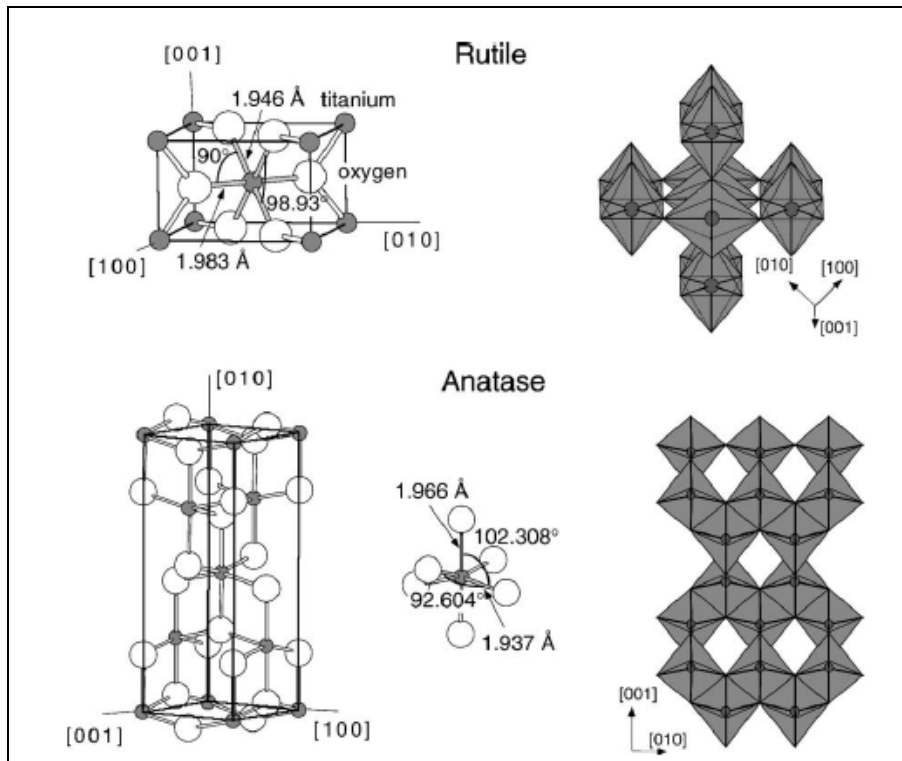
Παραδόξως υπάρχει ένας ημιαγωγός ο οποίος πληροί τις περισσότερες των προϋποθέσεων που αναφέρθηκαν και είναι αναμφισβήτητα ο πλέον δημοφιλής στις έρευνες που πραγματοποιούνται παγκοσμίως. Ο ημιαγωγός αυτός είναι το διοξείδιο του

τιτανίου ή τιτάνια ( $TiO_2$ ) και είναι το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

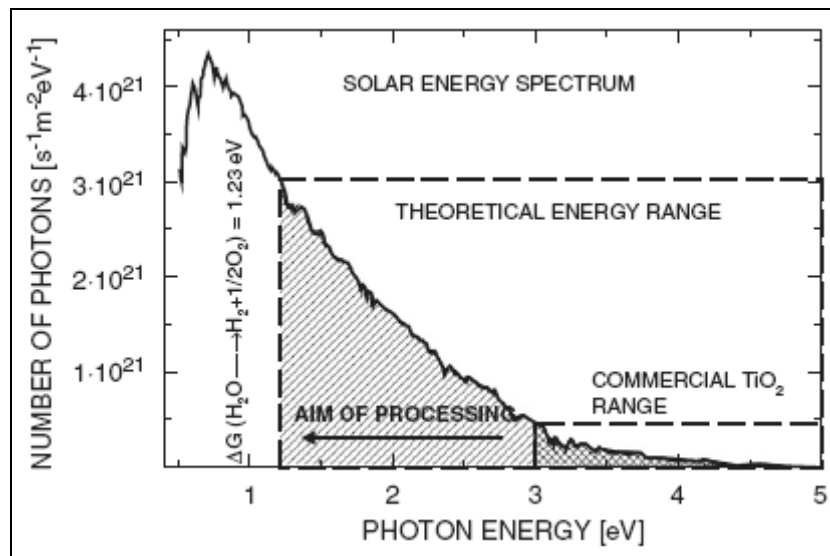
### 2.3.2 Γενικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός που χρησιμοποιείται από πολύ παλιά. Όπως προαναφέρθηκε πλησιάζει στο να είναι ιδανικός ημιαγωγός ως φωτο(ηλεκτρο)καταλύτης καθώς είναι ευρέως διαθέσιμος, φθηνός, μη τοξικός, χημικά και βιολογικά αδρανής, δεν φωτοδιαβρώνεται, μπορεί να παρασκευαστεί εύκολα, με πολλούς τρόπους και να χρησιμοποιηθεί είτε σαν αιώρημα είτε ακινητοποιημένος σε υπόστρωμα. Αποτελέσματα από αναρίθμητες έρευνες σύγκρισης ημιαγωγών επιβεβαιώνουν ότι η τιτάνια είναι ο πιο ενεργός φωτοκαταλύτης.

Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης και είναι ημιαγωγός τύπου n. Το χαρακτήρα αυτό τον οφείλει στις κενές θέσεις οξυγόνου που απαντώνται στο πλέγμα του. Εμφανίζεται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές : τον ανατάση, το ρουτίλιο και τον μπρουκίτη. Οι δύο πρώτες είναι και οι πιο διαδεδομένες, σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου και οι κρύσταλλοί τους είναι τετραγωνικοί. Ο μπρουκίτης δεν είναι σταθερός σε θερμοκρασία δωματίου και οι κρύσταλλοί του είναι ρομβοεδρικοί. Στη φωτοκατάλυση αλλά και στην ηλεκτροφωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται ο ανατάσης και το ρουτίλιο. Οι κρύσταλλοι των τελευταίων αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, που συνδέονται με διαφορετικό τρόπο σε κάθε μορφή (βλ. σχήμα 2.11)[15,16]. Οι διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των ιόντων στο πλέγμα στις δύο μορφές του διοξειδίου του τιτανίου αντανακλώνται και στην ελαφριά διαφορά που παρουσιάζεται στην ενέργεια χάσματος μεταξύ του ρουτιλίου και του ανατάσης όπως φαίνεται στο πίνακα 2.2. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος που είναι λίγο πάνω από τα 3eV αποτελεί επί της ουσίας και το μοναδικό ίσως μειονέκτημα του διοξειδίου του τιτανίου καθώς για να ενεργοποιηθεί πρέπει να ακτινοβοληθεί με φωτόνια ενέργειας



**Σχήμα 2. 11** Οι κρυσταλλικές μορφές του  $\text{TiO}_2$ , ρουτίλιο (πάνω) και ανατάσης(κάτω). Οι τετραγωνικές μονάδες του ρουτίλιου έχουν διαστάσεις  $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$  και της δομής ανατάση  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ . Και στις δυο δομές, οι δομικές μονάδες είναι ελαφρώς ανεστραμμένα οκτάεδρα. Σε κάθε περίπτωση αναφέρονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των ατόμων [15].

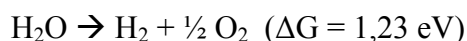


**Σχήμα 2. 12** Το ηλιακό φάσμα σε αέρια μάζα (AM) 1.5 σε αριθμό φωτονίων συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων. Με έντονη γραμμοσκίαση είναι το ποσοστό που είναι εκμεταλλεύσιμο από εμπορική τιτάνια, ενώ με έντονη γραμμοσκίαση το ιδανικά εκμεταλλεύσιμο ποσοστό για την διάσπαση του ύδατος [17].

**Πίνακας 2. 2** Ηλεκτρονικές ιδιότητες του ανατάση και του ρουτίλιου [18]

	$E_g$ (eV)	$E_{CB}$ (V.vsNHE, pH 0)	$E_{VB}$ (V.vsNHE, pH 0)
Ανατάσης	3,23	-0.32	2.91
Ρουτίλιο	3,02	-0.11	2.91

μεγαλύτερης ή ίσης από αυτή τη τιμή. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο ένα μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του πλανήτη όπως αποτυπώνεται στο σχήμα 2.12 με την έντονα γραμμοσκιασμένη περιοχή. Το εκμεταλλεύσιμο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας για την διάσπαση του νερού σύμφωνα με την αντίδραση :

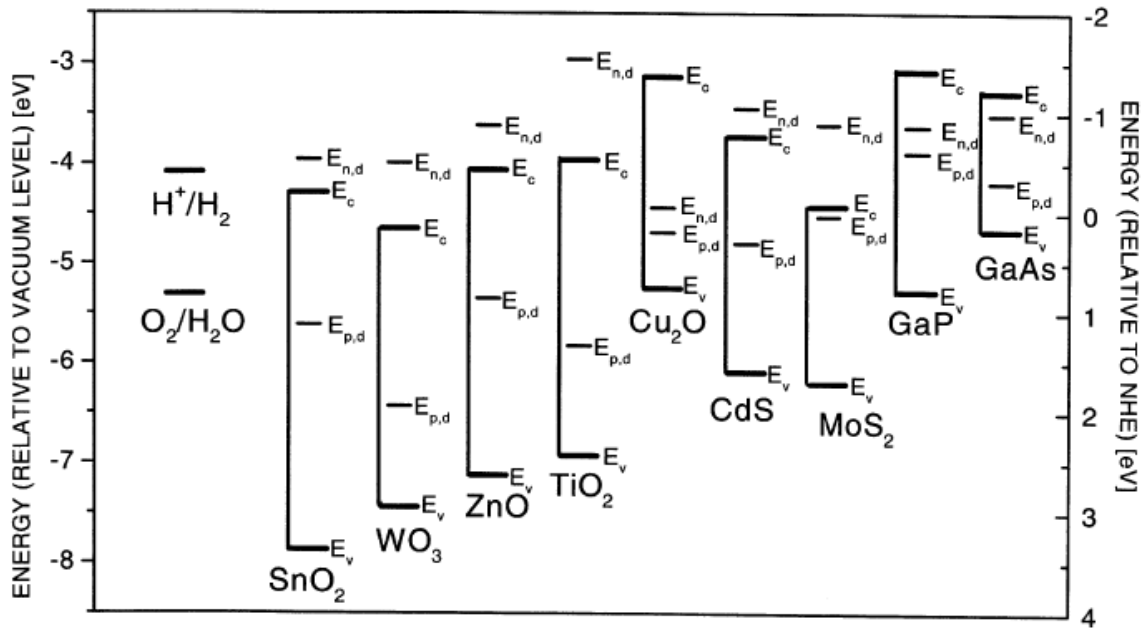


παρουσιάζεται με την ελαφρώς γραμμοσκιασμένη περιοχή. Παρόλαυτα η σχετική θέση των άκρων των ζωνών του διοξειδίου του τιτανίου είναι ευνοϊκή για την πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης (βλ. σχ. 2.6 & 2.10). Η κάτω άκρη της ζώνης αγωγιμότητας είναι ελαφρώς πάνω από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  , προσφέροντας μια μικρή αλλά ικανή κινητήρια δύναμη για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό, ενώ η άνω άκρη της ζώνης σθένους είναι αρκετά χαμηλότερα από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , οπότε η ημιαντίδραση παραγωγής οξυγόνου μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί.

Μια ακόμη σημαντική συνθήκη που τέθηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι η φωτοδιάβρωση. Το κριτήριο για την αποφυγή της φωτοδιάβρωσης όπως έχει τεθεί από τον Gerischer [19] προϋποθέτει τα εξής :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E_{p,d}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) > E_{n,d}$$



Σχήμα 2. 13 Τα δυναμικά φωτοδιάβρωσης διαφόρων ημιαγωγών [19].

όπου  $E(O_2/H_2O)$ ,  $E(H^+/H_2)$  τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των αντίστοιχων αντιδράσεων και  $E_{p,d}$ ,  $E_{n,d}$  τα δυναμικά φωτοδιάβρωσης για τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.13 το διοξείδιο του τιτανίου είναι από τους λίγους ημιαγωγούς που πληρούν τις ανισότητες αυτές. Άλλοι ημιαγωγοί με πολύ πιο ελκυστικό ενεργειακό χάσμα όπως το GaAs ( $E_g = 1.4eV$ ) και το CdS ( $E_g = 2.4eV$ ), που μπορούν να απορροφήσουν πολύ μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζουν προβλήματα φωτοδιάβρωσης σε υδατικά διαλύματα.

Ένα σημαντικό πρόβλημα στις εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα είναι το πόσο φιλικά προς το περιβάλλον είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται. Κυρίως όταν οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται με την μορφή αιωρήματος όπου η επανάκτησή τους από το ρεύμα των προϊόντων είναι δύσκολη, είναι πιθανόν να καταλήγουν στο περιβάλλον. Καθώς οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες εφαρμόζονται σε τομείς όπως η αποικοδόμηση τοξικών αποβλήτων και παραγωγής «πράσινης» ενέργειας θα ήταν ασύμβατο και ασυνεπές να πραγματοποιείται αυτό με τοξικά υλικά. Το διοξείδιο του τιτανίου όμως είναι από τα πλέον φιλικά υλικά τόσο στο περιβάλλον όσο και σε ζώντες οργανισμούς. Χαρακτηριστικό είναι ότι έχει δοκιμαστεί και για την θεραπεία του καρκίνου σε ζώντες οργανισμούς [20].

Τέλος η ευκολία παρασκευής του διοξειδίου του τιτανίου είναι χαρακτηριστική και ενδεικτική είναι η πλειάδα μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί μέσα στα χρόνια και συνεχίζουν να αναπτύσσονται προσφέροντας πολλές εναλλακτικές μορφές τιτανίας με μικρές διαφοροποιήσεις. Τέτοιες μέθοδοι περιλαμβάνουν από την οξείδωση του τιτανίου με θέρμανση, με φλόγα, ηλεκτροχημικά, την παρασκευή με διάφορες συνταγές από πρόδρομες ενώσεις όπως  $TiCl_4$ ,  $TiOSO_4$ , ισοπροποξειδίο του τιτανίου κλπ είτε χημικά είτε ηλεκτροχημικά, με CVD κ.α.. Οι καταλύτες που προκύπτουν από τους διάφορους τρόπους παρασκευής περιλαμβάνουν διάφορες μορφές όπως σκόνες με διάφορα μεγέθη σωματιδίων, συμπαγή στρώματα οξειδίου σε διαφορετικά υποστρώματα, λεπτά φιλμ από νανοσωματίδια σε διαφορετικά υποστρώματα και νανοσωλήνες τιτανίας σε διαφορετικά υποστρώματα .

Σύμφωνα με τα παραπάνω και προσθέτοντας το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος του διοξειδίου του τιτανίου ,εμπορικό ή παρασκευαστικό, γίνεται φανερός ο λόγος που έχει προτιμηθεί από πάρα πολλές ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο ως υλικό υπό εξέταση για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές και είναι το υλικό που αποτέλεσε το αντικείμενο έρευνας της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

### **2.3.3 Μέθοδοι αύξησης της απόδοσης**

Με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι τροποποίησης που στοχεύουν κυρίως σε τρία προβλήματα :

- α) τον ρυθμό επανασύνδεσης διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών, ή αλλιώς στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό τους,
- β) την απορρόφηση μεγαλύτερου ποσοστού του ηλιακού φάσματος
- γ) την αποφυγή της οξείδωσης του υδρογόνου προς την παραγωγή νερού (αντίστροφη αντίδραση)

Από τα παραπάνω προβλήματα πρέπει να τονισθεί ότι το γ) δεν υφίσταται στα ηλεκτροφωτοκαταλυτικά συστήματα καθώς η παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου γίνεται σε διαφορετικά σημεία (ηλεκτρόδια) και είναι δυνατόν να διαχωριστούν με κατάλληλο σχεδιασμό του φωτοαντιδραστήρα. Ακόμα το α) υφίσταται σε πολύ

μικρότερο βαθμό ή και καθόλου καθώς τα φωτοπαραγόμενα είδη διαχωρίζονται αποτελεσματικότερα λόγω της ύπαρξης ηλεκτροστατικού πεδίου κατά την επιβολή δυναμικού (βλ. Κεφ. 3).

### **2.3.3.1 Προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων**

Η προσθήκη μορίων που είναι δότες ηλεκτρονίων (αναφέρονται και ως θυσιαζόμενες ενώσεις στη βιβλιογραφία) στο αντιδρών διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων – οπών. Οι δότες ηλεκτρονίων αντιδρούν αναντίστρεπτα με τις φωτοπαραχθέντες οπές με αποτέλεσμα την ενίσχυση του διαχωρισμού οδηγώντας σε μεγαλύτερη κβαντική απόδοση. Καθώς όμως οι δότες ηλεκτρονίων καταναλώνονται κατά τη διεργασία αυτή, η συνεχής αναπλήρωσή τους είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου. Τα οργανικά μόρια χρησιμοποιούνται κυρίως καθώς οξειδώνονται εύκολα από τις οπές αλλά ενισχύουν και το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου αφού συνήθως περιέχουν άτομα υδρογόνου στα μόριά τους τα οποία μετατρέπονται σε μόρια υδρογόνου κατά την αποικοδόμηση των οργανικών αυτών ουσιών[21-27].

### **2.3.3.2 Προσθήκη ευγενών μετάλλων**

Η προσθήκη ευγενών μετάλλων όπως Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, και Ag έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού από την τιτάνια [28-47]. Το επίπεδο Fermi των μετάλλων αυτών είναι χαμηλότερο από αυτό της ζώνης σθένους της τιτάνιας με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται αποτελεσματικά στα μέταλλα οδηγώντας σε αποτελεσματικότερο διαχωρισμό ηλεκτρονίων – οπών. Ακόμα είναι δυνατόν τα μέταλλα αυτά να λειτουργούν ως καταλύτες για επιμέρους αντιδράσεις αυξάνοντας το συνολικό ρυθμό. Το αρνητικό στην προσθήκη των μετάλλων αυτών είναι η κατακόρυφη αύξηση

του κόστους του φωτοκαταλύτη ιδιαίτερα στην περίπτωση της πλατίνας που έχει αναδειχθεί και ως η πιο αποτελεσματική.

### **2.3.3.3 Ενίσχυση (doping) με ιόντα**

#### **2.3.3.3.1 Ενίσχυση με ιόντα μετάλλων**

Η πιθανότητα ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του διοξειδίου του τιτανίου με χρήση ιόντων μετάλλων έχει διερευνηθεί διεξοδικά [48-57]. Έχει βρεθεί ότι, υπό προϋποθέσεις η ενίσχυση (doping) με ιόντα μετάλλων μπορεί να επεκτείνει την απορρόφηση του φωτός από την τιτάνια προς την ορατή περιοχή του φάσματος αλλά και να λειτουργήσουν τα ιόντα αυτά ως παγίδες φορέων φορτίου βελτιώνοντας το διαχωρισμό τους. Για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα η ενίσχυση πρέπει να γίνεται στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και όχι βαθιά στην μάζα του ημιαγωγού όπου είναι πιθανό να λειτουργήσουν ως κέντρα επανασύνδεσης και να οδηγήσουν στο αντίθετο από το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ακόμα, ο βαθμός ενίσχυσης παίζει σημαντικό ρόλο και πρέπει να εξετάζεται και να βελτιστοποιείται.

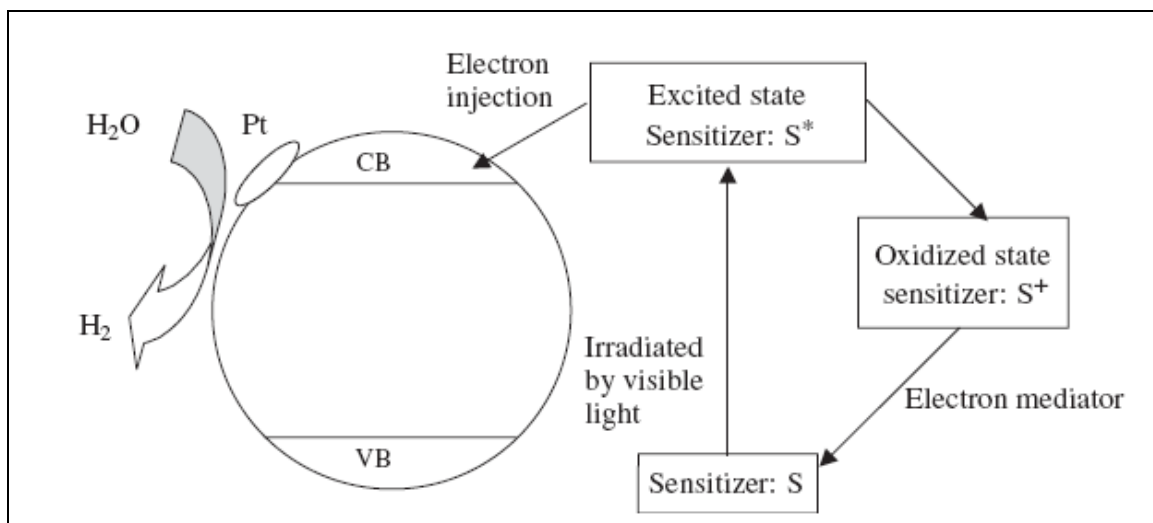
#### **2.3.3.3.2 Ενίσχυση με ανιόντα**

Τα τελευταία χρόνια ερευνάται η πιθανότητα ενίσχυσης του διοξειδίου του τιτανίου με ανιόντα ( N, F, C, S, P κλπ) [58-69]. Η ενίσχυση με τα ιόντα αυτά δύναται να επεκτείνει την απορρόφηση του φωτός από την τιτάνια προς την ορατή περιοχή του φάσματος, αλλά επιπλέον τα ιόντα αυτά δεν είναι πιθανόν, σε αντίθεση με τα ιόντα μετάλλων, να λειτουργήσουν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η επίδραση που έχουν όταν εισαχθούν στη δομή του διοξειδίου του τιτανίου είναι να μετατοπίζουν την ζώνη σθένους υψηλότερα. Έχει βρεθεί ότι τα F, C και P δεν είναι και τόσο αποτελεσματικά όσο το θείο και το άζωτο. Το θείο λόγω του μεγάλου μεγέθους είναι δύσκολο να εισαχθεί επιτυχώς στην

κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Αντιθέτως το άζωτο έχει προσφέρει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

#### 2.3.3.4 Ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών ( Dye sensitization)

Η χρήση χρωστικών ουσιών με σκοπό την αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας από ημιαγωγούς είναι διαδεδομένη τόσο στα ηλιακά κελιά όσο και στους ημιαγωγούς [70-72]. Ο μηχανισμός περιγράφεται σχηματικά στο σχήμα 2.14. Η χρωστική διεγείρεται από την ορατή ακτινοβολία, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταπίπτει στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού όπου μπορεί να συμμετέχει σε περαιτέρω αντιδράσεις (παραγωγή υδρογόνου κ.α.). Για την επαναφορά της χρωστικής από την οξειδωμένη κατάσταση είναι απαραίτητη η ύπαρξη στο διάλυμα ενός electron mediator ή relay.

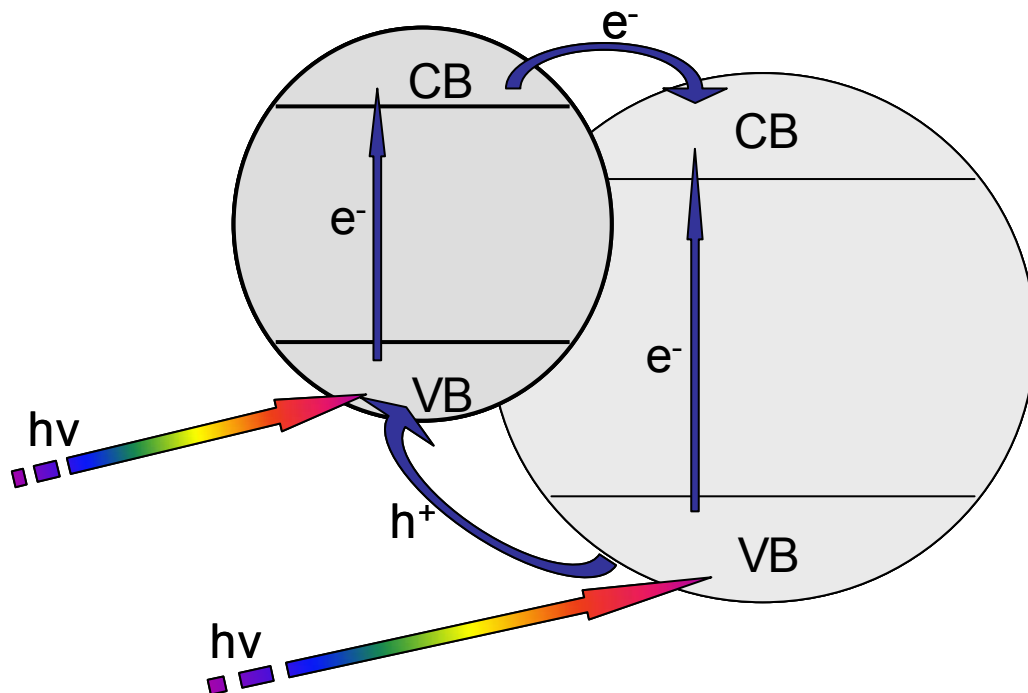


Σχήμα 2. 14 Μηχανισμός της παραγωγής υδρογόνου με ορατή ακτινοβολία μέσω ευαισθητοποίησης με χρωστικές [36].

#### 2.3.3.5 Σύνθετοι ημιαγωγοί

Τα τελευταία χρόνια πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί στη χρήση σύνθετων ημιαγωγών για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου[73-75]. Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στην διεύρυνση του φάσματος του απορροφούμενου φωτός προς την ορατή

περιοχή. Όταν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα συζευχθεί με έναν ημιαγωγό με μικρό ενεργειακό χάσμα του οποίου η ζώνη αγωγιμότητας είναι υψηλότερα από τον πρώτο, το φωτοπαραχθέν ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τον δεύτερο στον πρώτο ημιαγωγό αλλά και η οπή από πρώτο μπορεί να μεταπίπτει στο δεύτερο. Έτσι το κέρδος είναι διπλό καθώς ο σύνθετος ημιαγωγός απορροφά και ορατή ακτινοβολία αλλά και ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων – οπών είναι αποτελεσματικότερος. Ο μηχανισμός αυτός μοιάζει με αυτόν στη χρήση χρωστικών ουσιών της προηγούμενης παραγράφου όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.15.



Σχήμα 2. 15 Μηχανισμός μεταφοράς φορτίων σε σύνθετο ημιαγωγό.

## 2.4 Βιβλιογραφία

- [1] J. – M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 54 (1999) 115-129
- [2] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]
- [3] A.Mills, *J. Photochem. Photob.A Chemistry* 108 (1997) 1-35
- [4] M.X.Tan,P.E.Laibinis et al. Principles & applications of semiconductor photoelectrochemistry, Progress in Inorganic Chemistry, Vol41, 1994, J. Willey & Sons Inc.
- [5] Καρακίτσου , διδ. διατριβή, Π.Πατρών
- [6] C.G.Vayenas, S.Bebelis, I.V. Yentekakis, *Catal. Today*, 11, 303, 1992
- [7] H.Reiss and A.Heller, *J.Phys..Chem.*, 89, 4207 (1985)
- [8] C.H.Henry, *J. Appl. Phys.*, 51, 4494 (1980)
- [9] Ξ.Βερούκιος ,Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις και αντιδραστήρες, Εκδ. Κωσταράκη
- [10] N. Hykaway et al., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90 (25), 6663-6667
- [11] T.L.Villarreal et al, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (39), 15172-15181
- [12] D.Jiang et al, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (1), 303-308
- [13] J. Hermann , *Catal Today* 53 (1999)115
- [14] T. Bak et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002), 991 – 1022
- [15] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003), 53-229
- [16] J.K. Burdett et al, *J. Am. Chem. Soc.*,109 (1987), 3639
- [17] J. Nowotny et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2609– 2629
- [18] A. Mills et al. , *Platinum Metals Rev.* (2003) , 47, (1)
- [19] J. Gerischer , *Solar energy conversion* , Springer , Berlin (1979), p 115-72
- [20] A. Fujishima et al, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Fundamentals and applications* , BKC, Tokyo, (1999)
- [21] Gr. Bamwenda et al., *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89(2), 177–89. (1995)
- [22] K. Gurunathan et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 22(1), 57–62 (1997)
- [23] Lee SG et al., *Appl Catal A: Gen* 207(1–2), 173–81. (2001)
- [24] T. Kida et al., *Int J Hydrogen Energy* 29(3), 269–74 (2004)
- [25] Nada AA, et al., *Int J Hydrogen Energy* 30(7) 687–691 (2005)
- [26] Li YX et al., *Chemosphere* 52(5), 843–50 (2003)
- [27] Peng SQ et al., *Chem. Phys. Lett.* 398(1–3) , 235–9 (2004)
- [28] John MR et al., *J Phys Chem* 87, 801–5 (1983)
- [29] Bamwenda GRet al., *J Photochem Photobiol A: Chem*, 89, 177–89. (1995)
- [30] Sakthivel S et al., *Water Res*,38, 3001–8, 2004
- [31] Li FB et al, *Chemosphere* 48, 1103–11, (2002)
- [32] Kim S et al., *J Phys Chem B* 106, 13311–7, (2002)

- [33] Jin S et al., Chem Eng J 2004;97:203–11.
- [34] Subramanian V et al., J Am Chem Soc 2004;126:4943–50.
- [35] Tseng IH, J Catal 2004;221:432–40.
- [36] M. Ni et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 401–425
- [37] Poroshkov VP et al., Surf Sci 1995;331–333:1520–5.
- [38] Liu SX et al., Catal Today 2004;93–95:877–84.
- [39] Kamat PV et al., Curr Opin Colloid Interface Sci 2002;7:282–7.
- [40] Kamat PV et al., Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects 2002;202:269–79.
- [41] Bardos ES et al., J Photochem Photobiol A: Chem 2003;154:195–201.
- [42] Subramanian V et al., J Phys Chem B 2001;105:11439–46.
- [43] Subramanian V et al., J Phys Chem B 2003;107:7479–85.
- [44] Jakob M et al., Nano Lett 2003;3(3):353–8.
- [45] Tseng IH et al., Appl Catal B: Environ 2002;37:37–48
- [46] N. Strataki et al., Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007) 184–189
- [47] D.Kondarides et al., Catal Lett 2008;122:26–32.
- [48] Choi WY et al., J Phys Chem 1994;84:13669–79.
- [49] Litter MI et al., Appl Catal B: Environ 1999;23:89–114.
- [50] Dvoranova D et al., Appl Catal B: Environ 2002;37:91–105.
- [51] Yuan WH. J S China Univ Technol (Nature Science Edition) 2004;32(3):29–32.
- [52] Wilke K et al., J Photochem Photobiol A: Chem 1999;121(1):49–53.
- [53] Wang RH et al., Appl Surf Sci 2004;227:312–7.
- [54] Xu JC et al., J Mol Catal A: Chem 2004;219:351–5.
- [55] Hameed A et al., Catal Commun 2004;5:715–9.
- [56] Xu AW et al., J Catal 2002;207:151–7.
- [57] Paola AD et al., J Phys Chem B 2002;106:637–45.
- [58] Umebayashi T et al., Phys Lett 2002;81(3):454–6.
- [59] Ohno T et al., Appl Catal A: Gen 2004;265:115–21.
- [60] Khan S. et al., Science 2002;297:2243–5.
- [61] Okada M et al., Thin Solid Films 2003;442:217–21.
- [62] Hattori A et al., Chem Lett 1998; 707–8.
- [63] Ahashi R. et al., Science 293, 269 (2003)
- [64] Kobayakawa K et al., Int J Photochem Photobiol A: Chem 2004;170:177–9.
- [65] Chen S et al., Catal Commun 2004;5:677–80.
- [66] Torres et al., J Phys Chem B 2004;108:5995–6003.
- [67] Lindgren T et al., J Phys Chem B 2003;107:5709–16.
- [68] Chen X. et al., J Phys Chem B 2004;108:15446–9.
- [69] Gole J. et al., J Phys Chem B 2004;108:1230–40.

- [70] Jana A et al., *J Mol Catal A: Chem* 2000;156:59–67.
- [71] Argazzi R et al., *Coord Chem Rev* 2004;248:1299–316.
- [72] Polo A et al., *Coord Chem Rev* 2004;248:1343–61
- [73] So W et al., *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:229–34.
- [74] Doong et al., *Water Res* 2001;35(12):2873–80.
- [75] Β.Δασκαλάκη, Διδ. Διατριβή, Π.Πατρών



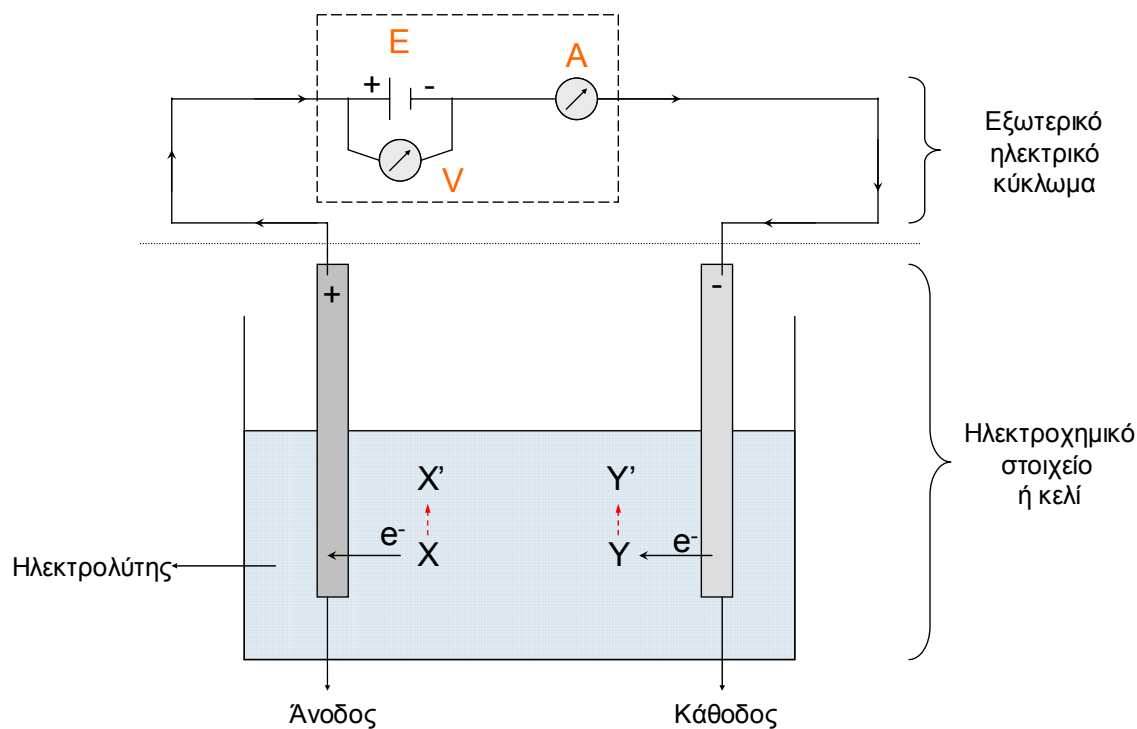
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Εισαγωγή στην Ηλεκτροχημεία και Ηλεκτροφωτοκατάλυση

#### 3.1 Βασικές έννοιες

Αντικείμενο της ηλεκτροχημείας είναι η μελέτη των χημικών μετασχηματισμών ως αποτέλεσμα αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα συνεχής μεταφορά ηλεκτρονίων (ηλεκτρικό ρεύμα), καθώς και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ως αποτέλεσμα χημικών μετασχηματισμών. Η ηλεκτροχημεία είναι κλάδος της φυσικοχημείας. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διαφέρουν από τις αμιγώς χημικές κυρίως ως προς το μηχανισμό ενεργοποίησης. Στις αμιγώς χημικές αντιδράσεις η ενεργοποίηση είναι θερμικής φύσεως και οι αντιδράσεις είναι αποτέλεσμα συγκρούσεως μεταξύ των αντιδρώντων ειδών που οδηγούν, μέσω σχηματισμού και διάσπασης ενδιάμεσων ειδών, στα προϊόντα. Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις τα αντιδρώντα προσλαμβάνουν ή αποδίδουν ηλεκτρόνια σε δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιάμεσων ενεργοποιημένων συμπλόκων, τα οποία διασπώμενα οδηγούν στα προϊόντα.

Μια ηλεκτροχημική διάταξη στην απλούστερη μορφή της (σχήμα 3.1) αποτελείται από ένα ζεύγος αγωγών τα ηλεκτρόδια σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, ένα υλικό με δυνατότητα αγωγής ιόντων μέσα από τη μάζα του. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Στο εξωτερικό κύκλωμα υπάρχει μία ηλεκτρική πηγή (E), ένα βολτόμετρο (V) και ένα αμπερόμετρο (A). Συνήθως τα τελευταία αντικαθίστανται από μια σύγχρονη ηλεκτρονική συσκευή που ονομάζεται ποτενσιοστάτης και επιτελεί την λειτουργία των παραπάνω αλλά και πολύ περισσότερα (πλαίσιο στο σχήμα 3.1). Αν κατά την επιβολή δυναμικού το ηλεκτρικό ρεύμα έχει τη φορά που φαίνεται στο σχήμα 3.1 τότε το αριστερό ηλεκτρόδιο ονομάζεται άνοδος και το δεξιό κάθοδος. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι σε υγρή μορφή (π.χ. διάλυμα άλατος), τήγμα ιοντικής ένωσης, ή σε στερεή μορφή (π.χ.  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , αγωγός ιόντων  $O^{2-}$ ). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3. 1 Η ηλεκτροχημική διάταξη

### 3.2 Δομή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη

Κατά την επαφή ενός ηλεκτροδίου με ένα ηλεκτρολύτη, εμφανίζεται διαχωρισμός θετικού και αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου στη διεύθυνση κάθετα προς την επιφάνεια επαφής. Ο διαχωρισμός αυτός του ηλεκτρικού φορτίου, ο οποίος κάνει την διεπιφάνεια να συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικός πυκνωτής, μπορεί να οφείλεται τόσο στην ανισοτροπία των δυνάμεων, οι οποίες ασκούνται πάνω στα ιόντα και στα δίπολα του διαλύτη στην περιοχή της διεπιφάνειας, όσο και στη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας αυτής.

Στην πρώτη περίπτωση, εξαιτίας της παρουσίας του ηλεκτροδίου, οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στα είδη που βρίσκονται στην διεπιφάνεια (όπως ιόντα, μόρια διαλύτη) στην πλευρά του ηλεκτρολύτη δεν είναι, κατά μέσο όρο, ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις, όπως συμβαίνει στην κυρίως μάζα του ηλεκτρολύτη, μακριά από το ηλεκτρόδιο. Ως αποτέλεσμα, πραγματοποιείται μια αναδιάταξη των προηγούμενων ειδών

στην διεπιφάνεια, όπως για παράδειγμα, δημιουργία στοιβάδας προσανατολισμένων διπόλων, με αποτέλεσμα την συσσώρευση αρνητικού ή θετικού φορτίου στην πλευρά του ηλεκτρολύτη. Η φόρτιση του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια προκαλεί εξ' επαγωγής φόρτιση του ηλεκτροδίου με ίσο αλλά αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο, δημιουργώντας έτσι μια ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια. Ο διαχωρισμός ίσων και αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των δύο πλευρών της διεπιφάνειας οδηγεί, σύμφωνα με τους νόμους της φυσικής, σε εμφάνιση ηλεκτρικού πεδίου και ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Με τρόπο ανάλογο δημιουργείται η ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια στην περίπτωση όπου το ηλεκτρόδιο φορτίζεται ηθελημένα με σύνδεση του με μια εξωτερική πηγή, οπότε η φόρτιση του οδηγεί σε ανακατανομή των ειδών στην πλευρά του ηλεκτρολύτη, με τρόπο τέτοιο ώστε να δημιουργηθεί συσσώρευση ίσου και αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου. Προφανώς όλη η διαφασική περιοχή, θεωρώντας την ως σύνολο, εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη.

Στη δεύτερη περίπτωση η συσσώρευση ίσων και αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, κατά τις οποίες συμβαίνει ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και ιόντων ή ουδέτερων μορίων στην πλευρά του ηλεκτρολύτη. Και στην περίπτωση αυτή η διαφασική περιοχή εμφανίζεται στο σύνολό της ηλεκτρικά ουδέτερη.

Στη δημιουργία της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας είναι δυνατό να συμμετέχουν ταυτόχρονα και σε διαφορετικό βαθμό, οι δύο προηγούμενοι μηχανισμοί. Είναι σημαντικό να ξεκαθαρίσουμε ότι ανεξάρτητα από τον σχηματισμό της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας, το τελικό αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων, ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Με άλλα λόγια, σε κάθε διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη εμφανίζεται πάντα μια διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού δεν είναι μεγάλη (είναι περίπου 1 Volt), αλλά επειδή το πάχος της διαφασικής περιοχής μέσα στην οποία αναπτύσσεται είναι πολύ μικρό (της τάξης του 1 nm), αντιστοιχεί σε ηλεκτρικό πεδίο πολύς μεγάλης έντασης (της τάξης του  $10^9$  V/m), το οποίο είναι δυνατό να επηρεάσει δραματικά την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στο ημιστοιχείο. Γενικά η εμφάνιση διαφοράς δυναμικού είναι ένα χαρακτηριστικό κάθε διεπιφάνειας μεταξύ δύο φάσεων (π.χ. της διεπιφάνειας μεταξύ ενός διαλύματος και του δοχείου που το περιέχει) αλλά η τιμή της είναι αμελητέα σε

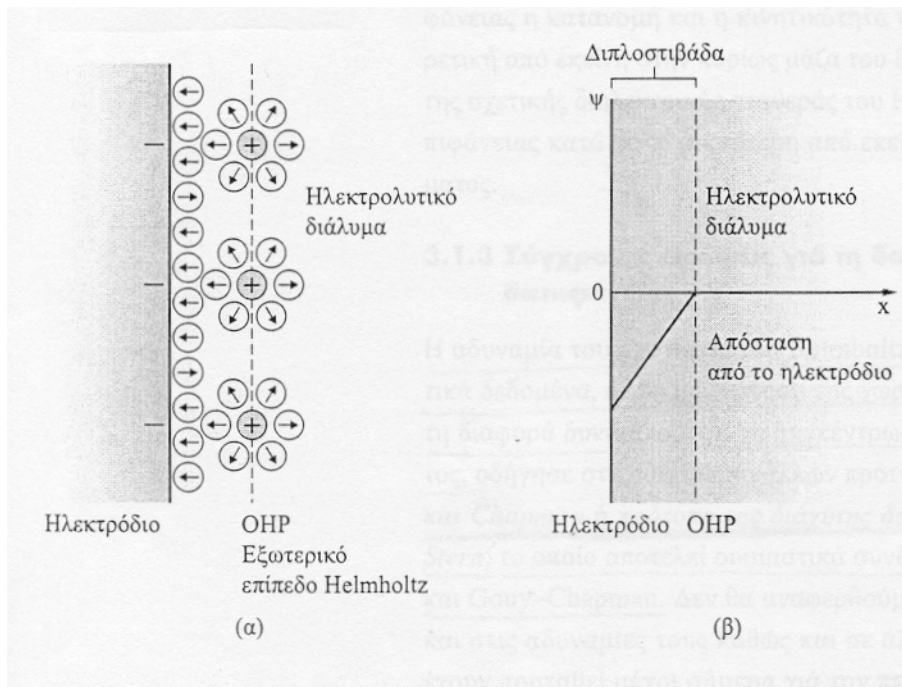
σχέση με την περίπτωση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Επίσης η δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά αλληλοσυνδέονται. Το θεμελιώδες πρόβλημα στη μελέτη των ηλεκτρισμένων διεπιφανειών είναι ο προσδιορισμός της διασύνδεσης αυτής.

Προς την κατεύθυνση αυτή και στην προσπάθεια ερμηνείας των πειραματικών δεδομένων έχουν αναπτυχθεί διάφορα πρότυπα για τη δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, αναφερόμενα κύρια στη διάταξη των ειδών προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση ηλεκτροδίων σε επαφή με υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών.

### **3.2.1 Το πρότυπο Helmholtz**

Το απλούστερο πρότυπο για την ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια προτάθηκε από τον Helmholtz και τον Perrin το 1879, γνωστό ως πρότυπο Helmholtz. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό όλη η περίσσεια του φορτίου του μετάλλου είναι συγκεντρωμένη στην επιφάνειά του και αντισταθμίζεται από το φορτίο μιας μονομοριακής στοιβάδας αντίθετα φορτισμένων ιόντων, η οποία κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω σε ένα επίπεδο παράλληλο προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, γνωστό ως εξωτερικό επίπεδο Helmholtz, σε μια σταθερή, πολύ μικρή απόσταση από αυτή, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2α. Έτσι, η δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας είναι ανάλογη με πυκνωτή με επίπεδες πλάκες και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται γραμμικά από το ηλεκτρόδιο ως το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz, πέρα από το οποίο παραμένει σταθερή (σχήμα 3.2β). Στην ύπαρξη των αντίθετα φορτισμένων στοιβάδων οφείλεται ο όρος ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer).

Επειδή η ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια και ο πυκνωτής παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτρική συμπεριφορά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ηλεκτροστατική θεωρία των πυκνωτών για να μελετήσουμε την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.



**Σχήμα 3. 2** Σχηματική αναπαράσταση (α) της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας (ηλεκτρική διπλοστιβάδα) ηλεκτροδίου και ηλεκτρολυτικού διαλύματος σύμφωνα με το πρότυπο του Helmholtz και (β) της αντίστοιχης μεταβολής του δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από το ηλεκτρόδιο.

Οπότε, είναι γνωστό ότι η διαφορά δυναμικού  $V$  για ένα πυκνωτή ως προς την μονάδα της επιφάνειας δίνεται από την σχέση :

$$V = \frac{d}{\epsilon\epsilon_0} q_M \quad (3.1)$$

ή

$$dV = \frac{d}{\epsilon\epsilon_0} dq_M \quad (3.2)$$

όπου  $d$  : η απόσταση μεταξύ των επίπεδων πλακών

$\epsilon$  : η διηλεκτρική σταθερά του υλικού ανάμεσα στις πλάκες

$\epsilon_0$  : η διηλεκτρική σταθερά του κενού ίση με  $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

$q$  : το φορτίο του πυκνωτή

Με βάση την σχέση (3.2) μπορούμε να υπολογίσουμε την χωρητικότητα της διεπιφάνειας, από την σχέση που δίνεται παρακάτω :

$$C_H = \frac{dq}{dV} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (3.3)$$

Αν θεωρήσουμε το  $\epsilon$  και το  $d$  σταθερά σε ένα πείραμα, τότε παρατηρούμε πως η χωρητικότητα της διεπιφάνειας δεν εξαρτάται από το δυναμικό και τον ηλεκτρολύτη ή την συγκέντρωσή του, αν και στην τελευταία περίπτωση θα μπορούσε να πει κανείς ότι η επίδραση του ηλεκτρολύτη είναι έμμεση, αφού η μεταβολή της ιοντικής ακτίνας μεταβάλλει και το πάχος της διπλοστοιβάδας. Στην πραγματικότητα όμως, οι υπολογιζόμενες τιμές της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας είναι διαφορετικές από τις πειραματικές. Αυτό οφείλεται στην αδυναμία του προτύπου Helmholtz να περιγράψει ακριβώς την πραγματικότητα στην διεπιφάνεια.

### 3.2.2 Πρότυπο Gouy-Charman

Όπως προαναφέραμε, το πρότυπο Helmholtz δεν μπορεί να εξηγήσει την εξάρτηση της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας από το δυναμικό, και επομένως διατυπώθηκαν άλλα βελτιωμένα πρότυπα, όπως αυτό του Gouy-Charman ή αλλιώς της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Σύμφωνα με το πρότυπο Gouy-Charman, σχήμα 3.3, το ηλεκτρικό φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνειά του, η οποία είναι σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος η περίσσεια του φορτίου, αντίθετου με αυτού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz δεν είναι ίσο με το συνολικό φορτίο του ηλεκτροδίου αλλά λιγότερο. Το υπόλοιπο φορτίο εκτείνεται στο διάλυμα (διάχυτη στοιβάδα) και μειώνεται καθώς απομακρυνόμαστε από το ηλεκτρόδιο. Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται μια μονομοριακή στοιβάδα από μόρια του διαλύτη (δίπολα) και από ειδικά προσροφημένα μη επιδιαλυτωμένα ιόντα ή μόρια ενώσεων που βρίσκονται στο διάλυμα. Η ειδική προσρόφηση αναφέρεται σε συγκράτηση των ιόντων ή των μορίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με δυνάμεις χημικής φύσεως ή δυνάμεις Van der Waals. Ο γεωμετρικός τόπος των προσροφημένων ειδών ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz.

Η διάχυτη στοιβάδα είναι ανάλογη με την ιοντική ατμόσφαιρα στη θεωρία Debye-Huckel. Στην περιοχή αυτή το δυναμικό μεταβάλλεται κατά προσέγγιση εκθετικά με την

απόσταση από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Δηλαδή η διαφορά δυναμικού  $\Delta\psi_\chi$  μεταξύ ενός σημείου στην περιοχή της διάχυτης στοιβάδας και ενός σημείου στην κυρίως μάζα του ηλεκτρολύτη, όπου η περίσσεια φορτίου και το δυναμικό έχουν μηδενική τιμή, δίνεται από την σχέση :

$$\Delta\psi_\chi \approx \Delta\psi_0 \exp(-\kappa_D \chi) \quad (3.4)$$

,όπου  $\Delta\psi_0$  είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του εξωτερικού επιπέδου Helmholtz και της κύριας μάζας του διαλύματος. Επίσης, το  $\kappa_D$  είναι το αντίστροφο μήκος Debye. Από την σχέση (3.4) προκύπτει ότι  $\Delta\psi_\chi = \Delta\psi_0$  για  $\chi \rightarrow \infty$ , δηλαδή ότι η διάχυτη στοιβάδα εκτείνεται στο άπειρο προς την πλευρά του διαλύματος. Στην πράξη ωστόσο, θεωρούμε ως δραστικό πάχος της διάχυτης στοιβάδας το αντίστροφο του  $\kappa_D$ . Η τιμή του  $\kappa_D$  δίνεται από τη σχέση :

$$\kappa_D = \left( \frac{2e^2 N_{AV} c^0}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} I^{1/2} = BI^{1/2} \quad (3.5)$$

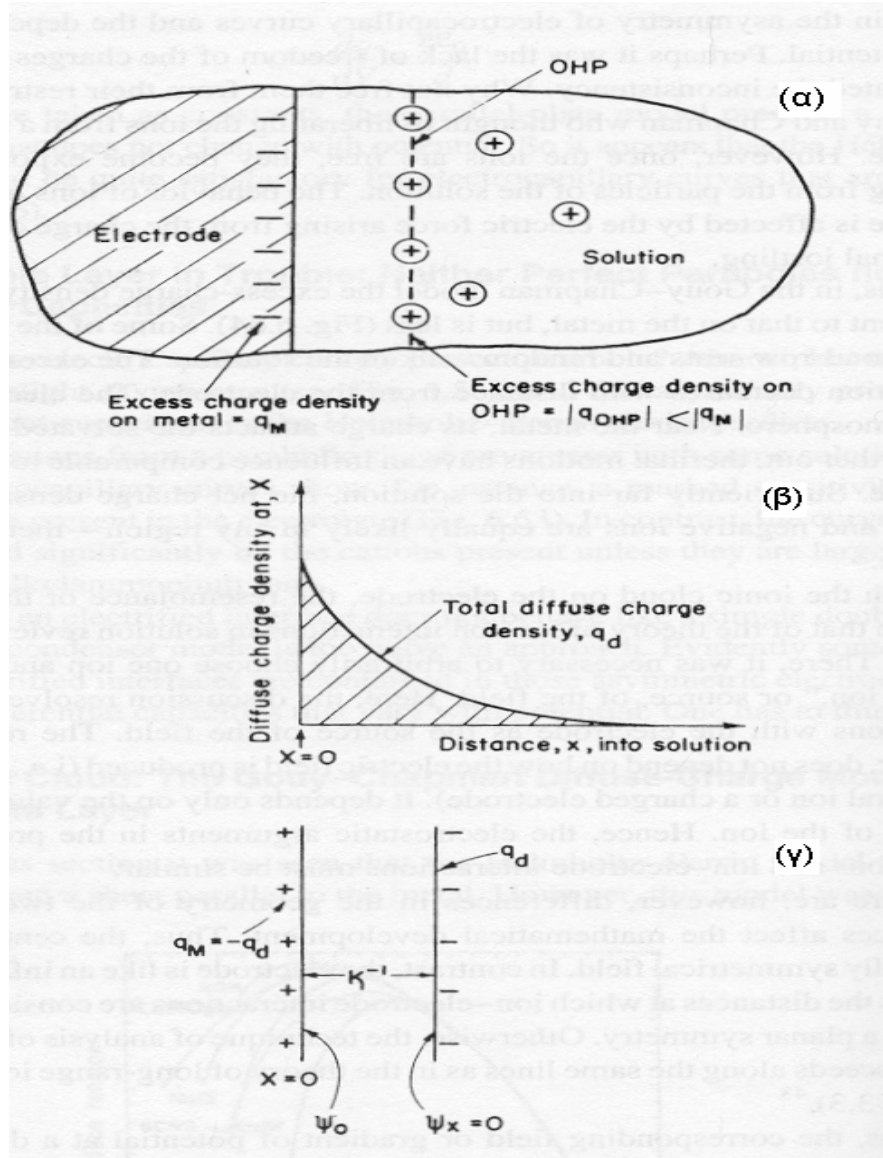
,όπου  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου,  $N_{AV} = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  είναι ο αριθμός του Avogadro,  $c^0$  είναι η πρότυπη γραμμομοριακή συγκέντρωση εκφρασμένη σε  $\text{mol/m}^3$ ,  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann ίση με  $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ,  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin και  $I$  είναι η ιοντική ισχύς.

Από την θεωρία του Debye-Huckel η τιμή του  $\kappa_D^{-1}$ , η οποία υπολογίζεται από την σχέση (3.5), αντιστοιχεί στην ακτίνα του ιοντικού νέφους ενός ιόντος στην κύρια μάζα του διαλύματος, το οποίο είναι λογικό αν σκεφτούμε το ηλεκτρόδιο ως ένα μεγάλο κεντρικό ιόν μέσα στο διάλυμα.

Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, σύμφωνα με το πρότυπο Gouy-Chapman, δίνεται από την σχέση :

$$C_G = \left( \frac{2\epsilon \epsilon_0 z^2 e^2 c^0}{kT} \right)^{1/2} \cos \frac{ze\psi_M}{2kT} \quad (3.6)$$

Προφανώς στην περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται στην σχέση (3.6), η χωρητικότητα της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το δυναμικό που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια.



**Σχήμα 3.3** Το πρότυπο Gouy-Charman. (α) η περίσσεια φορτίου στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz είναι μικρότερη σε σχέση με το φορτίο στο ηλεκτρόδιο. Το υπόλοιπο φορτίο είναι κατανεμημένο στο διάλυμα, (β) η μεταβολή του φορτίου στη διάχυτη στοιβάδα, (γ) προσομοίωση της διάχυτης στοιβάδας από ένα σημειακό φορτίο σε απόσταση  $\kappa_D^{-1}$  από το ηλεκτρόδιο.

### 3.2.3 Πρότυπο του Stern

Το πρότυπο του Stern είναι συνδυασμός, σύνθεση του προτύπου του Helmholtz και του προτύπου του Gouy-Charman, σχήμα 3.4. Το πρότυπο του Stern συνίσταται στην προσπάθεια να εξαλειφτεί το σημειακό φορτίο κατά την διαδικασία προσέγγισης της διάχυτης στοιβάδας. Έτσι, τα κέντρα των ιόντων δεν γίνεται να πλησιάσουν πιο κοντά στο ηλεκτρόδιο από μια καθορισμένη απόσταση  $a$ .

Η δεύτερη διαφοροποίηση του προτύπου του Stern συνίσταται στο γεγονός ότι ξεχωρίζει το φορτίο του διαλύματος σε δύο συνιστώσες. Σύμφωνα λοιπόν με το πρότυπο του Stern, ένα μέρος του συνολικού φορτίου του διαλύματος,  $q_s$ , είναι τοποθετημένο κοντά στο ηλεκτρόδιο, στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz ( $q_H$ ) και το υπόλοιπο είναι κατανεμημένο στο διάλυμα ( $q_G$ ), δηλαδή ισχύει η σχέση :

$$q_s = q_H + q_G \quad (3.7)$$

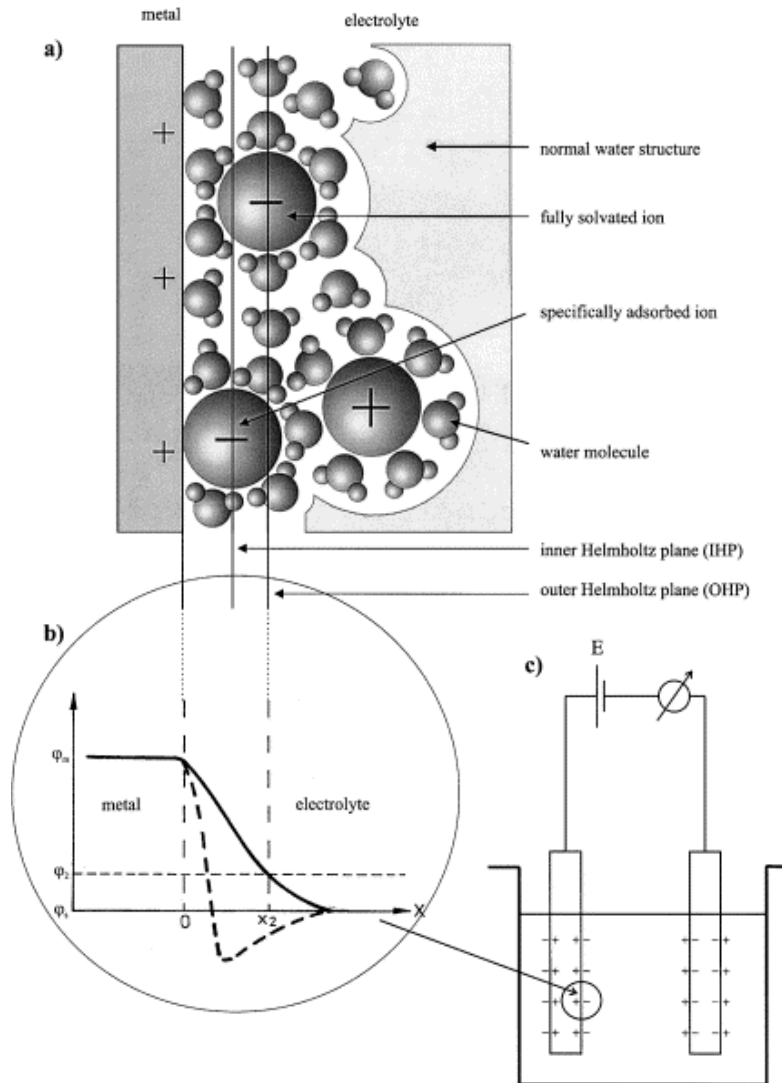
Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, στην περίπτωση αυτή, δίνεται από τον τύπο :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (3.8)$$

,όπου  $C$  είναι η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας και  $C_H$ ,  $C_G$  είναι οι χωρητικότητες του Helmholtz και Gouy-Charman, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας προκύπτει από τις χωρητικότητες του Helmholtz και Gouy-Charman, αν θεωρήσουμε ότι είναι σε σειρά.

Όταν η συγκέντρωση αυξάνει τότε αυξάνει και η χωρητικότητα  $C_G$ , ενώ η χωρητικότητα  $C_H$  παραμένει σταθερή. Έτσι, όταν η συγκέντρωση αυξάνει (σε διαλύματα με αρκετά μεγάλη συγκέντρωση), ισχύει  $(1/C_G) \ll (1/C_H)$  και άρα πρακτικά η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας είναι ίση με την χωρητικότητα  $C_H$ , δηλαδή ισοδυναμεί στην ουσία με το πρότυπο του Helmholtz. Αντίθετα, σε αραιά διαλύματα, η συνολική

χωρητικότητα της διεπιφάνειας είναι ίση με την χωρητικότητα  $C_G$ , δηλαδή η διεπιφάνεια έχει δομή που μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το πρότυπο του Gouy-Charman.



**Σχήμα 3. 4** Το πρότυπο Stern. (α) ένα στρώμα ιόντων είναι σταθερά κοντά στο ηλεκτρόδιο και το υπόλοιπο φορτίο είναι κατανομημένο στο διάλυμα, (β) η μεταβολή του δυναμικού ως προς την απόσταση, (γ) η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας προκύπτει από τις χωρητικότητες του Helmholtz και Gouy-Charman, αν θεωρήσουμε ότι είναι σε σειρά.

### 3.3 Τα δυναμικά των φάσεων

Σε κάθε διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, όπως είδαμε, υπάρχει πάντα μια διαφορά δυναμικού  ${}^M\Delta^S\varphi$ , που ορίζεται από την σχέση :

$${}^M\Delta^S\varphi = \varphi_M - \varphi_S \quad (3.9)$$

,όπου  $\varphi_M$  και  $\varphi_S$  είναι τα εσωτερικά δυναμικά (inner potential) των δύο φάσεων του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα. Ο όρος 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. Ορίζεται, επομένως, ως το πηλίκο του απαιτούμενου έργου για μεταφορά ενός δοκιμαστικού φορτίου από ένα σημείο στο άπειρο σε ένα σημείο στο εσωτερικό της φάσης αυτής, δια του φορτίου αυτού. Το απαιτούμενο αυτό έργο περιλαμβάνει δύο συνεισφορές :

(α) το εξωτερικό δυναμικό ή δυναμικό Volta,  $\psi$ . Είναι το έργο που απαιτείται για μεταφορά του φορτίου από το σημείο σε άπειρη απόσταση από την θεωρούμενη φάση μέχρι ενός σημείου σε μικρή απόσταση από αυτή, όπου γίνεται σημαντική, συγκρινόμενη με την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, η επίδραση της κατοπτρικής δύναμης (image force).

(β) το επιφανειακό δυναμικό,  $\chi$ . Είναι το έργο που απαιτείται για μεταφορά του φορτίου δια του ορίου της φάσης στο εσωτερικό της και το οποίο αντιστοιχεί σε ηλεκτρική αλληλεπίδραση με τη στοιβάδα προσανατολισμένων διπόλων στα όρια της φάσης.

Γενικά δεν είναι δυνατό να μετρηθεί πειραματικά η διαφορά εσωτερικού δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων, δηλαδή το δυναμικό  ${}^M\Delta^S\varphi$ . Όμως, είναι εφικτή η μέτρηση της μεταβολής του δυναμικού  ${}^M\Delta^S\varphi$ ,  $\delta({}^M\Delta^S\varphi)$  και παράλληλα μπορεί να συσχετισθεί με το ρυθμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην διεπιφάνεια αυτή.

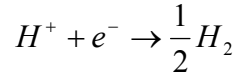
### 3.4 Ρυθμός ηλεκτροχημικής αντίδρασης - Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

Μια ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συγκεκριμένη περιοχή δυναμικού είτε αυθόρμητα, αν αντιστοιχεί σε αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, είτε με παροχή ηλεκτρικού έργου. Σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση μας ενδιαφέρει η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες (δηλαδή ο ρυθμός της) και οι παράγοντες που τον επηρεάζουν.

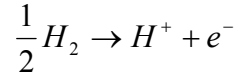
Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, στην ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη στην άνοδο ή στην κάθοδο, το ηλεκτρικό ρεύμα αντιστοιχεί σε προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας. Η κίνηση αυτή κατευθύνεται είτε από το διάλυμα προς το ηλεκτρόδιο (άνοδος), είτε από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα (κάθοδος). Τα μετακινούμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο, ενώ στην κάθοδο προέρχονται από την αντίδραση αναγωγής. Οπότε, η μεταφορά φορτίου, δηλαδή η κίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας συνεπάγεται χημικό μετασχηματισμό, την πραγματοποίηση επομένως μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξείδωσης ή αναγωγής. Άρα, για να υπολογίσουμε τον ρυθμό μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ημιστοιχείο, πρέπει να προσδιορίσουμε το φορτίο που διαπερνά μια διεπιφάνεια ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Έτσι, η πυκνότητα ρεύματος  $i$ , που είναι το ρεύμα (φορτίο/μονάδα χρόνου) που διαρρέει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως προς την επιφάνειά αυτή και δίνεται από την σχέση :

$$|i| = nFr \quad (3.10)$$

,όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων στην ηλεκτροχημική αντίδραση,  $F$  η σταθερά Faraday (96485 C/g-eq) και  $r$  ο ρυθμός αντίδρασης (mol/sec). Γενικά όταν ισχυριζόμαστε ότι έχουμε αντίδραση αναγωγής ή οξείδωσης σε ένα ηλεκτρόδιο, τότε εννοούμε σε κάθε περίπτωση την καθαρή αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο, αφού κανονικά στο ηλεκτρόδιο λαμβάνουν χώρα συγχρόνως και αναγωγή και οξείδωση. Για παράδειγμα, σε όξινο διάλυμα στην κάθοδο ενός ηλεκτροχημικού κελιού παραγωγής υδρογόνου, συμβαίνει τόσο η αντίδραση αναγωγής :



,όσο και η αντίδραση οξείδωσης :



Όμως, επειδή η κάθοδος συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής, ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό της οξείδωσης και επομένως συνολικά έχουμε αναγωγή στην κάθοδο.

Κατά σύμβαση, η πυκνότητα ρεύματος που αναλογεί σε ηλεκτροχημική οξείδωση λαμβάνεται ως θετική, ενώ αντίθετα η πυκνότητα ρεύματος που αναλογεί σε ηλεκτροχημική αναγωγή λαμβάνεται ως αρνητική. Επομένως, η συνολική πυκνότητα ρεύματος,  $i$ , που διαρρέει μια διεπιφάνεια ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα της ανοδικής και της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος στην διεπιφάνεια αυτή. Συνεπώς, όταν  $i > 0$  η συνολική αντίδραση στο ημιστοιχείο είναι οξείδωση, ενώ όταν  $i < 0$  τότε έχουμε αναγωγή.

Όταν το ηλεκτροχημικό στοιχείο δεν διαρρέεται από ρεύμα (σε κατάσταση ισορροπίας), δηλαδή οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής σε κάθε διεπιφάνεια είναι ίσοι, τότε και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος θα είναι ίσες :

$$i_{a,eq} = |i_{c,eq}| = i_0 \quad (3.11)$$

Η τιμή  $i_0$  της ανοδικής ή καθοδικής πυκνότητας ρεύματος καλείται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και εξαρτάται από την ηλεκτροχημική αντίδραση στην διεπιφάνεια, τη φύση του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, την ενεργότητα των ηλεκτροενεργών ειδών και τη θερμοκρασία. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής για μια συγκεκριμένη διεπιφάνεια αντικατοπτρίζει την εγγενή κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου στην διεπιφάνεια. Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του αντιστοίχου ηλεκτροδίου, δηλαδή της ικανότητάς του να δρα ως καταλύτης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο στοιχείο. Μεγάλη τιμή πυκνότητας ρεύματος

ανταλλαγής σημαίνει ότι στη διεπιφάνεια οι ρυθμοί της οξειδωσης και της αναγωγής είναι μεγάλοι και επομένως οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ταχείες.

Επίσης, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι μέτρο της μη πολωσιμότητας της διεπιφάνειας, στην οποία αντιστοιχεί. Για μεγάλες τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής η διεπιφάνεια είναι μη πολώσιμη, αφού η μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας θα είναι ταχεία και δεν θα υπάρχει μεταβολή της κατανομής και του μεγέθους του φορτίου στις δύο πλευρές της. Συμπερασματικά, στην περίπτωση μιας ιδανικά μη πολώσιμης διεπιφάνειας η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής τείνει στο άπειρο, ενώ στην περίπτωση μιας ιδανικά πολώσιμης διεπιφάνειας η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής τείνει στο μηδέν.

### **3.5 Οι νόμοι του Faraday**

Πρώτος ο Faraday συσχέτισε το φορτίο, το οποίο διέρχεται διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη και της ποσότητας των προϊόντων τα οποία παράγονται από την αντίστοιχη ηλεκτροχημική αντίδραση. Οι νόμοι του Faraday είναι οι ακόλουθοι :

1<sup>ος</sup> νόμος του Faraday : « Κατά την ηλεκτρόλυση, οι ποσότητες των ουσιών οι οποίες παράγονται ή καταναλώνονται είναι ανάλογες προς την ποσότητα του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διήλθε διαμέσου του ηλεκτρολύτη ».

2<sup>ος</sup> νόμος του Faraday : « Κατά την ηλεκτρόλυση, οι μάζες των διαφόρων ουσιών οι οποίες ελευθερώνονται ή διαλύονται για διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) διαμέσου του ηλεκτρολύτη είναι ανάλογες των χημικών ισοδυνάμων τους ».

### 3.6 Η σχέση του δυναμικού με την ενέργεια ενεργοποίησης

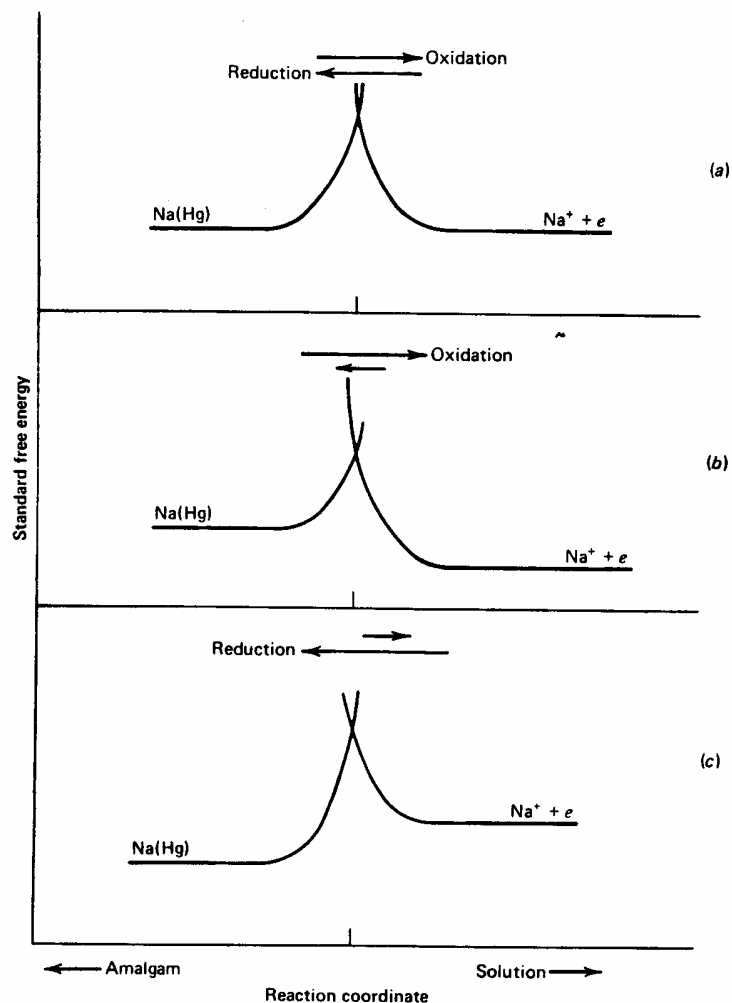
Όταν μια πολώσιμη διεπιφάνεια διαρρέεται από ρεύμα τότε μεταβάλλεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ των άκρων της εξαιτίας της μεταβολής της κατανομής και του μεγέθους του φορτίου στις δύο πλευρές της. Οπότε, υπάρχει σχέση μεταξύ του ρυθμού μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης και της διαφοράς δυναμικού στη διεπιφάνεια που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Είναι προφανές ότι η παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή διαφοράς δυναμικού, στη διεπιφάνεια θα επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Ας θεωρήσουμε ένα ημιστοιχείο της οξειδοαναγωγής αντίδρασης :



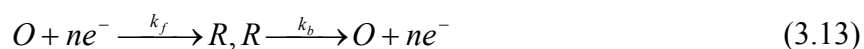
Στο σχήμα 3.5 βλέπουμε την ηλεκτροχημική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του αντιδρώντος συστήματος της αντίδρασης (3.12) σε συνάρτηση με την συντεταγμένη της αντίδρασης. Οι καμπύλες αντιστοιχούν στις ενεργειακές απεικονίσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων που τέμνονται κατά τον σχηματισμό ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου και το ύψος των ενεργειακών φραγμάτων της οξείδωσης και της αναγωγής καθορίζουν τους σχετικούς ρυθμούς. Όταν οι ρυθμοί είναι ίσοι, σχήμα 3.5α, το σύστημα είναι σε ισορροπία και το δυναμικό είναι το δυναμικό ισορροπίας.

Ας υποθέσουμε ότι επιβάλλουμε θετικό δυναμικό. Τότε, θα μειωθεί η σχετική ενέργεια του ηλεκτρονίου και επομένως η καμπύλη, που αντιστοιχεί στην πλευρά του  $\text{Na} + e^-$ , θα είναι χαμηλότερα από την καμπύλη που αντιστοιχεί στο  $\text{Na}(\text{Hg})$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5β. Αν τώρα επιβάλλουμε αρνητικό δυναμικό, τότε θα αυξηθεί η σχετική ενέργεια του ηλεκτρονίου και επομένως η καμπύλη, που αντιστοιχεί στην πλευρά του  $\text{Na} + e^-$ , θα είναι υψηλότερα από την καμπύλη που αντιστοιχεί στο  $\text{Na}(\text{Hg})$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5γ. Έτσι, επειδή το ενεργειακό φράγμα της αναγωγής πέφτει, ενώ το ενεργειακό φράγμα της οξείδωσης αυξάνει σε σχέση με την κατάσταση ισορροπίας, θα έχουμε διαρροή καθοδικού ηλεκτρικού ρεύματος.



**Σχήμα 3. 5** Η ηλεκτροχημική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του αντιδρώντος συστήματος της αντίδρασης (3.12) σε συνάρτηση με την συντεταγμένη της αντίδρασης, (α) σε δυναμικό ισορροπίας, (β) σε πιο θετικό δυναμικό από αυτό της ισορροπίας, (γ) σε πιο αρνητικό δυναμικό από αυτό της ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε μια γενική ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγική αντίδραση :



και υποθέτουμε ότι στο σχήμα 3.6 βλέπουμε την ηλεκτροχημική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του αντιδρώντος συστήματος της αντίδρασης (3.13) σε συνάρτηση με την συντεταγμένη της αντίδρασης. Η καθοδική και η ανοδική ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $\Delta G_{0c}$  και  $\Delta G_{0a}$ , αντίστοιχα, στο δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης.

Μια μεταβολή στο δυναμικό κατά μια τιμή  $E$  θα αλλάξει την σχετική ενέργεια του ηλεκτρονίου στο ηλεκτρόδιο κατά  $-nFE$  και επομένως η καμπύλη, που αντιστοιχεί στο  $O$

+  $ne^-$ , θα μετακινηθεί προς τα κάτω ή προς τα πάνω κατά την τιμή αυτή. Στο σχήμα 3.6, η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει την επίδραση ενός θετικού δυναμικού  $E$ . Παρατηρούμε ότι το νέο ενεργειακό φράγμα για την οξείδωση,  $\Delta G_a$ , είναι μικρότερο από το  $\Delta G_{0a}$  κατά ένα κλάσμα της συνολικής ενεργειακής μεταβολής. Έτσι, θα έχουμε, αν  $(1-\alpha)$  είναι το κλάσμα (με το  $\alpha$  να εκτείνεται από το 0 ως το 1), την παρακάτω σχέση :

$$\Delta G_a = \Delta G_{0a} - (1-\alpha)nFE \quad (3.14)$$

επίσης, παρατηρούμε ότι το ενεργειακό φράγμα για την αναγωγή,  $\Delta G_c$ , στο δυναμικό  $E$  είναι μεγαλύτερο από το  $\Delta G_{0c}$  κατά  $\alpha nFE$ , έχουμε :

$$\Delta G_c = \Delta G_{0c} + \alpha nFE \quad (3.15)$$

Οι κινητικές σταθερές της αντίδρασης (3.13)  $k_f$  και  $k_b$  δίνονται από τις σχέσεις :

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_c / RT} \quad (3.16)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_a / RT} \quad (3.17)$$

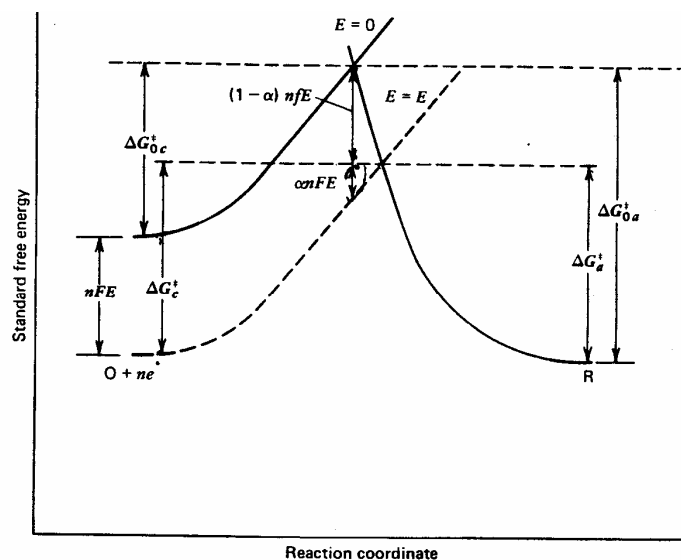
Χρησιμοποιώντας τις ενέργειες ενεργοποίησης, που δίνονται από τις σχέσεις (3.14) και (3.15), και ορίζοντας ως  $k_f^0$  και  $k_b^0$  τις τιμές των κινητικών σταθερών στην κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή στο δυναμικό  $E^0$ , παίρνουμε τις παρακάτω σχέσεις για τα  $k_f$  και  $k_b$  :

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad (3.18)$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha)n f (E - E^0)} \quad (3.19)$$

Από τις (3.14) και (3.15) για μια οξειδοαναγωγική αντίδραση ισχύει η εξίσωση Nernst που στην απλή μορφή είναι :

$$E_{redox} = E^o_{redox} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{C_{ox}}{C_{red}} \right] \quad (3.20)$$



**Σχήμα 3. 6** Μια λεπτομερής εικόνα της επίδρασης του επιβαλλόμενου δυναμικού στην ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για την οξείδωση και την αναγωγή.

### 3.7 Η έννοια της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer

Η υπέρταση  $\eta$  ενός ημιστοιχείου ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της διαφοράς δυναμικού  ${}^M\Delta^S\phi$  του ημιστοιχείου, όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα και της διαφοράς δυναμικού του ημιστοιχείου  $({}^M\Delta^S\phi)_{eq}$  στην κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας, και δίνεται από την σχέση :

$$\eta = {}^M\Delta^S\phi - ({}^M\Delta^S\phi)_{eq} = E - E^0 \quad (3.21)$$

Ας θεωρήσουμε ξανά ένα ημιστοιχείο, όπου γίνεται η γενική ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγική αντίδραση (3.13), τότε η συνολική πυκνότητα ρεύματος  $i$  που διαρρέει το ημιστοιχείο είναι :

$$i = Fk_b c_R - Fk_f c_O \quad (3.22)$$

και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (3.18) και (3.19), προκύπτει ότι :

$$i = Fk_b^0 c_R \exp[(1-\alpha)F\eta / RT] - Fk_f^0 c_O \exp(-\alpha F\eta / RT) \quad (3.23)$$

Η εξίσωση (3.23) συσχετίζει την πυκνότητα ρεύματος με την υπέρταση,  $\eta$ , και τις συγκεντρώσεις των ηλεκτροενεργών ειδών. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι οι συγκεντρώσεις των ηλεκτροενεργών ειδών στη διεπιφάνεια. Οι συγκεντρώσεις αυτές δεν μεταβάλλονται μεταβαλλόμενης της πυκνότητας ρεύματος του ημιστοιχείου και είναι ίσες με εκείνες στην κύρια μάζα του διαλύματος, εφόσον δεν υπάρχουν περιορισμοί στη μεταφορά μάζας από την διεπιφάνεια προς την κύρια μάζα του διαλύματος και αντίστροφα.

Η υπέρταση που αναπτύσσεται σε ένα ημιστοιχείο και σχετίζεται αποκλειστικά με την δυσκολία μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας, δηλαδή με την ύπαρξη φραγμού ελεύθερης ενέργειας για ενεργοποίηση της αντίστοιχης ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ονομάζεται υπέρταση ενεργοποίησης (activation overpotential),  $\eta_{ac}$ . Η υπέρταση, που οφείλεται σε περιορισμούς στη μεταφορά μάζας από την διεπιφάνεια προς την κύρια μάζα του διαλύματος και αντίστροφα και είναι αναγκαία για να έχουμε συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια ίσες με την κύρια μάζα του διαλύματος, καλείται υπέρταση συγκέντρωσης (concentration overpotential),  $\eta_{conc}$ . Επίσης, υπάρχει και η ωμική υπέρταση (ohmic overpotential),  $\eta_{ohm}$ , η οποία αντιστοιχεί στην ωμική πτώση τάσης, εξαιτίας της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος δια του ηλεκτρολύτη, που έχει μια συγκεκριμένη ωμική αντίσταση.

Ανεξάρτητα από το πρόσημό της γενικά η υπέρταση αντιπροσωπεύει ενεργειακές απώλειες εξαιτίας μη αντιστρεπτών φαινομένων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα. Η ενεργειακή αυτή απώλεια μπορεί να οφείλεται σε μια, δύο ή και στις τρεις προηγούμενες περιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

Η εξίσωση (3.23) μπορεί να απλοποιηθεί αν εισάγουμε την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0$ . Στην κατάσταση ισορροπίας, το ημιστοιχείο δεν διαρρέεται από ρεύμα, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι δύο ρυθμοί της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης θα είναι ίσοι. Έτσι, έχουμε ότι :

$$i_0 = Fk_b^0 c_R = Fk_f^0 c_O \quad (3.24)$$

Με βάση λοιπόν την εξίσωση (3.24), η εξίσωση (3.23) γίνεται :

$$i = i_0 [\exp[(1 - \alpha)F\eta / RT] - \exp(-\alpha F\eta / RT)] \quad (3.25)$$

Η εξίσωση (3.25) είναι γνωστή ως εξίσωση Butler-Volmer και δίνει την γενική σχέση μεταξύ πυκνότητας ρεύματος και υπέρτασης ενεργοποίησης, αποτελώντας τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής. Η εξίσωση, επίσης, αναφέρεται σε ηλεκτροχημική αντίδραση, κατά την οποία γίνεται ανταλλαγή ενός μόνο ηλεκτρονίου, δηλαδή ενός σταδίου, βήματος ηλεκτροχημική αντίδραση.

Στην περίπτωση πολυβηματικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, κατά την οποία γίνεται ανταλλαγή περισσοτέρων του ενός ηλεκτρονίων, η αντίδραση αποτελείται από μια σειρά στοιχειωδών ηλεκτροχημικών ή χημικών βημάτων, από τα οποία ένα είναι ρυθμορυθμιστικό, ενώ τα άλλα βρίσκονται πολύ κοντά στην ισορροπία. Τότε, έχουμε την παρακάτω μορφή, όσον αφορά την εξίσωση Butler-Volmer :

$$i = i_0 [\exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta / RT)] \quad (3.26)$$

όπου  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  είναι ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς αντίστοιχα. Σε αντίθεση με το συντελεστή συμμετρίας  $\alpha$ , ο οποίος κυμαίνεται από 0 ως 1, οι συντελεστές μεταφοράς δεν έχουν προκαθορισμένη τιμή και προσδιορίζονται από την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση. Οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς σχετίζονται με το μηχανισμό της αντίστοιχης πολυβηματικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης και αποτελούν συνεπώς μια από τις παραμέτρους για έλεγχο της ορθότητας προτεινόμενων μηχανιστικών μοντέλων για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Από τις σχέσεις (3.25) ή (3.26) προκύπτει ότι θετική υπέρταση αντιστοιχεί σε συνολικά θετική πυκνότητα ρεύματος, ενώ αρνητική τιμή υπέρτασης αντιστοιχεί σε συνολικά αρνητική πυκνότητα ρεύματος.

Στο σχήμα 3.7 φαίνεται η γραφική παράσταση του  $\log(i)$  ως συνάρτηση της υπέρτασης. Το διάγραμμα αυτό είναι γνωστό και ως διάγραμμα Tafel. Στο διάγραμμα αυτό διακρίνονται δύο περιοχές τιμών υπέρτασης, όπου η εξίσωση Butler-Volmer εκφυλίζεται σε χαρακτηριστικές οριακές μορφές :

(α) Στην περιοχή πολύ μικρών υπερτάσεων (κατά απόλυτο τιμή), δηλαδή πολύ κοντά στην κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας, παρατηρείται γραμμική εξάρτηση της

πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση. Στην περίπτωση αυτή, όπου  $|\eta| \ll RT/aF$ , η σχέση (3.26) εκφυλίζεται σε γραμμική σχέση, επειδή γραμμικοποιούνται οι εκθετικοί όροι με βάση τη σχέση  $\exp(x) \approx 1+x$ , οπότε προκύπτει η εξής σχέση :

$$i = i_0[(\alpha_a + \alpha_c)F / RT]\eta \quad (3.27)$$

Στην περιοχή αυτή των υπερτάσεων, που είναι γνωστή και ως ωμική περιοχή, η διεπιφάνεια παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά με φαινόμενη αντίσταση

$$R_F = \partial\eta / \partial i = \eta / i = [RT / (\alpha_a + \alpha_c)F](1/i_0) \quad (3.28)$$

(β) Στην περιοχή πολύ μεγάλων υπερτάσεων (κατά απόλυτο τιμή) ή αλλιώς περιοχή Tafel, ο ένας από τους δύο εκθετικούς όρους στην εξίσωση (3.26) γίνεται αμελητέος σε σχέση με τον άλλο, οπότε η σχέση (3.26) εκφυλίζεται στις παρακάτω επιμέρους σχέσεις:

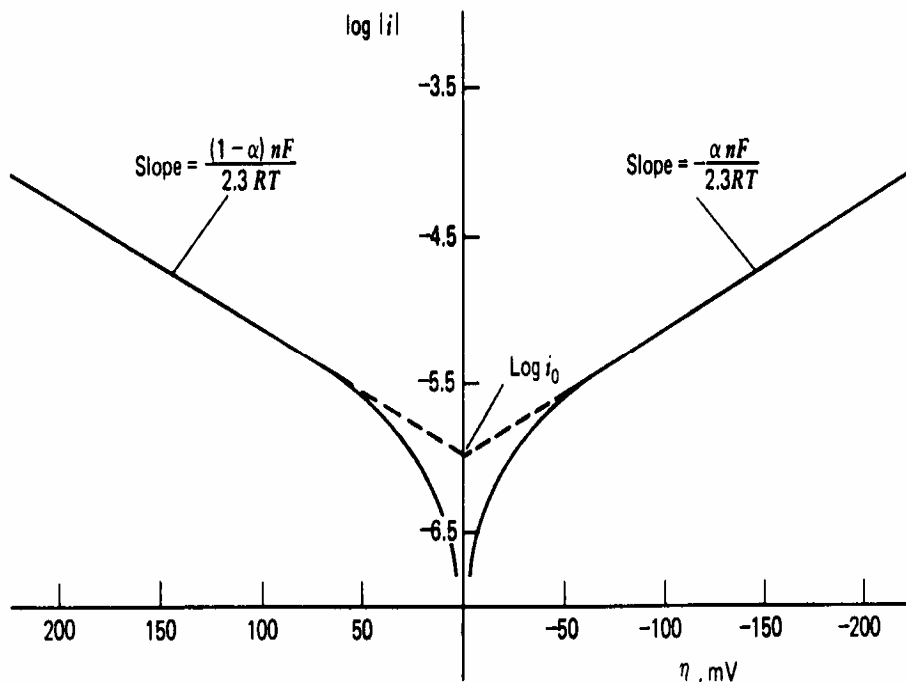
$$\log(i/i_0) = \alpha_a F \eta / 2,303RT \quad , \text{ για μεγάλες ανοδικές υπερτάσεις } \eta > 0 \quad (3.29)$$

$$\log(-i/i_0) = -\alpha_c F \eta / 2,303RT \quad , \text{ για μεγάλες καθοδικές υπερτάσεις } \eta < 0 \quad (3.30)$$

Άρα, οι συντελεστές μεταφοράς μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος Tafel, δηλαδή για μεγάλες ανοδικές και καθοδικές υπερτάσεις. Η κλίση αυτή είναι γνωστή ως κλίση Tafel (Tafel slope) και έχουμε επομένως :

$$\alpha_a = (1/b_a)(2,303RT / F) \quad \text{με} \quad b_a = (\partial\eta / \partial \log i) \quad , \text{ για } \eta > 0, i > 0 \quad (3.31)$$

$$\alpha_c = (-1/b_c)(2,303RT / F) \quad \text{με} \quad b_c = -(\partial|\eta| / \partial \log|i|) \quad \text{για } \eta < 0, i < 0 \quad (3.32)$$



**Σχήμα 3. 7** Διάγραμμα Tafel του ανοδικού και καθοδικού κομματιού της καμπύλης τάσης-έντασης για την ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγική αντίδραση (3.13).

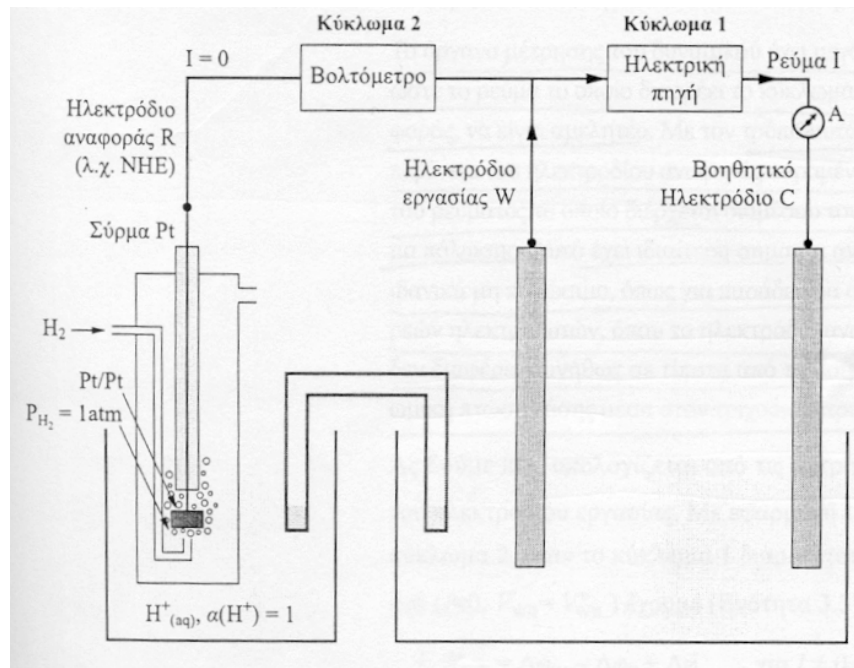
Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  προσδιορίζεται από την αποτέμνουσα της προέκτασης του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος Tafel με τον άξονα  $\log i$  στη θέση όπου  $\eta=0$ . Προφανώς για ένα ημιστοιχείο, ανεξάρτητα αν οι κλίσεις Tafel διαφέρουν, τα γραμμικά τμήματα του διαγράμματος Tafel σε μεγάλες ανοδικές και καθοδικές υπερτάσεις έχουν στη θέση  $\eta=0$  την ίδια αποτέμνουσα με τον άξονα  $\log i$ , αφού τόσο στην ανοδική όσο και στην καθοδική αντίδραση αντιστοιχεί η ίδια πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

### 3.8 Πειραματική μέτρηση της υπέρτασης ενός ημιστοιχείου

Η μέτρηση της υπέρτασης ενός μεμονωμένου ημιστοιχείου σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο προϋποθέτει μηδενική υπέρταση στο δεύτερο ημιστοιχείο. Η ανάπτυξη μηδενικής υπέρτασης καθώς μεταβάλλεται η πυκνότητα ρεύματος είναι χαρακτηριστικό μόνο των μη πολώσιμων διεπιφανειών. Έτσι, για να μετρήσουμε την υπέρταση ενός ημιστοιχείου, που θέλουμε να μελετήσουμε ( ηλεκτρόδιο εργασίας ) πρέπει να συνδυαστεί με ένα άλλο ηλεκτρόδιο, μη πολώσιμο. Τέτοια ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδια

αναφοράς) είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και άλλα. Γενικά κατά την μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο προϋποθέτει επίσης μηδενισμό ή μέτρηση της ωμικής υπέρτασης. Η ελαχιστοποίηση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται στην υδατική ηλεκτροχημεία με προσθήκη στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεγάλης ποσότητας ενός αδρανούς αλλά αγώγιμου υπό την μορφή διαλύματος ηλεκτρολύτη, όπως το KCl. Ο ηλεκτρολύτης αυτός καλείται φέρων ηλεκτρολύτης επειδή τα ιόντα του μεταφέρουν το ρεύμα δια του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, χωρίς όμως να λαμβάνουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια.

Για την μέτρηση της υπέρτασης ενός μεμονωμένου ημιστοιχείου χρησιμοποιείται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων και δύο επιμέρους ηλεκτρικών κυκλωμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W) διαρρέεται από ρεύμα  $I$ , με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού κυκλώματος (κύκλωμα 1), ενώ με την βοήθεια ενός άλλου ηλεκτρικού κυκλώματος (κύκλωμα 2) μετράται η διαφορά δυναμικού του  $V_{WR}$  ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς R. Το κύκλωμα 1, το οποίο διαρρέεται περιλαμβάνει εκτός από το



**Σχήμα 3. 8** Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων για μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας.

ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο C, μια ηλεκτρική πηγή μεταβλητής τάσης και ένα αμπερόμετρο για την μέτρηση του ρεύματος. Το κύκλωμα 2 περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και όργανο μέτρησης του δυναμικού  $V_{WR}$  του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το όργανο μέτρησης του δυναμικού στο κύκλωμα 2 έχει μεγάλη εσωτερική αντίσταση και επομένως το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα είναι αμελητέο. Με τον τρόπο αυτό η διαφορά δυναμικού στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα από την τιμή του ρεύματος το οποίο διέρχεται διαμέσου του ηλεκτροδίου εργασίας στο κύκλωμα 1.

Έτσι στην ηλεκτροχημεία όλες οι αναφορές σε δυναμικά γίνονται ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η σύμβαση της IUPAC ορίζει το δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου του υδρογόνου ίσο με μηδέν, το οποίο αντιστοιχεί στα  $-4,43\text{eV}$  στην απόλυτη κλίμακα. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι το δυναμικό μεταβάλλεται με το pH σύμφωνα με την εξίσωση :

$$E = E_0 - 0,059 \times \text{pH} \quad (3.32)$$

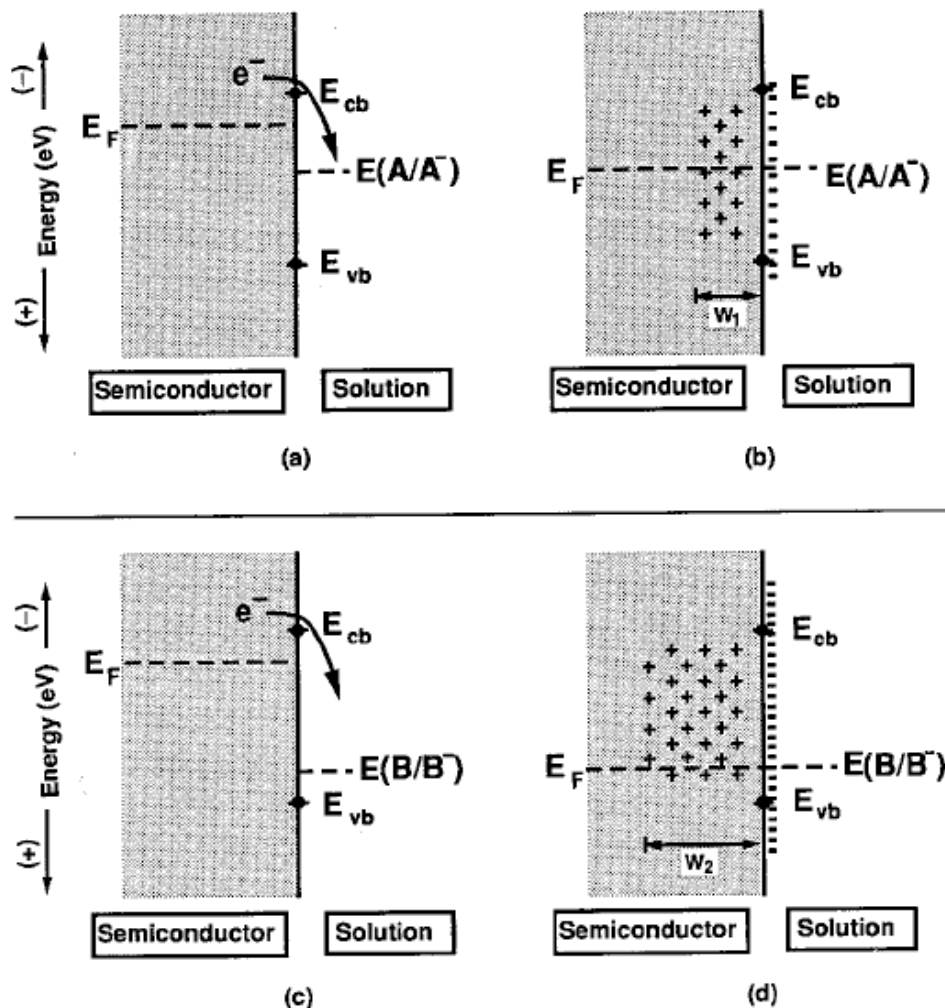
### 3.9 Ισορροπία στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη

Το πιο σημαντικό στοιχείο που δίνει τη δυνατότητα στις συζεύξεις ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη (semiconductor/liquid junctions) να διαχωρίσουν φορτία αποτελεσματικά είναι η ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη. Η ισχύς ενός τέτοιου πεδίου μπορεί να είναι της τάξης των  $10^5\text{V/cm}$  [4] και το πεδίο αναπτύσσεται αυθόρμητα ως αποτέλεσμα και μόνο της βύθισης του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη. Εξαιτίας του τεράστιου αυτού πεδίου οι φορείς φορτίου μπορούν να επιταχυνθούν σε ταχύτητες πάνω από  $10^7\text{cm/sec}$  [5] και να οδηγηθούν σε μεταξύ τους απόσταση μεγαλύτερη από  $1\mu\text{m}$  σε λιγότερο από  $10\text{ps}$ ! Για την κατανόηση της συμπεριφοράς αυτής θα εξετάσουμε το μηχανισμό σχηματισμού αυτού του πεδίου όταν ο ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη.

### 3.9.1 Ποιοτική περιγραφή της διεπιφανειακής ισορροπίας φορτίου

Ας θεωρήσουμε ένα διάλυμα που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $A/A^-$  και βρίσκεται σε επαφή με ένα ημιαγωγό τύπου  $n$  (σχήμα 3.9α). Το αρχικό (πριν την επαφή) ηλεκτροχημικό δυναμικό του ημιαγωγού ( $E_F$ ) υποτίθεται ότι είναι αρνητικότερο από το ηλεκτροχημικό δυναμικό ( $E_{(A/A^-)}$ ) του αρχικού διαλύματος. Η διαφορά αυτή στα ηλεκτροχημικά δυναμικά συνεπάγεται ότι μετά την επαφή θα πρέπει να υπάρξει μεταφορά φορτίου μεταξύ των φάσεων ώστε να φθάσουμε σε ισορροπία. Έτσι κάτω από τις αρχικές μας συνθήκες φορτία (ηλεκτρόνια) θα μεταφερθούν από τη στερεή φάση στην υγρή. Ως αποτέλεσμα της διαφοράς ηλεκτροχημικών δυναμικών, η μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας στερεού/υγρού διαταράσσει την αρχική ηλεκτρική ουδετερότητα τόσο του ημιαγωγού όσο και του διαλύματος. Έτσι η μεταφορά φορτίου δημιουργεί μια περίσσεια θετικού φορτίου από την πλευρά του ημιαγωγού και μια περίσσεια αρνητικού φορτίου από την πλευρά του διαλύματος (σχήμα 3.9β). Επί της ουσίας έχουμε την φόρτιση ενός πυκνωτή κατά τη διαδικασία αυτή του οποίου τα συστατικά στοιχεία είναι από τη μια τα ιόντα του διαλύματος και τα θετικά φορτία στο στερεό. Η φόρτιση αυτή θα συνεχιστεί έως ότου εξουδετερωθεί η αρχική διαφορά στα ηλεκτροχημικά δυναμικά. Κατά την ισορροπία τα ηλεκτροχημικά δυναμικά θα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ημιαγωγού θα μετακινηθεί προς θετικότερες τιμές, ενώ θεωρητικά τουλάχιστον το ηλεκτροχημικό δυναμικό του διαλύματος θα μετακινηθεί προς αρνητικότερες τιμές. Στην πράξη όμως το ηλεκτροχημικό δυναμικό του διαλύματος, λόγω της περίσσειας ιονιζόμενων ειδών στο διάλυμα μετατοπίζεται αμελητέα. Συμπερασματικά κατά την διαδικασία ισορρόπησης φορτία μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στον ηλεκτρολύτη και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού μετατοπίζεται έως ότου φθάσει στο ίδιο επίπεδο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του διαλύματος ( $E_{(A/A^-)}$ ). Αφού έχει αποκατασταθεί η ισορροπία δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά φορτίου διαμέσου του ορίου της διεπιφάνειας ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη.

Σε αντίθεση με την υγρή φάση όπου τα ιονιζόμενα είδη και τα φορτία είναι σε περίσσεια, στον ημιαγωγό είναι πεπερασμένα. Έτσι εάν απαιτείται ένας δεδομένος



**Σχήμα 3. 9** Διαδικασία εξισορρόπησης της μεταφοράς φορτίου στην διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη: a) αρχική κατάσταση, b) ισορροπία, c) όπως το a) αλλά το οξειδοαναγωγικό δυναμικό  $E(B/B^+)$  είναι θετικότερο d) όπως το b) αλλά η φορτισμένη περιοχή εκτείνεται βαθύτερα στον ημιαγωγό

αριθμός φορτίου ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία, τα φορτία αυτά θα προέλθουν από τα στρώματα του ημιαγωγού που είναι κοντύτερα στη διεπιφάνεια. Αν όμως το φορτίο που απαιτείται είναι μεγαλύτερο (σχήμα 9c) τότε οι έξτρα φορείς φορτίου που απαιτούνται θα προέλθουν από βαθύτερα στρώματα του ημιαγωγού (σχήμα 9d). Όπως φαίνεται στο σχήμα 9c,d ο ημιαγωγός αναγκάζεται να εκκενώσει από ηλεκτρόνια βαθύτερα στρώματα αυτού  $w_2 > w_1$ . Η ποσότητα  $w$  καλείται το πλάτος εκκένωσης (depletion width) ενώ η απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια περιοχή καλείται στοιβάδα ή περιοχή εκκένωσης (depletion region). Στη βιβλιογραφία συχνά η περιοχή εκκένωσης αναφέρεται και ως περιοχή διαχωρισμού φορτίου (space charge region).

### 3.9.2 Ηλεκτρικό πεδίο και ηλεκτρικό δυναμικό

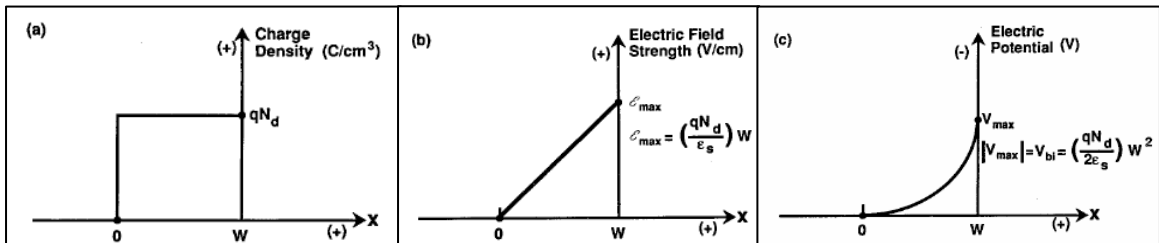
Αναμφισβήτητα, είναι σημαντικό, να γίνει κατανοητός ο τρόπος που διαμορφώνεται το ηλεκτρικό πεδίο και το ηλεκτρικό δυναμικό κατά την διαδικασία ισορροπίας. Για το σκοπό αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε ένα στοιχειώδες αρνητικό φορτίο που βρίσκεται στην κυρίως μάζα (bulk) του ημιαγωγού, μακριά από την διεπιφάνεια. Σε κάποιο σημείο στην κυρίως μάζα, οι δυνάμεις που ασκούνται στο φορτίο από τα αρνητικά φορτία στην υγρή φάση και τα θετικά φορτία εντός του ημιαγωγού, βρίσκονται σε ισορροπία. Η περιοχή αυτή ονομάζεται ημι-ουδέτερη (quasi-neutral region). Καθώς μετακινούμε το φορτίο προς την διεπιφάνεια η απωθητική δύναμη που δέχεται από εκεί υπερισχύει. Έτσι σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτροστατικής η ένταση του πεδίου θα μεταβάλλεται ως εξής :

$$\mathbf{E}(x) = \left( \frac{qN_d}{\epsilon_s} \right) x, (0 \leq x \leq w) \quad (3.33)$$

,όπου  $\mathbf{E}(x)$  η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου σε μια θέση  $x$  στο στερεό,  $\epsilon_s$  η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού,  $N_d$  η πυκνότητα του ενισχυτή ή των φορέων φορτίου πλειονότητας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10 το μηδέν τοποθετείται στην ημι-ουδέτερη περιοχή και το πεδίο αποκτά τη μέγιστη τιμή στην διεπιφάνεια. Με ολοκλήρωση της σχέσης 3.33 προκύπτει η κατανομή του δυναμικού μέσα στον ημιαγωγό :

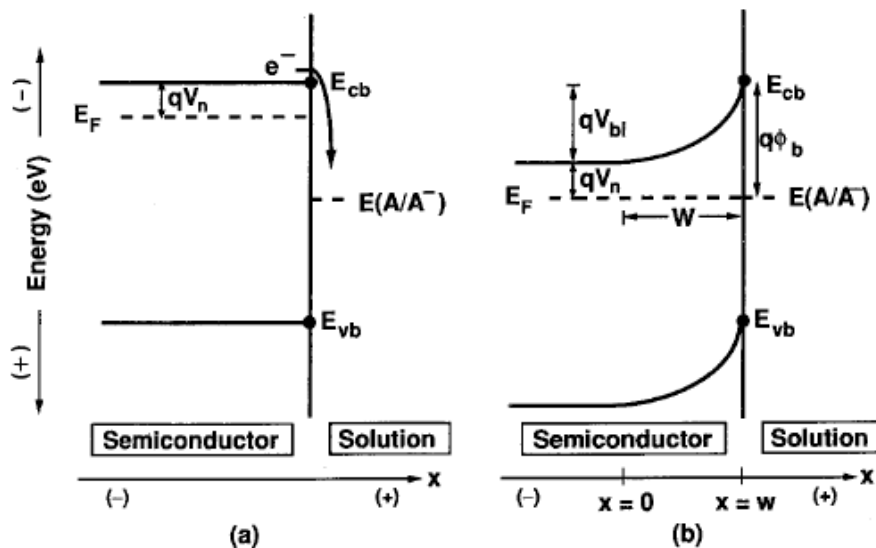
$$V(x) = - \left( \frac{qN_d}{2\epsilon_s} \right) x^2, (0 \leq x \leq w) \quad (3.34)$$

Έτσι, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.10 το δυναμικό ενός ηλεκτρονίου είναι πιο αρνητικό (πιο κοντά στη στάθμη του κενού) στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη απ’ ότι στην κυρίως μάζα.



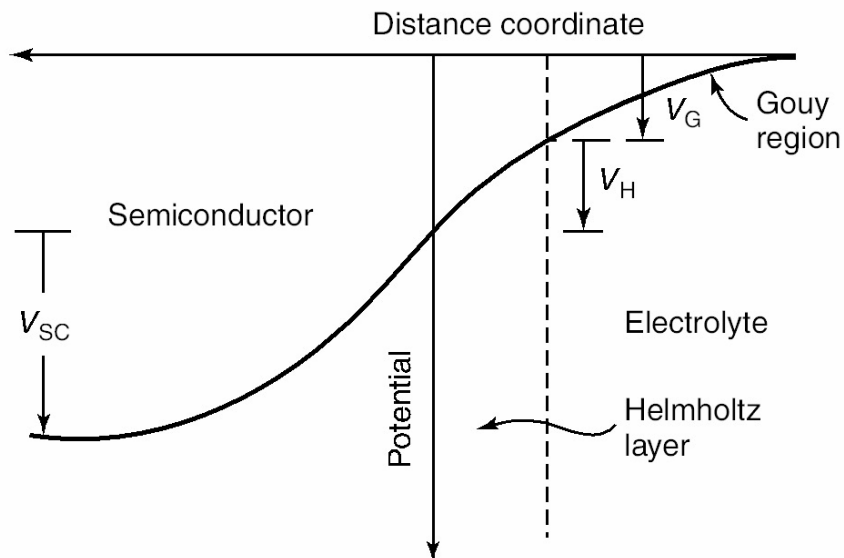
Σχήμα 3. 10 Η εξάρτηση της πυκνότητας φορτίου (a) ,της ισχύος πεδίου (b) και του δυναμικού (c) από την απόσταση από την διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη

Στο σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η μεταβολή του δυναμικού στον ημιαγωγό πριν και μετά από την επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Τα διαγράμματα αυτά ονομάζονται διαγράμματα κάμψης των ζωνών (band bending diagrams). Το δυναμικό τόσο της ζώνης σθένους όσο και της ζώνης αγωγιμότητας κάμπτεται αλλά η μεταξύ τους διαφορά δυναμικού παραμένει σταθερή.



Σχήμα 3. 11 Ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας ενός ημιαγωγού τύπου n και του ηλεκτρολύτη, πριν (a) και μετά (b) την μεταξύ τους επαφή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αλλά και με τις προηγούμενες παραγράφους το δυναμικό κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη διαμορφώνεται όπως φαίνεται στο σχήμα 3.12.



**Σχήμα 3. 12** Η κατανομή του δυναμικού στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη

Η συνολική διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας δίνεται από τον τύπο :

$$V_t = V_{SC} + V_H + V_G \quad (3.35)$$

,όπου οι δείκτες αναφέρονται στη πτώση του δυναμικού στον ημιαγωγό (SC), στη περιοχή του επιπέδου Helmholtz (H) και στην περιοχή Gouy (G) αντίστοιχα. Το  $V_t$  είναι και η διαφορά δυναμικού που θα μετρηθεί μεταξύ μιας ωμικής επαφής στο πίσω μέρος του ημιαγωγού και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε την ύπαρξη κάποιων παραγόντων που διαφοροποιούν την συμπεριφορά του δυναμικού από την προβλεπόμενη από την θεωρία :

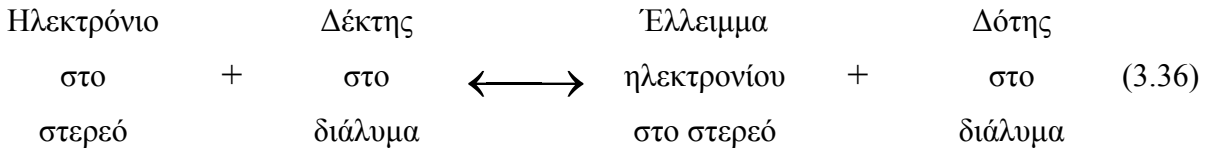
α) Η ύπαρξη επιφανειακών ειδών είναι δυνατόν να προκαλέσει σε μικρό ή μεγάλο βαθμό ένα φαινόμενο που στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi (Fermi level pinning). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ενώ μεταβάλλεται το ηλεκτροχημικό δυναμικό του διαλύματος να μην μεταβάλλεται αντίστοιχα το μετρούμενο δυναμικό. Θεωρητικά η γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσει του ηλεκτροχημικού δυναμικού του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του διαλύματος πρέπει να είναι ευθεία με κλίση 1. Στη περίπτωση που η κλίση διαφέρει αυτό οφείλεται στο φαινόμενο του

«καρφώματος» του επιπέδου Fermi, ενώ αν είναι ίση με μηδέν μιλάμε για ολοκληρωτικό «κάρφωμα».

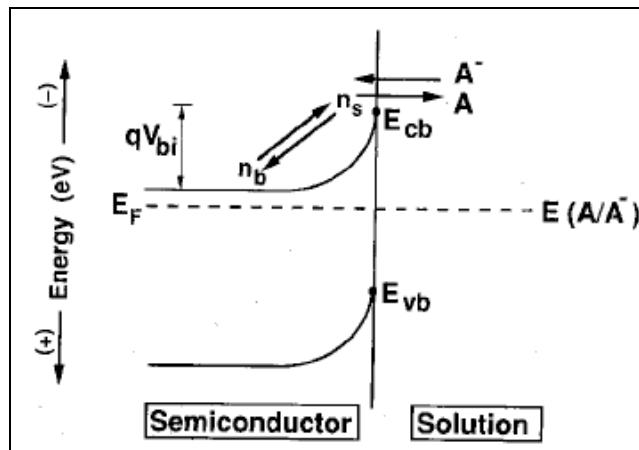
β) Οι διαστάσεις του ημιαγωγού είναι μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει το μετρούμενο δυναμικό. Όταν οι διαστάσεις του σωματιδίου του ημιαγωγού γίνονται συγκρίσιμες με αυτές του  $w$ , τότε είναι πιθανόν να έχουμε διαφοροποίηση απ' όσα προβλέπει η θεωρία.

### 3.10 Μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολύτη

Κατά την ισορροπία η διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου σε ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού μπορεί να περιγραφεί με την χημική ισορροπία :



Έτσι στην ισορροπία οι ρυθμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων από το διάλυμα προς τον ημιαγωγό και αντίστροφα θα πρέπει να είναι ίσοι, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.13.



Σχήμα 3. 13 Ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη κατά την ισορροπία.

Σε ένα διάλυμα που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $A/A^-$ , ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο διάλυμα θα είναι ίσος με  $k_{et}n_s[A]_s$ , όπου  $k_{et}$  η σταθερά του ρυθμού,  $n_s$  η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού,  $[A]_s$  η συγκέντρωση των δεκτών ηλεκτρονίων στο διάλυμα. Ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από το διάλυμα στον ημιαγωγό θα είναι ίσος με  $k_{et}^{-1}[A^-]$ . Κατά την ισορροπία οι δύο ρυθμοί θα πρέπει να είναι ίσοι, ενώ ο συνολικός ρυθμός θα δίνεται από την διαφορά τους, οπότε καταλήγουμε στη σχέση :

$$- dn/dt = k_{et} [A]_s (n_s - n_{s0}) \quad (3.37)$$

,όπου με  $n_{s0}$  συμβολίζεται η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια κατά την ισορροπία. Από τη σχέση αυτή μπορούμε να εξάγουμε τη σχέση για το ρεύμα :

$$I = - C (n_s - n_{s0}) = - C n_{s0} (n_s/n_{s0} - 1) \quad (3.38)$$

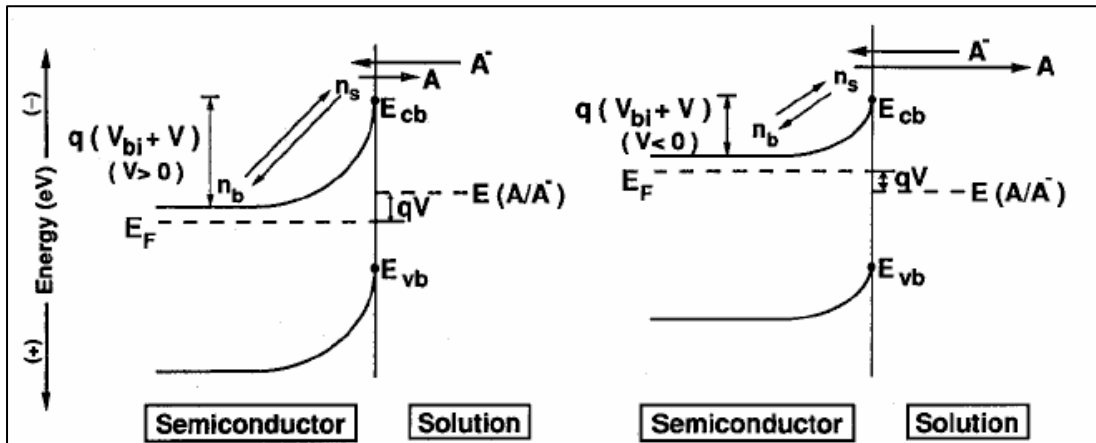
,όπου  $C$  είναι  $qEk_{et}[A]_s$  με  $E$  την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όταν όμως επιβάλλουμε ένα δυναμικό στον ημιαγωγό η σχέση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων μεταξύ επιφάνειας και κυρίως μάζας είναι :

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{q(V + V_{sc})}{kT}\right) \quad (3.39)$$

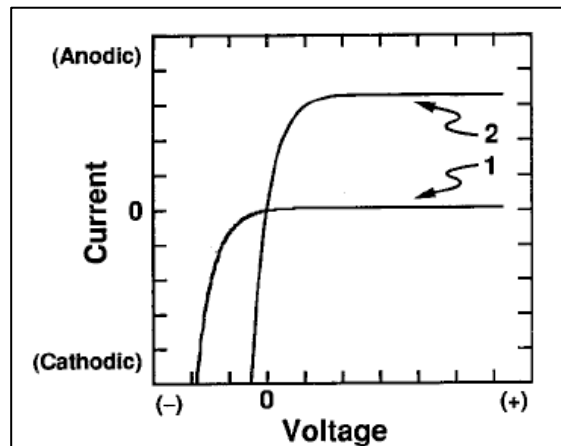
,όπου  $n_b$  είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη κυρίως μάζα και  $V$  το επιβαλλόμενο δυναμικό. Χρησιμοποιώντας την τελευταία σχέση για να βγάλουμε το λόγο  $n_s/n_{s0}$  και με αντικατάσταση στην 3.38 προκύπτει η σχέση που συνδέει το ρεύμα με το δυναμικό σε έναν ημιαγωγό σε σκοτάδι :

$$I = - C n_{s0} \left[ \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.40)$$

,όπου το  $Cn_{s0}$  είναι ίσο με το ρεύμα ανταλλαγής  $I_0$ . Η εξίσωση 3.40 (και άλλες παρόμοιες) καλούνται και εξισώσεις διόδου (diode equations). Στο σχήμα 3.14 παρουσιάζεται η επίδραση της επιβολής θετικού και αρνητικού δυναμικού στο ενεργειακό διάγραμμα και στο σχήμα 3.15 ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα έντασης – τάσης για δύο διαφορετικές τιμές  $I_0$ .



**Σχήμα 3. 14** Ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη κατά την επιβολή θετικού (αριστερά) και αρνητικού (δεξιά) δυναμικού.

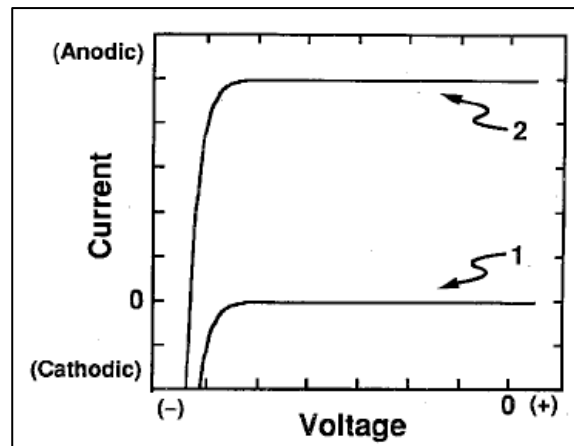


**Σχήμα 3. 15** Χαρακτηριστικό διάγραμμα έντασης – τάσης για την εξίσωση διόδου 3.40. Στην καμπύλη 1 το  $I_0$  είναι μικρότερο από την καμπύλη 2.

Κατά την ακτινοβόληση του ημιαγωγού δημιουργούνται τα φωτοπαραγόμενα φορτία. Θεωρητικά η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά την ακτινοβόληση. Αντίθετα η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας αλλάζει σημαντικά και αυτή η αλλαγή αντικατοπτρίζεται και στο ρεύμα κατά την ακτινοβόληση. Θεωρώντας ότι ο ημιαγωγός βρίσκεται σε συνθήκες εκκένωσης, οπότε έχουμε πλήρη διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ειδών το ρεύμα θα δίνεται από :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.41)$$

,όπου το ρεύμα των φορέων μειονότητας  $I_{ph}$  ισούται με την φωτονική ροή πολλαπλασιασμένη με το φορτίο του ηλεκτρονίου. Το διαφορετικό πρόσημο οφείλεται στο διαφορετικό φορτίο των φορέων πλειονότητας και μειονότητας. Έτσι το διάγραμμα τάσης – έντασης θα έχει την μορφή της καμπύλης διόδου του σχήματος 3.15 μετατοπισμένο κατά  $I_{ph}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.16.



**Σχήμα 3. 16** Χαρακτηριστικό διάγραμμα έντασης – τάσης για την εξίσωση διόδου 3.40 για έναν ημιαγωγό σε σκοτάδι (1) και υπό ακτινοβόληση (2).

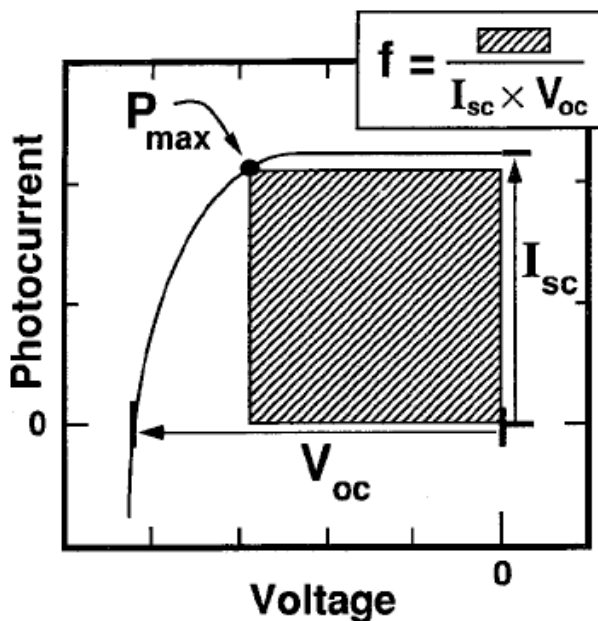
Μια σημαντική παράμετρος για τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα είναι η τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (open circuit potential, OCP). Στην εξίσωση 3.41 στις περισσότερες περιπτώσεις ισχύει ότι  $I_{ph} \gg I_0$ , οπότε το «1» μπορεί να αμεληθεί. Θέτοντας  $I=0$ , ορίζουμε το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ως εξής :

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0}\right) \quad (3.42)$$

Αντίστοιχα αν στην 3.41 θέσουμε το δυναμικό ίσο με μηδέν το ρεύμα που προκύπτει λέγεται ρεύμα στο βραχυκύκλωμα  $I_{SC}$  (short circuit current). Οι ποσότητες αυτές χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων στην μέτρηση της απόδοσης ενός φωτοηλεκτροχημικού συστήματος. Έτσι η μέγιστη απόδοση για μετατροπή ενέργειας εκφράζεται ως :

$$\text{απόδοση \%} = \frac{(IV)_{\max}}{P_{in}} \times 100 \quad (3.43)$$

,όπου  $(IV)_{\max}$  είναι το μέγιστο του γινομένου έντασης – τάσης και  $P_{in}$  είναι η ισχύς της προσπίπτουσας στον ημιαγωγό ακτινοβολίας. Ακόμα ο λόγος του  $(IV)_{\max}$  προς το γινόμενο  $I_{SC} V_{OC}$  καλείται fill factor και συνήθως έχει τιμές 0,7-0,8 , αν και απώλειες σε πτώσεις τάσης κλπ μπορεί να μειώσουν την τιμή αυτή (σχήμα3.17).



Σχήμα 3. 17 Οι χαρακτηριστικές ποσότητες ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού

### 3.11 Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Μπεμπέλης, Ηλεκτροχημεία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
- [2] M.X. Tan, P.E. Laibnis et al., Progress in Inorganic Chemistry, 41, (1994), 21
- [3] J. Bockris, A. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, Modern electrochemistry, Fundamentals of electroics
- [4] S.M. Sze, The physics of semiconductor Devices, Wiley , NY (1981)
- [5] K.K. Thornber, J. Appl. Phys., 51, 2127, (1980)



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **Πειραματικό Μέρος**

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη και μελέτη φωτοευαίσθητων ηλεκτροδίων για την φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του ύδατος ή/και από την αναμόρφωση οργανικών ενώσεων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) με χρήση ηλεκτροδίων ημιαγωγού (διοξειδίου του τιτανίου). Η ακτινοβολήση των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με λαμπτήρα υπεριώδους χαμηλής ισχύος.

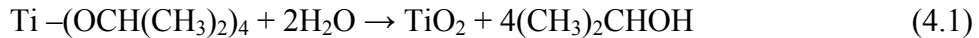
Στο Κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της μεθόδου παρασκευής και των τεχνικών χαρακτηρισμού των ηλεκτροδίων. Περιγράφεται, ακόμη, η πειραματική διάταξη και ο φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που σχεδιάστηκαν, κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων.

#### **4.1 Μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων διοξειδίου του Τιτανίου**

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των ηλεκτροδίων διοξειδίου του τιτανίου ήταν ή επίστρωση σε αγωγίμα γυαλιά με εμβαπτισμό σε διάλυμα υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel) [1,2].

Τα γυαλιά που χρησιμοποιήθηκαν έχουν επιφανειακή επίστρωση οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO coated glass , Aldrich) που τα καθιστά αγωγίμα από την πλευρά της επίστρωσης. Η αντίσταση τους κυμαίνεται στο 8-12 Ω/sq. Οι διαστάσεις τους είναι 7,5x2,5cm.

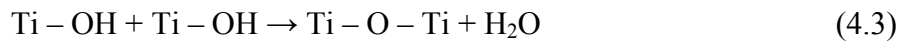
Η μέθοδος παρασκευής οξειδίων από διάλυμα κολλοειδούς σε πήκτωμα (sol-gel) χρησιμοποιείται πολύ συχνά από τα εργαστήρια ανά τον κόσμο. Στηρίζεται στον ανόργανο πολυμερισμό του τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου, που είναι η πρόδρομη ένωση. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη διεργασία αυτή είναι:



Η επαφή του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με το νερό, όμως, οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του και άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), σύμφωνα με την αντίδραση (αναφέρεται μόνο η μια ομάδα του ισοπροποξειδίου):



Το παραγόμενο υδροξείδιο του τιτανίου πολυμερίζεται, με βάση την αντίδραση:

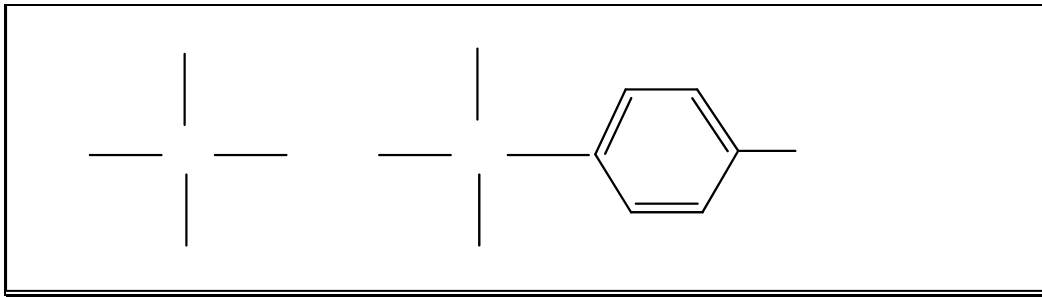


Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μεγάλου μεγέθους σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με ανομοιόμορφη δομή. Οπότε έχουν βρεθεί διάφοροι τρόποι ώστε να ελέγχεται τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης όσο και η ποιότητα του σχηματιζόμενου οξειδίου.

Από μελέτες που έχουν γίνει έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι το ισοπροποξειδίου του τιτανίου είναι λιγότερο δραστικό σε σχέση με άλλα αλκοξείδια στην προσβολή από το νερό [2]. Συνεπώς η πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό διοξειδίου του τιτανίου που αποτελεί μέρος της συνταγής που χρησιμοποιήθηκε είναι το τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου.

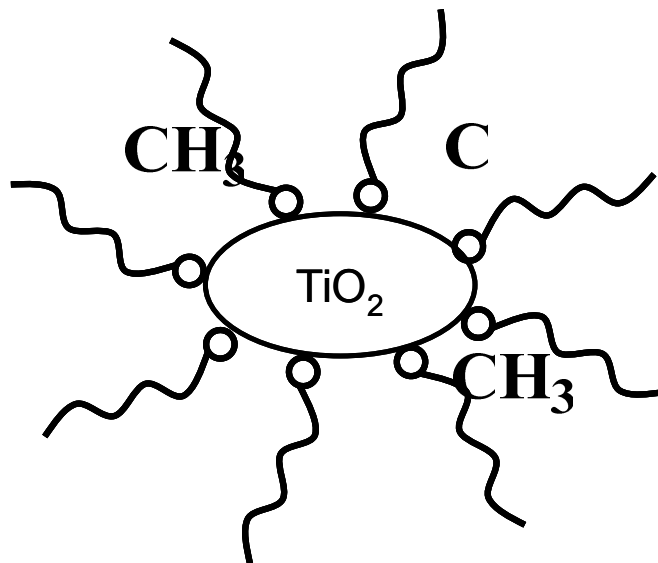
Η χρήση οργανικών οξέων, αντί για νερό, έχει παρατηρηθεί ότι συμβάλλει στον έλεγχο της υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου [3]. Η παρουσία του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  ή  $\text{AcOH}$ ), που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διδακτορική διατριβή, μειώνει την πιθανότητα σχηματισμού ιζήματος αλλά αυξάνει και το χρόνο μετατροπής του διαλύματος σε πήκτωμα. Ως διαλύτης αντί για το νερό χρησιμοποιείται η αιθυλική αλκοόλη.

Τέλος στο διάλυμα προστέθηκε και ένα τασιενεργό μόριο το Triton X-100, του οποίου η συντακτική δομή είναι αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1. Τα μόρια αυτού του είδους έχουν την ιδιαιτερότητα ότι είναι ταυτόχρονα και υδρόφιλα αλλά και υδρόφοβα. Η αλειφατική αλυσίδα (αριστερό μέρος) αποτελεί το υδρόφοβο τμήμα ενώ το δεξιό τμήμα έχει υδρόφιλες ιδιότητες.



Σχήμα 4. 1 Συντακτικός τύπος του μορίου του Triton X-100

Κατά την παρασκευή της τιτάνιας η δράση του Triton X-100 συνίσταται στο ότι περικυκλώνει τα σωματίδια της τιτάνιας με τον τρόπο που φαίνεται στο σχήμα 4.2. Αυτή η δράση έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της ανάπτυξης των σωματιδίων και το τελικό προϊόν να αποτελείται από νανοδομημένα σωματίδια.



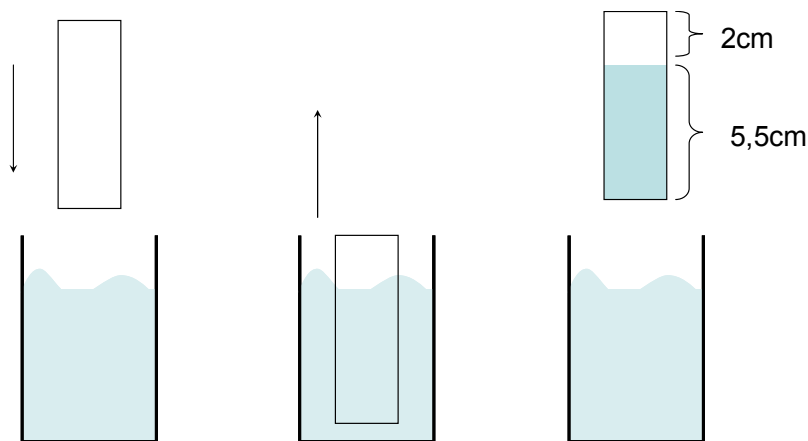
Σχήμα 4. 2 Η δράση του Triton X-100

Η συνταγή που χρησιμοποιήθηκε έχει ως εξής :

Μέσα σε 38 ml άνυδρης αιθανόλης διαλύονται 7 gr του μορίου Triton X-100 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως το Triton. Στη συνέχεια προστίθενται 6.8 ml οξικού οξέος και 3.6 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Το διάλυμα αυτό είναι έτοιμο προς χρήση περίπου 30 λεπτά μετά την παρασκευή του, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια τόσο της παρασκευής όσο και της χρήσης του είναι σημαντικό να βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση και προστατευμένο από την ατμόσφαιρα.

Η προετοιμασία των υάλινων δοκιμίων περιλαμβάνει πλύση με αιθανόλη και νερό και κατόπιν ένα κύκλο θέρμανσης όμοιο με αυτόν που θα περιγραφεί για τα υμένια. Η προετοιμασία αυτή έχει σκοπό τον καθαρισμό του γυαλιού από τις όποιες ακαθαρσίες βρίσκονται στην επιφάνειά του και την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Ενώ κατόπιν της θέρμανσης το υάλινο δοκίμιο ζυγίζεται ώστε με την ολοκλήρωση της διεργασίας να είναι δυνατό να υπολογιστεί η ακριβής ποσότητα του εναποτιθεμένου ημιαγωγού. Είναι σημαντικό η ζύγιση να γίνεται μετά τον κύκλο θέρμανσης καθώς παρατηρήσαμε ότι τα υάλινα δοκίμια χάνουν βάρος στο πρώτο κύκλο θέρμανσης.

Η εναπόθεση των υμενίων έγινε με την μέθοδο εμβαπτισμού – επίστρωσης (dip coating) όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3. Μετά από κάθε εμβαπτισμό το διάλυμα απομακρύνονταν προσεκτικά από την μη αγωγίμη πλευρά με χαρτί το οποίο είχε νοτισθεί με διάλυμα νερού – αιθανόλης.



Σχήμα 4. 3 Η διαδικασία εναπόθεσης υμενίου διαλύματος στο ΙΤΟ.

Κατόπιν τα υάλινα δικάμια τοποθετούνται στον εργαστηριακό φούρνο και θερμαίνονται στους 550°C με ρυθμό 15°C/min και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 15 λεπτά. Έπειτα το υάλινο δικάμιο μπορεί να ζυγιστεί και ο κύκλος να επαναληφθεί μέχρι το επιθυμητό βάρος ημιαγωγού. Η γεωμετρική επιφάνεια από κάθε υάλινο δοκίμιο είναι  $2,5 \times 5,5 = 13,75 \text{cm}^2$ .

## 4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των καταλυτών συσχετίζονται άμεσα με τη συμπεριφορά που επιδεικνύουν στις ετερογενείς διεργασίες. Στις παρακάτω ενότητες περιγράφονται οι βασικές θεωρητικές αρχές των τεχνικών χαρακτηρισμού, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

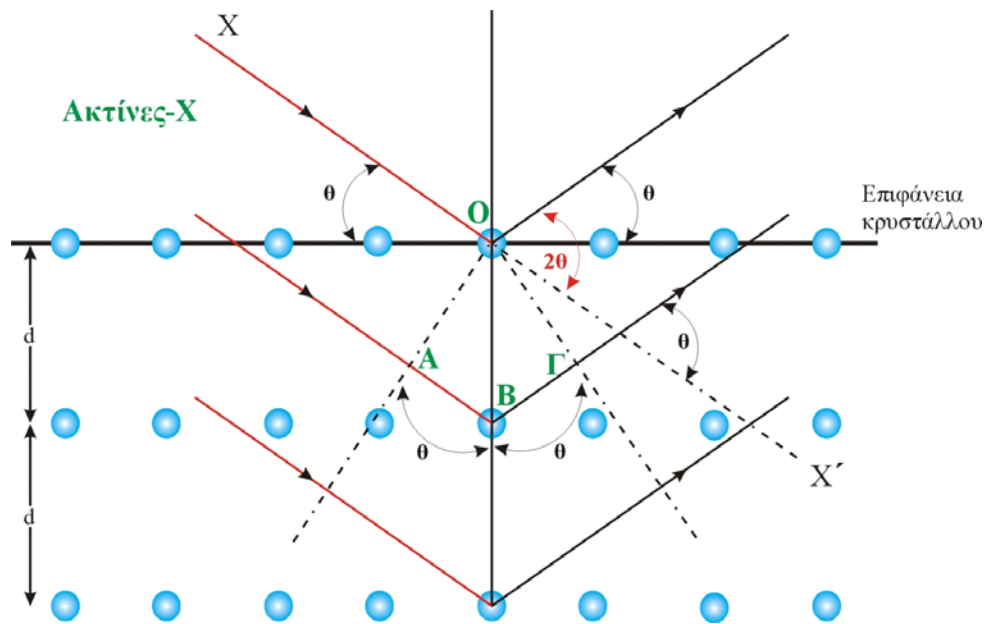
### 4.2.1 Περίθλαση Ακτίνων – X (X-Ray Diffraction, XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν στα τέλη του 19ου αιώνα από τον Röntgen, ενώ η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων – X από σκόνη (x-ray powder diffraction, XRD) αναπτύχθηκε το 1913. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος της τάξης των Ångström και έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εισχωρούν σε στερεά, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για τον προσδιορισμό της εσωτερικής τους δομής. Οι εφαρμογές της τεχνικής XRD εκτείνονται από τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων (ποιοτικό και ποσοτικό) της κύριας μάζας των υλικών (bulk phases), στον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων, έως στην παρακολούθηση και τον έλεγχο της κινητικής των μετατροπών των κρυσταλλικών φάσεων στην κύρια μάζα. Ένα βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί και *in situ* [4]. Τέλος, με την διερεύνηση των κορυφών περίθλασης και την κατανομή των ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με την διασπορά μιας φάσης [5].

Γενικά, τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες – X. Με τον όρο περίθλαση εννοούμε την ελαστική σκέδαση των φωτονίων των ακτίνων – X από τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Οι γωνίες περίθλασης είναι διαφορετικές για κάθε

ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων ενός κρυστάλλου, με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλική ένωση ή στοιχείο να δίνει, κατά την ακτινοβόλησή του με ακτίνες - X, το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων - X (diffraction pattern). Το συγκεκριμένο διάγραμμα περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν μόνο στις κρυσταλλικές ενώσεις του στερεού. Όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι μιας ουσίας τόσο πιο οξείες είναι και οι αντίστοιχες κορυφές, που θα εμφανιστούν στο διάγραμμα περίθλασης.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι, τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά πλέγματα, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Συνεπώς, όταν μια δέσμη ακτίνων - X προσπέσει σε ένα υλικό σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται σε διάφορα επίπεδα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 4. 4 Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο [6]

Συγκεκριμένα, στο σχήμα 4.4. βλέπουμε πως, η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο κ.ο.κ. Οι μονοχρωματικές ακτίνες - X που μετά την περίθλαση τους θα βρεθούν στην ίδια φάση θα συμβάλλουν με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασής τους. Αντίθετα, ακτίνες - X που μετά την περίθλασή τους συμβάλλουν αλλά βρίσκονται σε διαφορετική φάση προκαλούν μείωση της έντασής τους

[7]. Για να υπάρξει συμβολή ακτίνων – X στην ίδια φάση θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω σχέση (3.7) την οποία πρότεινε ο W. Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.4)$$

όπου:

n: μικρός ακέραιος αριθμός (πολύ συχνά, ίσος με την μονάδα).

$\lambda$ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X.

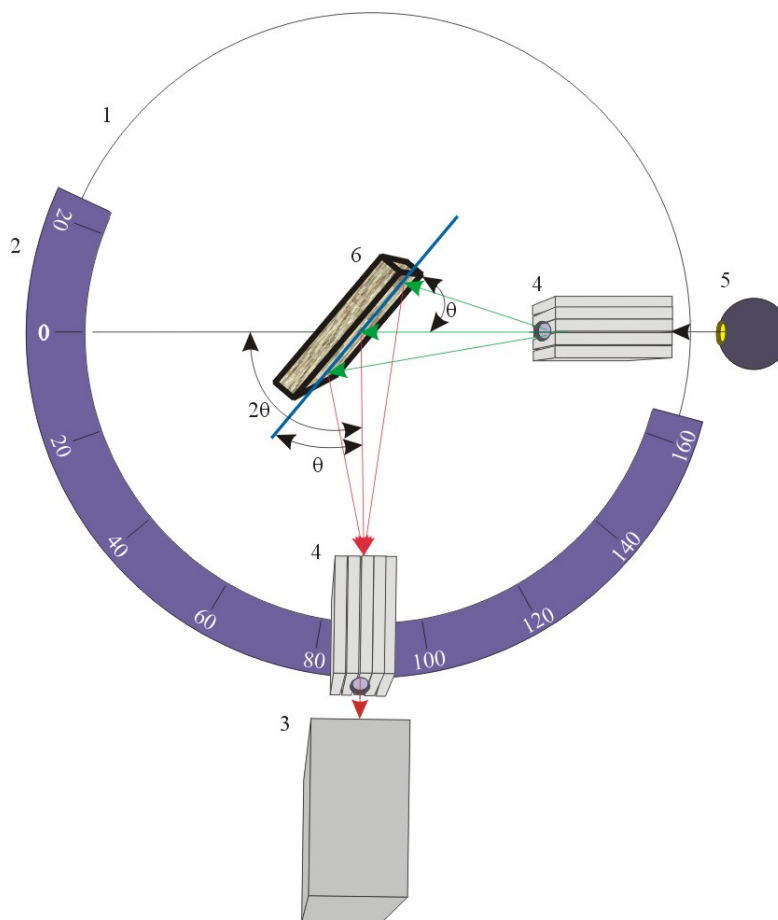
d: η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

$\theta$ : η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων X και της κάθετου στο επίπεδο του πλέγματος στην οποία θα συμβεί συμβολή των περιθλώμενων, από το υλικό, ακτίνων X. Η γωνία αυτή λαμβάνει καθορισμένες τιμές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του εξεταζόμενου υλικού.

Συνοπτικά, η σχέση του Bragg (4.4) μας δείχνει τις γωνίες  $\theta$ , στις οποίες θα συμβάλλουν και θα βρίσκονται στην ίδια φάση ακτίνες – X μήκους κύματος  $\lambda$  που έχουν υποστεί περίθλαση σε άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος, στο οποίο τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα έχουν μεταξύ τους απόσταση d [7].

Η εφαρμογή της τεχνικής X.R.D. πραγματοποιείται από πλήρως αυτοματοποιημένα περιθλασίμετρα, τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα πολύ καλής ανάλυσης ενός δείγματος σε σύντομο χρονικό διάστημα (π.χ. μισή ώρα). Στο παρακάτω σχήμα 4.5. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων-X, για δείγματα σε μορφή σκόνης.

Η συσκευή που παριστάνεται στο Σχήμα 4.5 είναι εφοδιασμένη με μια πηγή ακτίνων X, οι οποίες αφού περάσουν από κατάλληλο φίλτρο, προσπίπτουν ως μονοχρωματική δέσμη στο δείγμα. Ένας κινητός ανιχνευτής σαρώνει μια περιοχή γωνιών και μετρά την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$  η οποία σχηματίζεται από την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη. Η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας έναντι της γωνίας  $2\theta$  αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Με αυτό και την εξίσωση Bragg υπολογίζονται οι αποστάσεις d των επιπέδων του πλέγματος, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική φάση.



**Σχήμα 4.5** Διαγραμματική αναπαράσταση τυπικού περιθλασιμέτρου ακτίνων-X. 1) Κύκλος περιθλασιμέτρου, 2) Κλίμακα γωνιακής θέσης ανιχνευτή, 3) Ανιχνευτής, 4) Ευθυγραμμιστές, 5) Πηγή ακτίνων-X, 6) Δείγμα. Πηγή [8, 9].

Η American Society for Testing Materials (ASTM) έχει συγκεντρώσει δεδομένα διαγραμμάτων περίθλασης των περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Σε αντίθεση με τον ποιοτικό προσδιορισμό, ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα με την τεχνική XRD, αν και εφικτός, δεν είναι ούτε εύκολος ούτε άμεσος. Το πλάτος των κορυφών περίθλασης δίνει πληροφορίες για τις διαστάσεις των επιπέδων που ανακλούν τις ακτίνες. Οι κορυφές περίθλασης που λαμβάνονται από ένα τέλειο κρύσταλλο είναι πολύ στενές. Στην περίπτωση κρυσταλλιτών μεγέθους κάτω των 100 nm οι κορυφές διαπλατώνονται [8].

Επίσης, υπάρχει μία σχέση η οποία μας βοηθάει να υπολογίσουμε το μέγεθος των σωματιδίων μιας κρυσταλλικής στηριγμένης φάσης, σε ένα στερεό καταλύτη. Βασική προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η κρυσταλλική στηριγμένη φάση να έχει

κρυσταλλίτες μεγαλύτερους από 40Å και να αποτελεί τουλάχιστον το 5% της συνολικής μάζας του καταλύτη. Η σχέση αυτή παριστάνεται με την εξίσωση Scherrer :

$$\langle L \rangle = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

όπου:

$\langle L \rangle$ : το μέτρο της διάστασης του σωματιδίου, σε κάθετη διεύθυνση ως προς το επίπεδο ανάκλασης.

$\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων – X

$\beta$ : το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της

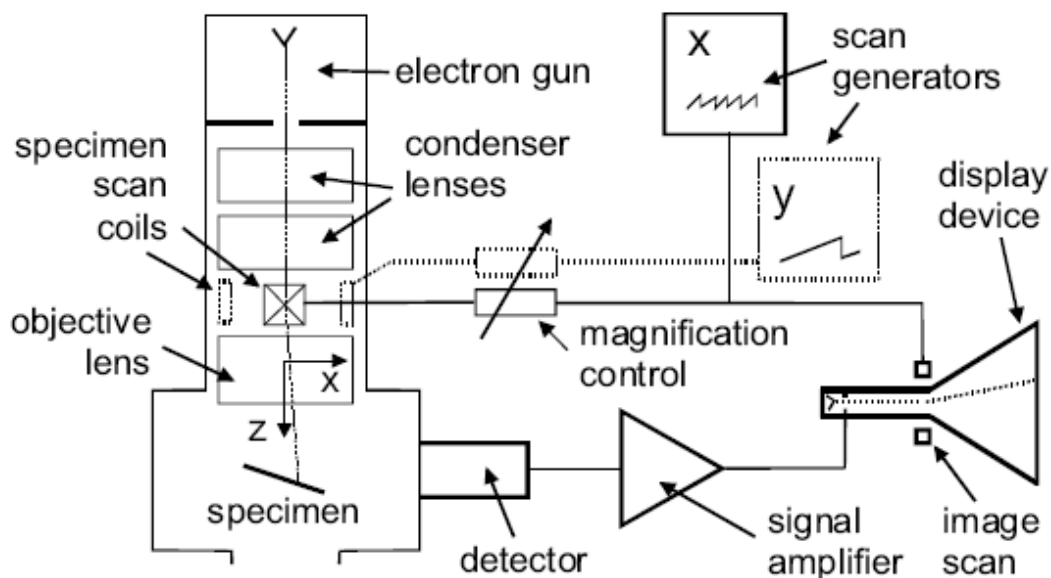
$\theta$ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων – X και της καθέτου στο επίπεδο ανάκλασης

K: σταθερά (συνήθως ίση με 1)

Η εξίσωση Scherrer (4.5) συνδέει το πλάτος  $\beta$ , στο μέσο του ύψους μιας κορυφής (Full Width at Half Maximum, FWHM) του διαγράμματος περίθλασης μιας ουσίας, με το μέγεθος (μέση διάμετρο)  $\langle L \rangle$  των κρυσταλλιτών της. Σημειώνεται πως, η διαπλάτυνση των γραμμών των ακτίνων X παρέχει μια γρήγορη αλλά όχι πάντα αξιόπιστη εκτίμηση για το μέγεθος των σωματιδίων [8,9].

#### 4.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

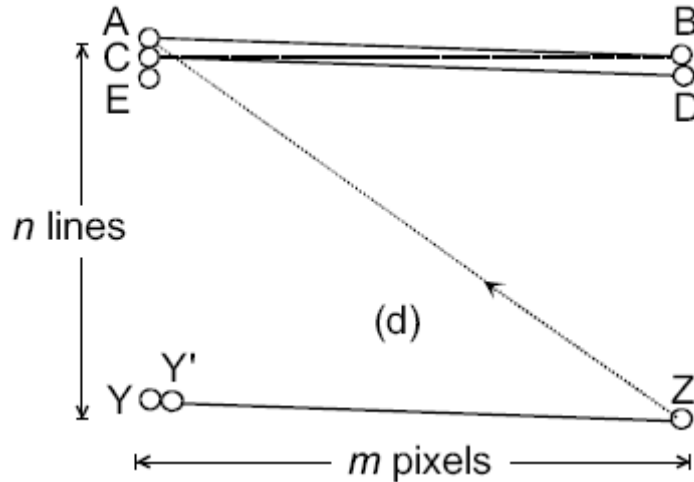
Τυπικό διάγραμμα αναπαράστασης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM, φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Η πηγή ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι συνήθως νήμα βολφραμίου. Πάνω από το δείγμα βρίσκονται τυπικά δύο ή τρεις συμμετρικοί ως προς άξονα μαγνητικοί φακοί. Η προσπίπτουσα στο δείγμα ακτίνα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη: η τυπική διάμετρος είναι στα 10nm ενώ ακόμη και διάμετρος 1nm είναι εφικτή εάν χρησιμοποιείται πηγή εκπομπής πεδίου. Ο τελικός αυτός φακός ονομάζεται



Σχήμα 4. 6 Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

το αντικειμενικός φακός και η απόδοσή του καθορίζει την ανάλυση του οργάνου. Η προσπίπτουσα ακτίνα ηλεκτρονίων σαρώνει οριζόντια κατά μήκος του δείγματος σε δύο κάθετες μεταξύ τους (x και y) διευθύνσεις. Η σάρωση στη x διεύθυνση είναι σχετικά ταχεία και προκαλείται από δύο πηνία που διαρρέονται από ρεύμα και είναι συνδεδεμένα σε σειρά. Είναι τοποθετημένα αριστερά και δεξιά του οπτικού άξονα ακριβώς πάνω από τον αντικειμενικό φακό. Τα πηνία δημιουργούν μαγνητικό πεδίο στη y διεύθυνση και ασκούν δύναμη σε ηλεκτρόνιο (που κινείται στη z διεύθυνση) εκτρέποντάς το στη x διεύθυνση, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6. Η σάρωση στη y διεύθυνση γίνεται πιο αργά και ολόκληρη η διαδικασία αναγκάζει την ακτίνα να καλύψει σειριακά μια ορθογώνια περιοχή στο δείγμα.

Κατά τη διάρκεια της x απόκλισης, το ηλεκτρόνιο κινείται σε ευθεία γραμμή από το A στο B, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7, σχηματίζοντας μία μονή γραμμή σάρωσης. Αφού φτάσει στο B η ακτίνα ηλεκτρονίων εκτρέπεται πίσω κατά μήκος της x διεύθυνσης το συντομότερο δυνατόν. Επιδή η σάρωση στη y διεύθυνση έχει αυξάνει την απόδοσή της κατά τη διάρκεια της γραμμής σάρωσης AB, η ακτίνα ηλεκτρονίων επιστρέφει, όχι στο σημείο A, αλλά στο σημείο C, μετατοπισμένη στη y διεύθυνση.



**Σχήμα 4. 7** AB και YZ είναι η πρώτη και η τελευταία γραμμή σάρωσης της εικόνας ενώ Y και Y' αντιπροσωπεύουν γειτονικά pixel

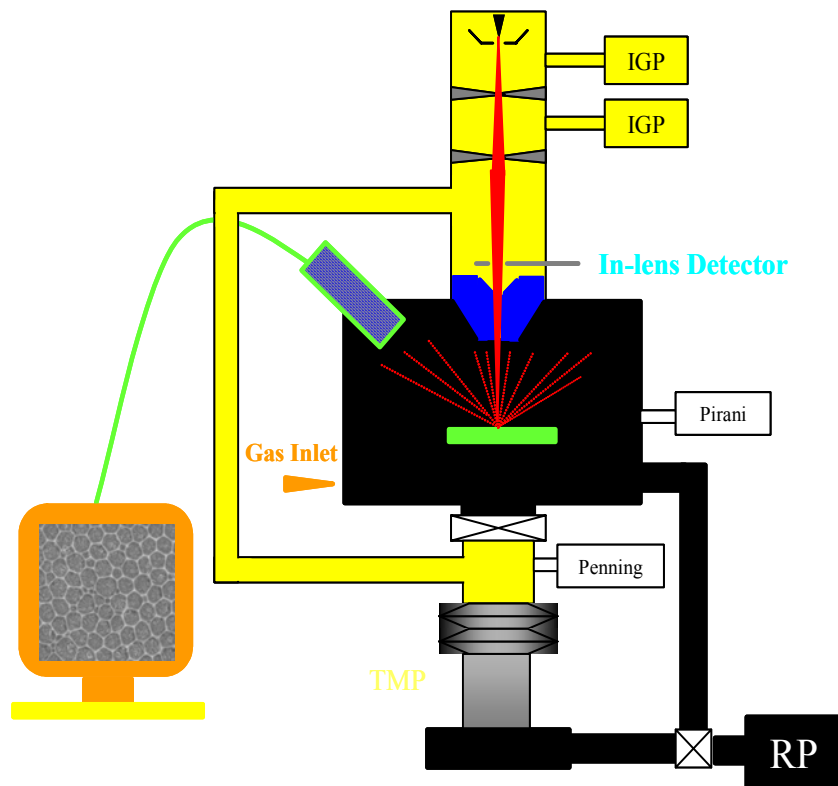
Η δεύτερη γραμμή σάρωσης οδηγεί την ακτίνα στο σημείο D, απ' το οποίο κατευθύνεται αμέσως στο σημείο E και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να γίνει η σάρωση  $n$  γραμμών και η ακτίνα ηλεκτρονίων να φθάσει στο σημείο Z. Όλη αυτή η διαδικασία αποτελεί ένα μόνο καρέ της συνολικής σάρωσης. Από το σημείο Z η ακτίνα επιστρέφει αμέσως στο σημείο A και το επόμενο καρέ εκτελείται. Η διεργασία αυτή μπορεί να εκτελείται συνεχώς σχηματίζοντας πολλά καρέ, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στη τηλεόραση ή το βίντεο.

Οι έξοδοι των γεννητριών των δύο διευθύνσεων σάρωσης συνδέονται με κάποια συσκευή εικόνας, όπως ο σωλήνας καθοδικής ακτίνας (cathode ray tube, CRT), παρόμοιου τύπου με αυτόν που χρησιμοποιείται στη τηλεόραση, όπου εμφανίζεται η εικόνα του SEM. Για να εισαχθούν αντιθέσεις στη φωτεινότητα και τη σκίαση της εικόνας πρέπει να εφαρμοσθεί τάση στη πηγή ηλεκτρονίων του CRT, ώστε να αλλάξει η φωτεινότητα του σημείου σάρωσης. Το δυναμικό αυτό προέρχεται από ανιχνευτή που ανταποκρίνεται σε οποιαδήποτε αλλαγή συμβαίνει στο δείγμα λόγω της προσπίπτουσας ακτίνας ηλεκτρονίων του SEM

Στα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης τα σήματα σάρωσης δημιουργούνται ψηφιακά και οι κυματομορφές των  $x$  και  $y$  διευθύνσεων σάρωσης είναι στη πραγματικότητα βηματικές συναρτήσεις. Μια ψηφιακή εικόνα επομένως, με τη μορφή θέσης και έντασης πληροφορίας, μπορεί να αποθηκευτεί στη μνήμη του

υπολογιστή, σε μαγνητικό ή οπτικό δίσκο ή ακόμη και να μεταφερθεί μέσω των γραμμών του δικτύου σε άλλους υπολογιστές.

Η μεγέθυνση της εικόνας στο SEM επιτυγχάνεται ρυθμίζοντας τις αποστάσεις σάρωσης στις x και y διευθύνσεις πάνω στο δείγμα ως μικρό κλάσμα του μεγέθους της εικόνας, αφού εξ' ορισμού ο παράγοντας μεγέθυνσης M είναι :  $M = (\text{απόσταση σάρωσης στην εικόνα})/(\text{απόσταση σάρωσης στο δείγμα})$ . Θεωρείται βολικό να διατηρείται η εικόνα σε σταθερό μέγεθος (π.χ. ίσα που να γεμίζει την οθόνη), οπότε αύξηση της μεγέθυνσης απαιτεί μείωση των ρευμάτων στις x και y διευθύνσεις σάρωσης κατά το ίδιο ποσοστό, ώστε να αποφευχθεί παραμόρφωση της εικόνας. Συνεπώς το SEM καταπονείται περισσότερο (όσον αφορά το ρεύμα που χρησιμοποιεί από τις γεννήτριες σάρωσης) όταν λειτουργεί σε χαμηλές μεγεθύνσεις.



Σχήμα 4. 8 : Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου SEM LEO SUPRA 35VP Zeiss, που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία.

Η σάρωση μερικές φορές γίνεται με ρυθμό βίντεο (60 καρέ/δευτερόλεπτο) για να δημιουργήσει μια εικόνα που ανανεώνεται συνεχώς, χρήσιμη για την εστίαση του δείγματος ή τη μελέτη του σε χαμηλές μεγεθύνσεις. Σε υψηλές μεγεθύνσεις ή όταν λαμβάνεται μόνιμο αρχείο κάποιας εικόνας προτιμάται η αργή σάρωση (αρκετά δευτερόλεπτα ανά καρέ), γιατί ο επιπλέον χρόνος έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη εικόνας υψηλούς ποιότητας με λιγότερο ηλεκτρονικό θόρυβο.

Το σήμα που μεταβάλλει τη φωτεινότητα της εικόνας μπορεί να προέλθει από οποιαδήποτε ιδιότητα του δείγματος που αλλάζει ανταποκρινόμενη στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων. Συνήθως γίνεται χρήση της εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων (ατομικά ηλεκτρόνια που αποβάλλονται από το δείγμα λόγω ανελαστικών σκεδάσεων), αν και το σήμα που προέρχεται από προς τα πίσω σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια από την ακτίνα εκπομπής που σκεδαζονται ελαστικά σε γωνίες μεγαλύτερες των  $90^0$ ) είναι εξίσου χρήσιμο [10]. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, μοντέλο LEO SUPRA 35VP Zeiss, που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία.

### 4.2.3 Κυκλική Βολταμετρία (cyclic voltametry, CV)

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού των οξειδοαναγωγικών συστημάτων και είναι συχνά το πρώτο πείραμα που πραγματοποιείται σε μία ηλεκτροχημική μελέτη ενός ηλεκτροδίου αποδίδοντας χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κινητική και το μηχανισμό της διεργασίας. Πρόκειται για διαγράμματα ρεύματος – δυναμικού που εξάγονται καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με συγκεκριμένο ρυθμό. Η διακύμανση του δυναμικού προκαλεί την ροή ρεύματος εξαιτίας της πραγματοποίησης μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου όπως για παράδειγμα της αντίδρασης ρόφησης του υδρογόνου. Ένα κυκλικό βολταμογράφημα λαμβάνεται μετρώντας το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά από μια αρχική τιμή  $V_1$  μέχρι ένα προκαθορισμένο όριο  $V_2$  στο οποίο η φορά της σάρωσης αντιστρέφεται και επιστρέφει στο αρχικό δυναμικό. Η μεταβολή αυτή του δυναμικού :  $V_1 \rightarrow V_2 \rightarrow V_1$  καλείται ένας κύκλος. Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται

στους αλληπάλληλους κύκλους αποτελούν πληροφορίες για τους μηχανισμούς των αντιδράσεων. Αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο θετικό σχετικά με το είδος μέσα στο διάλυμα, αυτά τα είδη μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο και να οξειδωθούν, παράγοντας ένα ανοδικό ρεύμα. Αντιστρόφως, αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας είναι περισσότερο αρνητικό συγκρινόμενο με το δυναμικό αναγωγής του είδους στο διάλυμα, τα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να ρέουν από το ηλεκτρόδιο ώστε να προκαλέσουν την αναγωγή των ειδών, παράγοντας ένα καθοδικό ρεύμα.

Το βολταμογράφημα χαρακτηρίζεται κυρίως από τα καθοδικά ( $V_c$ ) και ανοδικά ( $V_a$ ) δυναμικά κορυφής, καθώς και από τα καθοδικά ( $i_c$ ) και ανοδικά ( $i_a$ ) ρεύματα κορυφής. Η επαναληψιμότητα του βολταμογραφήματος εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων όπως η καθαρότητα του ηλεκτρολύτη, η σταθερότητα του ηλεκτροδίου-καταλύτη, το ανοδικό και καθοδικό εύρος δυναμικού καθώς και ο ρυθμός σάρωσης. Η θέση αλλά και το μέγεθος των οξειδωτικών και αναγωγικών κορυφών παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τον ηλεκτροκαταλύτη και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται.

Η επιλογή του ρυθμού σάρωσης αποτελεί ιδιαιτερότητα της επιμέρους ερευνητικής μελέτης του ηλεκτροδίου εργασίας με απώτερο σκοπό την επίτευξη μόνιμης κατάστασης και της αποφυγής της απενεργοποίησης του καταλύτη κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας δύναται να χρησιμοποιηθεί για την *in situ* εκτίμηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας και του ποσοστού εκμετάλλευσής της, παράμετροι άμεσα εξαρτώμενες από την έκταση της τριεπιφάνειας που δημιουργείται μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη, της φάσεως του ηλεκτρολύτη και της αέριας κατάστασης [11].

#### **4.2.4 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης**

Η θεωρία της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης αποτελεί ένα αρκετά καλά μελετημένο κομμάτι της θεωρίας του εναλλασσόμενου ρεύματος, που περιγράφει την απόκριση ενός ηλεκτρικού κυκλώματος κατά την μεταβολή του ρεύματος ή της τάσης ως συνάρτηση της συχνότητας. Στο συνεχές ρεύμα (που είναι μια ειδική περίπτωση του

εναλλασσόμενου όπου η συχνότητα είναι ίση με το μηδέν) η τιμή της αντίστασης καθορίζεται από το νόμο του Ohm :

$$E = IR \quad (4.6)$$

Χρησιμοποιώντας το νόμο του Ohm, μπορεί να επιβληθεί μια σταθερή τάση (E), να μετρηθεί το αντίστοιχο ηλεκτρικό ρεύμα (I) και να υπολογιστεί η αντίσταση (R) ή επίσης να προσδιοριστεί οποιοσδήποτε από τους όρους της εξίσωσης αν είναι γνωστοί οι άλλοι δύο. Η ηλεκτρική τάση ή το δυναμικό μετράται σε Volts (V), το ηλεκτρικό ρεύμα σε amperes (A) και η αντίσταση σε ohms ( $\Omega$ ). Οι αντιστάσεις είναι τα μόνα στοιχεία που εμποδίζουν την κίνηση, ροή των ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα συνεχούς ρεύματος. Σύμφωνα με την θεωρία του εναλλασσόμενου ρεύματος, όπου η συχνότητα δεν είναι μηδέν, η αντίστοιχη εξίσωση είναι :

$$E = IZ \quad (4.7)$$

Όπως και στην εξίσωση (4.6), το E και το I είναι το δυναμικό και το ηλεκτρικό ρεύμα, αντίστοιχα. Το Z ορίζεται ως εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση, το αντίστοιχο με την αντίσταση στο συνεχές ρεύμα. Η μονάδα της εμπέδησης είναι επίσης το ohm ( $\Omega$ ). Στα κυκλώματα εναλλασσόμενου ρεύματος η ροή των ηλεκτρονίων εμποδίζεται, εκτός από τις αντιστάσεις, από τους πυκνωτές και τα πηνία.

Η σύνθετη αντίσταση ή εμπέδηση Z του συστήματος δίνεται από τον τύπο:

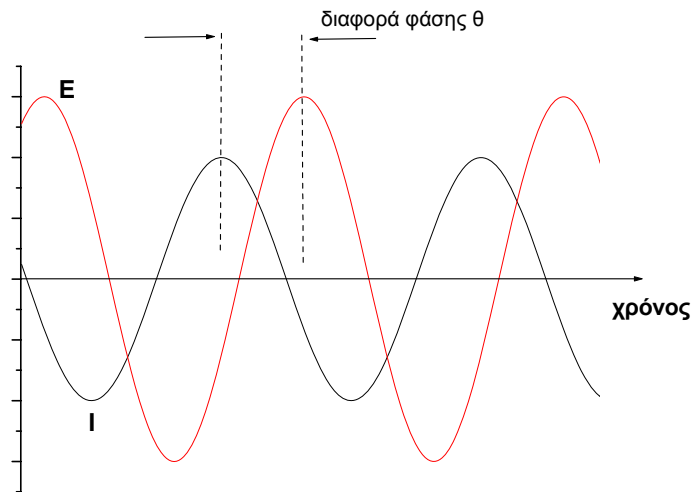
$$Z(\omega) = E / I = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (4.8)$$

Η σύνθετη αντίσταση Z είναι μιγαδικό μέγεθος και είναι δυνατό να αναπαρασταθεί σε καρτεσιανές ή πολικές συντεταγμένες.

Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, η ροή των ηλεκτρονίων μπορεί να εμποδιστεί από αργές χημικές αντιδράσεις (ηλεκτρόδια με αργές κινητικές), από την διάχυση και άλλα που μπορούμε να τα αντιστοιχήσουμε με αντιστάσεις, με πυκνωτές και πηνία, που όπως

είπαμε εμποδίζουν την κίνηση των ηλεκτρονίων σε κυκλώματα με εναλλασσόμενο ρεύμα.

Το σχήμα 4.9 δείχνει ένα τυπικό διάγραμμα μιας εφαρμοζόμενης τάσης (E) ημιτονοειδούς μορφής σε ένα κύκλωμα και την παραγόμενη κυματομορφή του εναλλασσόμενου ρεύματος (I). Παρατηρούμε ότι οι δύο κυματοσυναρτήσεις δεν έχουν μόνο διαφορετικό πλάτος αλλά επιπλέον υπάρχει μια μη μηδενική διαφορά φάσης,  $\theta$ . Στην περίπτωση που έχουμε ηλεκτρικό κύκλωμα με αντιστάσεις μόνο, τότε οι δύο κυματοσυναρτήσεις δεν θα έχουν διαφορά φάσης και θα διαφέρουν πιθανά μόνο στο πλάτος.



**Σχήμα 4. 9 .** Διαγράμματα ημιτονοειδούς μορφής μιας εφαρμοζόμενης τάσης (E) σε ένα κύκλωμα και του εναλλασσόμενου ρεύματος (I).

Η ημιτονοειδής συνάρτηση του ρεύματος μπορεί να δοθεί από την παρακάτω εξίσωση :

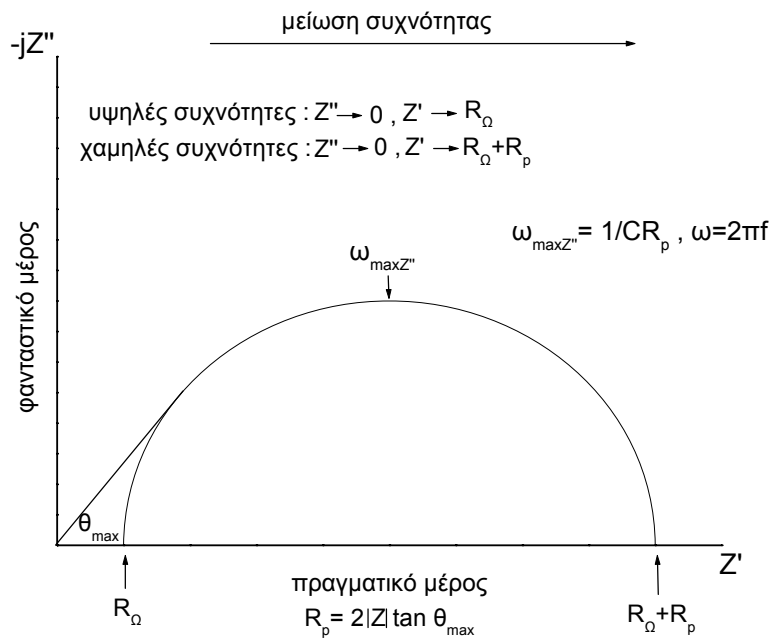
$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (4.9)$$

,όπου  $I(t)$  το στιγμιαίο ρεύμα,  $A$  το μέγιστο πλάτος,  $\omega$  η συχνότητα σε  $\text{rad/sec} = 2\pi f$ , όπου  $f$  η συχνότητα σε Hertz,  $t$  ο χρόνος και  $\theta$  η διαφορά φάσης σε rad.

Στο σχήμα 4.10 φαίνεται η μορφή με την οποία συνήθως παρουσιάζουμε τα δεδομένα που παίρνουμε από την φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης, το διάγραμμα Nyquist.

Η αντίσταση  $R_{\Omega}$  είναι η ωμική αντίσταση του διαλύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η ωμική αντίσταση εξαρτάται από την ιοντική συγκέντρωση του διαλύματος, το είδος των ιόντων, την θερμοκρασία και την γεωμετρία της επιφάνειας στην οποία εφαρμόζεται το ρεύμα

Η αντίσταση  $R_p$  είναι η αντίσταση πόλωσης ή αντίσταση μεταφοράς φορτίου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος. Όταν το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου απομακρύνεται από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, τότε λέμε ότι το ηλεκτρόδιο πολώνεται. Όταν το ηλεκτρόδιο είναι πολωμένο, τότε παράγεται ρεύμα μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ποσότητα του ρεύματος καθορίζεται από τις κινητικές των αντιδράσεων και την διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων από και προς το ηλεκτρόδιο.



**Σχήμα 4. 10** Διάγραμμα Nyquist για ένα απλό ηλεκτροχημικό σύστημα.

Το  $C_{dl}$  είναι η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος. Η τιμή της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας εξαρτάται από το επιβαλλόμενο δυναμικό του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία, τις ιοντικές συγκεντρώσεις,

το είδος των ιόντων, τα στρώματα των οξειδίων της επιφάνειας, την τραχύτητα του ηλεκτροδίου, ροφημένες ακαθαρσίες πάνω στην επιφάνεια και άλλα.

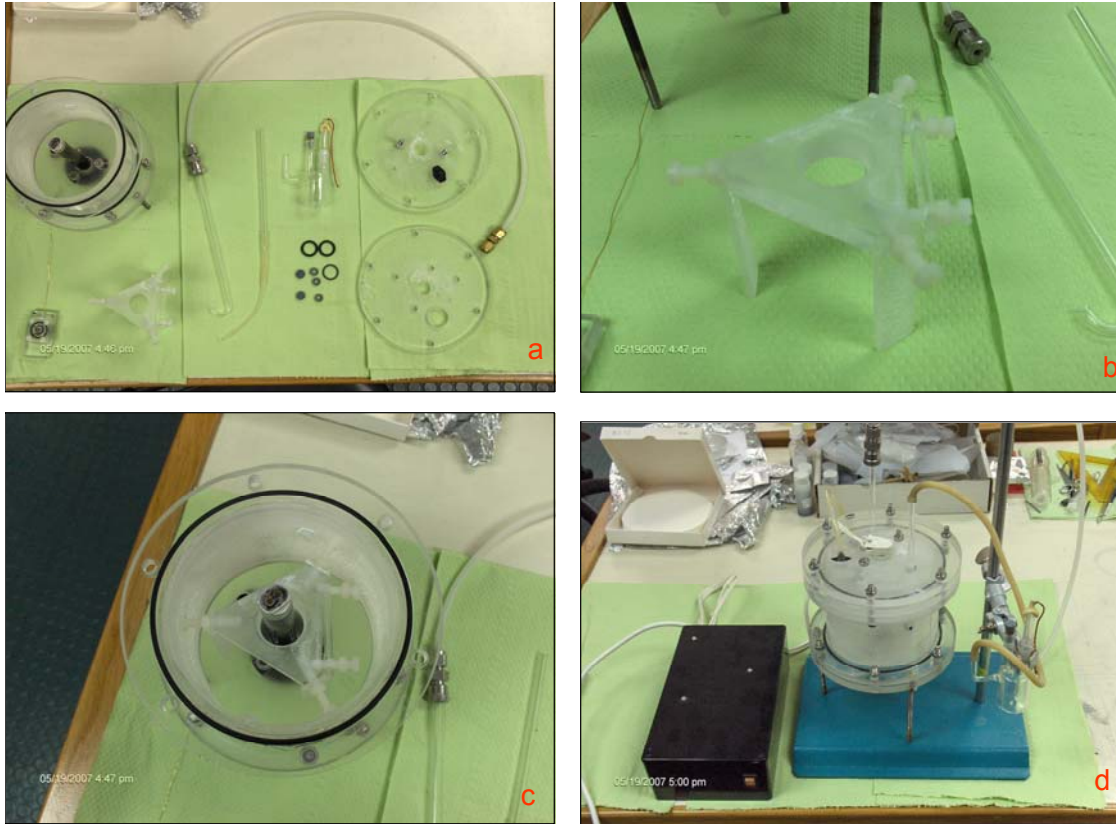
Γενικά από τη φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης, υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να εξαχθούν πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα, όπως το αντίστοιχο ηλεκτρικό κύκλωμα κ.α.. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της αντίστασης  $R_{\Omega}$ .

### **4.3 Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικών πειραμάτων**

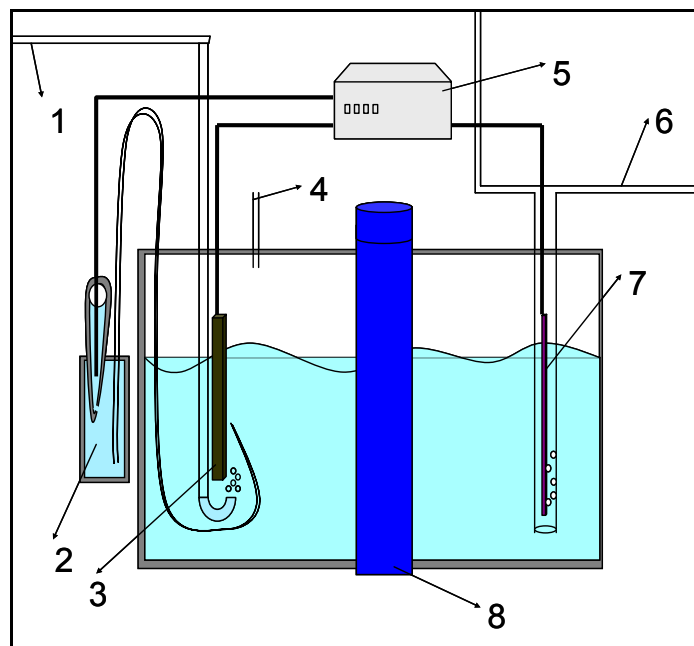
Στην ενότητα αυτή γίνεται περιγραφή του φωτοηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, της πηγής ακτινοβολίας, της πειραματικής διάταξης και των ηλεκτρικών οργάνων αυτής.

#### **4.3.1 Φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας**

Για την διεξαγωγή των φωτοηλεκτροχημικών πειραμάτων σχεδιάστηκε, κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε ο φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας από plexiglass που παρουσιάζεται στα σχήματα 4.11 και 4.12. Αποτελείται από έναν κύλινδρο διαμέτρου 11,5cm και ύψους 9,5cm. Στο κέντρο του κυλίνδρου είναι τοποθετημένη η λάμπα υπεριώδους (σχήμα 4.12 – 8). Περιμετρικά της λάμπας σε κατάλληλο εξάρτημα (σχήμα 4.11b, σχήμα 4.12 – 3) αναρτώνται τα ηλεκτρόδια. Ο αντιδραστήρας κλείνει αεροστεγώς και υδατοστεγώς, ενώ υπάρχουν κατάλληλες έξοδοι (τρύπες) στο πώμα του για τα σύρματα : του χρυσού, που δίνει την ωμική επαφή με τα ηλεκτρόδια εργασίας, και της πλατίνας, που λειτουργεί ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (σχήμα 4.12 – 7), την είσοδο αερίων του κυρίως θαλάμου (σχήμα 4.12 – 1), την έξοδο αερίων του κυρίως θαλάμου (σχήμα 4.12 – 4), την είσοδο/έξοδο αερίων του βοηθητικού



**Σχήμα 4. 11** Ο φωτοηλεκτροχημικός αντιδραστήρας : a) Αποσυναρμολογημένος, b) εξάρτημα στήριξης των ηλεκτροδίων, c) το εσωτερικό του αντιδραστήρα d) πλήρως συναρμολογημένος



**Σχήμα 4. 12** Σχηματική αναπαράσταση του φωτοηλεκτροχημικού αντιδραστήρα

ηλεκτροδίου (σχήμα 4.12 – 6), το Luggin capillary που συνδέει τον αντιδραστήρα με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (σχήμα 4.12 – 2). Η απόληξη του Luggin capillary τοποθετούνταν σε μικρή απόσταση (<0,5cm) από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται στο εξωτερικό κύκλωμα με τον ποτενσιοστάτη (σχήμα 4.12 – 5). Η είσοδος του αερίου του κυρίως θαλάμου γινόταν με γυάλινο σωλήνα κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα ώστε να προκαλείται τόσο ανάδευση του ηλεκτρολύτη με φυσαλίδες (bubbling) όσο και σωστή ανάμιξη αερίου και υγρού. Η παροχή αερίου του βοηθητικού ηλεκτροδίου γινόταν με γυάλινο σωλήνα βυθισμένο μέχρι περίπου το μισό ύψος του αντιδραστήρα ενώ η ροή ρυθμιζόταν έτσι ώστε με την ισορροπία των πιέσεων το αέριο να μην εισέρχεται στο κυρίως θάλαμο αλλά να διατηρεί την στάθμη του ηλεκτρολύτη στο σωλήνα ίση με τη στάθμη του υγρού στο κυρίως θάλαμο. Το σύρμα πλατίνας (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) έφθανε μέχρι περίπου 2 εκατοστά πριν την απόληξη του σωλήνα αυτού. Ως αποτέλεσμα των ρυθμίσεων αυτών, τα αέρια που παραγόταν στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο δεν περνούσαν στο κυρίως θάλαμο, ενώ τα αέρια που παραγόταν στα ηλεκτρόδια εργασίας δεν εισέρχονταν στο σωλήνα του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Κατ' αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατή η ανεξάρτητη μέτρηση, στον αέριο χρωματογράφο, των αερίων που παράγονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

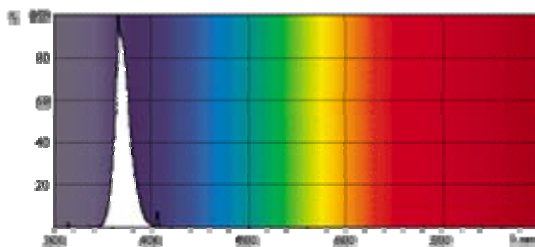
#### **4.3.2 Το ηλεκτρόδιο αναφοράς**

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς απεικονίζεται στο σχήμα 4.12-2. Το δοχείο που περιείχε το ηλεκτρόδιο αναφοράς συνδεόταν με τον αντιδραστήρα μέσω ενός Luggin capillary. Το δοχείο αυτό γεμίζονταν με ηλεκτρολύτη, ίδιο με αυτόν που γεμίζονταν ο αντιδραστήρας. Το ίδιο το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένας σωλήνας 7 cm που είχε το άνω άκρο αεροστεγώς κλειστό και το άλλο άκρο είχε ένα τριχοειδές άνοιγμα. Στο σωλήνα αυτό, στο άνω άκρο ήταν περασμένο ένα σύρμα πλατίνας το οποίο εξωτερικά συνδεόταν με τον ποτενσιοστάτη. Ο σωλήνας αυτός γεμίζονταν με ηλεκτρολύτη ενώ στο άνω άκρο δημιουργούταν ηλεκτροχημικά μια φυσαλίδα υδρογόνου. Το είδος αυτό των ηλεκτροδίων αναφοράς ονομάζεται τύπου υδρογόνου (hydrogen type) ή στατικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Στα περισσότερα πειράματα της παρούσας διδακτορικής

διατριβής το pH του ηλεκτρολύτη ήταν 13, οπότε για τα πειράματα αυτά, το 0 του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί να τοποθετηθεί 767mV αρνητικότερα από το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE).

### 4.3.3 Πηγή ακτινοβολίας

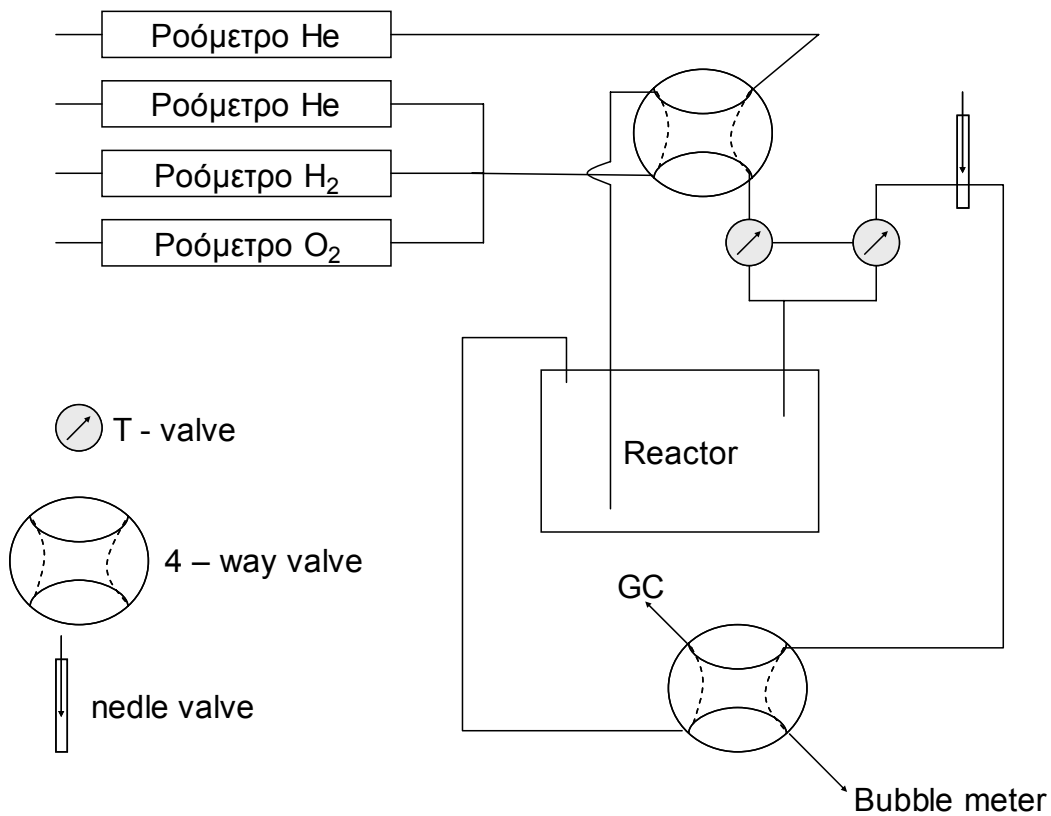
Σε όλα τα φωτοηλεκτροχημικά πειράματα ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λάμπα υπεριώδους της Philips (TL4W/08 blb F8T5). Οι διαστάσεις της λάμπας είναι 133mm ύψος και 13mm διάμετρος και ήταν τοποθετημένη στο κέντρο του αντιδραστήρα. Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα καθιστούσε την απόσταση της λάμπας από τα ηλεκτρόδια εργασίας σταθερή. Η ισχύς της ακτινοβολίας σε αυτή την απόσταση μετρήθηκε με ένα μετρητή ισχύος/έντασης ακτινοβολίας (Oriel, 70260) και βρέθηκε ίση με  $0,72\text{mW/cm}^2$ . Το φάσμα εκπομπής της λάμπας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.13.



Σχήμα 4. 13 Φασματική κατανομή λάμπας black light [12]

### 4.3.4 Πειραματική συσκευή

Η πειραματική διάταξη όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται στο σχήμα 4.15, ενώ το διάγραμμα ροής των αερίων στο σχήμα 4.14. Η συνδεσμολογία της διάταξης έδινε την δυνατότητα χρήσης τριών αερίων : ηλίου, οξυγόνου και υδρογόνου ή/και μειγμάτων αυτών. Η πρώτη τετράπορτη βαλβίδα παρέχει επιλογή ως προς ποιο αέριο μείγμα θα περάσει από τον κυρίως θάλαμο του αντιδραστήρα ή το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η δεύτερη παρέχει την



Σχήμα 4. 14 Το διάγραμμα ροής αερίων της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 4. 15 Φωτογραφία του φωτοηλεκτροχημικού αντιδραστήρα συνδεδεμένου (αριστερά) και γενικό πλάνο της πειραματικής διάταξης (δεξιά).

επιλογή για το εάν τα αέρια προερχόμενα από τον κυρίως θάλαμο θα περάσουν από τον αέριο χρωματογράφο ενώ τα αέρια προερχόμενα από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο θα περάσουν από το ροόμετρο φυσαλίδας, ή το αντίστροφο. Η βαλβίδες τύπου T έδιναν τη δυνατότητα παράκαμψης του αντιδραστήρα. Η βελονοειδής βαλβίδα (needle valve) βοηθούσε στην δημιουργία ισορροπίας πιέσεων ώστε να διατηρείται η στάθμη του ηλεκτρολύτη σταθερή στο σωλήνα του βοηθητικού ηλεκτροδίου και να μην αναμιγνύονται τα δύο αέρια ρεύματα.

#### **4.3.5 Αέριος χρωματογράφος**

Για την ανάλυση των αέριων προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Varian 3800) συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με στήλη Carbosieve S-II, η οποία έδινε την δυνατότητα διαχωρισμού των αερίων ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), καθώς και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε  $He$  υψηλής καθαρότητας. Οι θερμοκρασίες εισόδου, κυρίως θαλάμου ήταν  $120^\circ C$  ενώ του ανιχνευτή ήταν  $130^\circ C$ . Για την βαθμονόμηση του χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκε αέριο μείγμα με όλα τα προς αναγνώριση αέρια σε συγκέντρωση 0,25%.

#### **4.3.6 Όργανα ηλεκτροχημικών μετρήσεων**

Για τη διεξαγωγή των (φώτο)ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης (Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat 263A) καθώς και γεννήτρια συχνοτήτων (Princeton Applied Research Frequency Response Detector 1025) για την φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης. Για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων κυκλικής βολτομετρίας και φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης έγινε χρήση κατάλληλου λογισμικού (PowerSuite 2.33).

#### 4.4 Πειραματική διαδικασία

Η προετοιμασία ενός τυπικού πειράματος περιλαμβάνει την τοποθέτηση των προζυγισμένων ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα, το γέμισμα με ηλεκτρολύτη μέχρι η στάθμη του να καλύψει την επιφάνεια των ηλεκτροδίων που έχει εναποτιθεμένη τιτάνια, το κλείσιμο του αντιδραστήρα, τη σύνδεση και το γέμισμα του βοηθητικού ηλεκτροδίου με συγκοινωνούντα δοχεία με ηλεκτρολύτη, την δημιουργία ηλεκτροχημικά φυσαλίδας υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο και τον καθαρισμό του αντιδραστήρα από ατμοσφαιρικό αέρα με παροχή ηλίου έως ότου το σήμα του οξυγόνου στον αέριο χρωματογράφο ελαχιστοποιηθεί. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ο αντιδραστήρας σκεπαζόταν εξωτερικά με μαύρο ύφασμα πυκνής πλέξης (τσόχα) ώστε να μην εκτίθεται στο φυσικό φως.

Η διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων για κάθε δεδομένο συνδυασμό ηλεκτροδίων / ηλεκτρολύτη πραγματοποιούταν πρώτα σε σκοτάδι και, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων απουσία φωτός, με ακτινοβολήση. Μία τυπική πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τα εξής στάδια :

1. Μέτρηση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ .
2. Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 50mV/sec.
3. Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 5mV/sec.
4. Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης
5. Μετρήσεις έντασης – τάσης σε ισορροπία

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων η παροχή αερίου ηλίου ήταν 30cc/min, ενώ γινόταν και ενέσεις στον αέριο χρωματογράφο ανά τακτά χρονικά διαστήματα για έλεγχο των αέριων προϊόντων.

Στα πειράματα για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH, με εξαίρεση πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για έλεγχο της επίδρασης του ηλεκτρολύτη.

Στα πειράματα για την φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση οργανικών ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH συν την εκάστοτε συγκέντρωση της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (ca.25°C), ενώ για οποιαδήποτε χρήση, το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριπλής απόσταξης.

## 4.5 Βιβλιογραφία

- [1] N.Strataki et al. *Appl.Cat.B*, 77(2007), 184
- [2] Π. Μπούρας, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- [3] E. Scolan and C. Sanchez, Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3217
- [4] J. W Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis", VCH, (1995)
- [5] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, (1974) 618
- [6] Σ. Βολιώτης, "Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση", Εκδ.Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα (1980)
- [7] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, *Καταλυτικές Επιφάνειες*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003
- [8] Δ. Νιάκοιλας, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα (2006)
- [9] J.B Cohen, *Ultra Microscopy*, 34 (1990) 41
- [10] R.F. Egerton , *Physical Properties of Electron Microscopy*, January 2005
- [11] D.R. Lowde, J.O. Williams and B.D. McNicol, *Applications of Surface Science*, 1 (1978) 215
- [12] [www.philips.com](http://www.philips.com)



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροκαταλυτών & Μελέτη της Φωτοηλεκτροχημικής Διάσπασης του Νερού**

#### **5.1 Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροκαταλυτών**

Τα ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν με την μέθοδο που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (§4.1). Έγινε παρασκευή ηλεκτροδίων, υποκείμενων σε διαφορετικό αριθμό κύκλων παρασκευής, με σκοπό τη διαφοροποίησή τους, ως προς το πάχος του λεπτού φιλμ του φωτοηλεκτροκαταλύτη και τη μελέτη της, επίδρασης αυτής της διαφοροποίησης, στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου αλλά και στα διάφορα ηλεκτροχημικά μεγέθη.

Τα ηλεκτρόδια αρχικά, μετά την ολοκλήρωση ενός κύκλου παρασκευής (εμβαπτισμός – επίστρωση – θέρμανση) ήταν διάφανα. Κατόπιν, όσα υποβλήθηκαν σε περισσότερους κύκλους παρασκευής σταδιακά, αυξανόμενου του αριθμού των κύκλων, έπαυαν να είναι διάφανα και αποκτούσαν ένα άσπρο χρώμα. Το χρώμα αυτό εμφανίζεται αρχικά σημειακά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενώ καθώς αυτό υποβάλλεται σε περαιτέρω κύκλους παρασκευής όλη η επιφάνεια αποκτά ένα άσπρο χρώμα όμοιο με του χαρτιού.

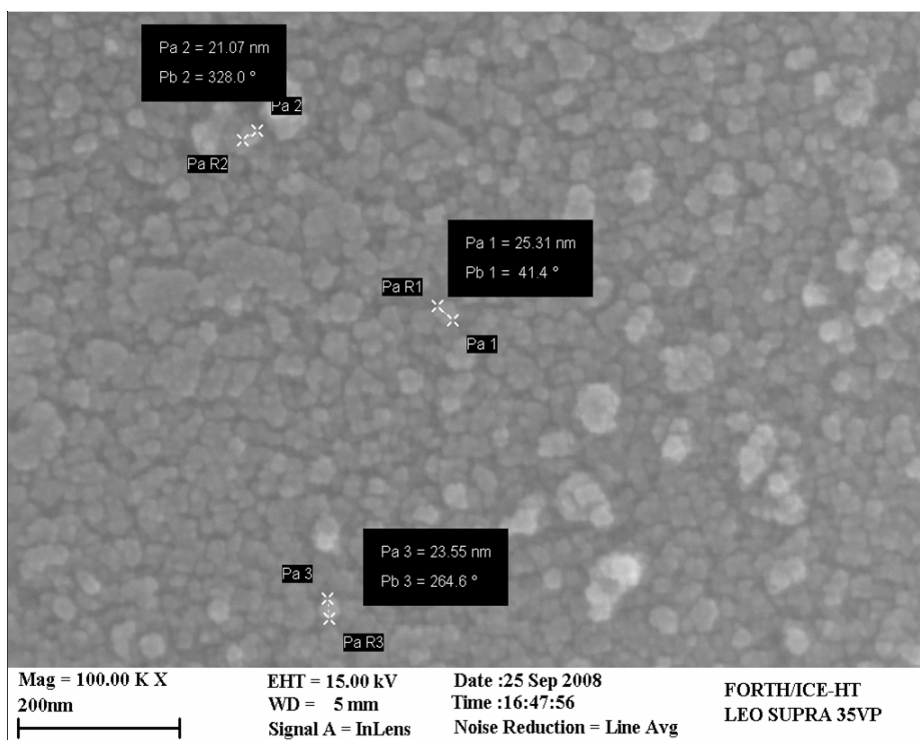
Ανεξαρτήτως του τελικού πάχους των ηλεκτροδίων, αυτά ήταν μηχανικά και χημικά σταθερά στις συνθήκες που διεξήχθησαν τα πειράματα.

Στις υποπαραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των φωτοηλεκτροκαταλυτών που πραγματοποιήθηκαν με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων – X (XRD), φασματοσκοπία ηλεκτρονίων από ακτίνες x (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και με την φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού.

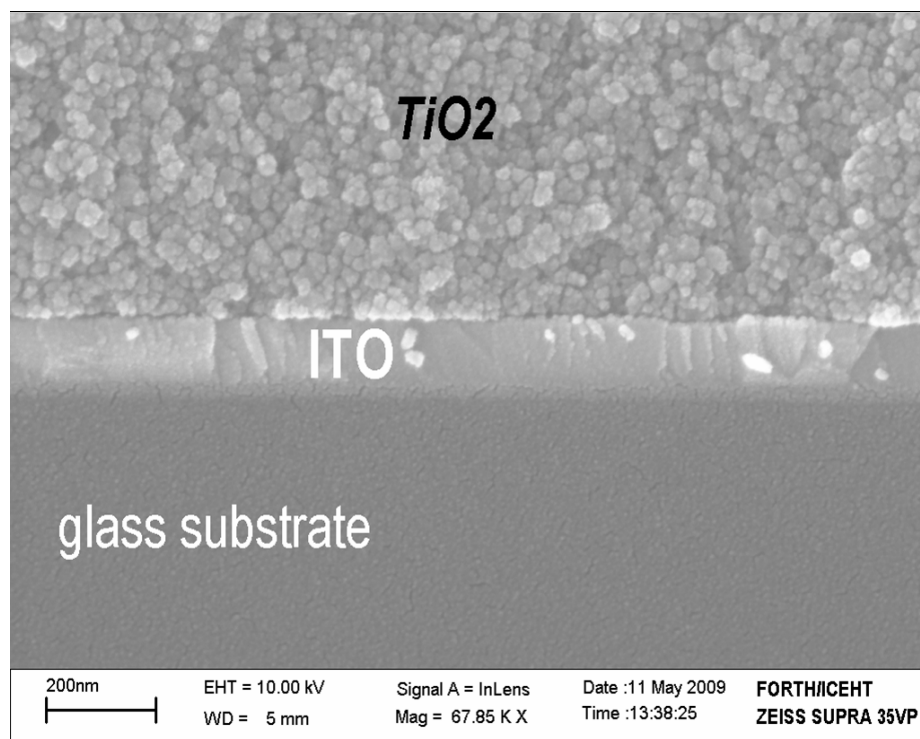
### 5.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στη σελίδα που ακολουθεί παρουσιάζονται δύο χαρακτηριστικές φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των ηλεκτροδίων (σχήματα 5.1 & 5.2). Το σχήμα 5.1 είναι η κάτοψη του ηλεκτροδίου, δηλαδή η πλευρά του που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται ο φωτοηλεκτροκαταλύτης έχει ομοιόμορφη δομή και αποτελείται από κόκκους των οποίων το μέγεθος μετρήθηκε οπτικά, με χρήση του λογισμικού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 20 και 25nm σε όλο τον όγκο του φωτοηλεκτροκαταλύτη. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η πλάγια όψη (τομή) του ηλεκτροδίου, όπου φαίνονται οι τρεις φάσεις : το άμορφο γυαλί, η λεπτή επίστρωση με οξείδιο Ινδίου – Κασσιτέρου και το λεπτό φιλμ της εναποτιθεμένης τιτάνιας. Είναι προφανές ότι η υποβολή του ηλεκτροδίου σε πολλούς διαδοχικούς κύκλους παρασκευής δεν επηρεάζει την μορφολογία του η οποία παραμένει ίδια ανεξαρτήτως του τελικού πάχους. Σε μικρότερες μεγεθύνσεις το ηλεκτρόδιο έχει την όψη σκασμένης λάσπης (cracked – mud), που οφείλεται στην σμίκρυνση καθώς στεγνώνει κατά την θέρμανση. Το φαινόμενο αυτό έχει αναφερθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες, χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες στην δημοσίευση των Georgiava et al [1]. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις η μορφολογία διαφέρει από αυτήν της αναφοράς [1] και πλησιάζει περισσότερο σε αυτήν της ομάδας του Karuppuhammy et al [2,3], παρά το γεγονός ότι η μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιούν είναι η καθοδική ηλεκτροεναπόθεση (cathodic electrodeposition). Ο υψηλός συντελεστής τραχύτητας όπως είναι εμφανές από το σχήμα 5.2 σε συνδυασμό με τα νανοσωματίδια της  $TiO_2$ , αναμένεται να παρέχει μια υψηλής απόδοσης ηλεκτροχημική διεπιφάνεια [4].

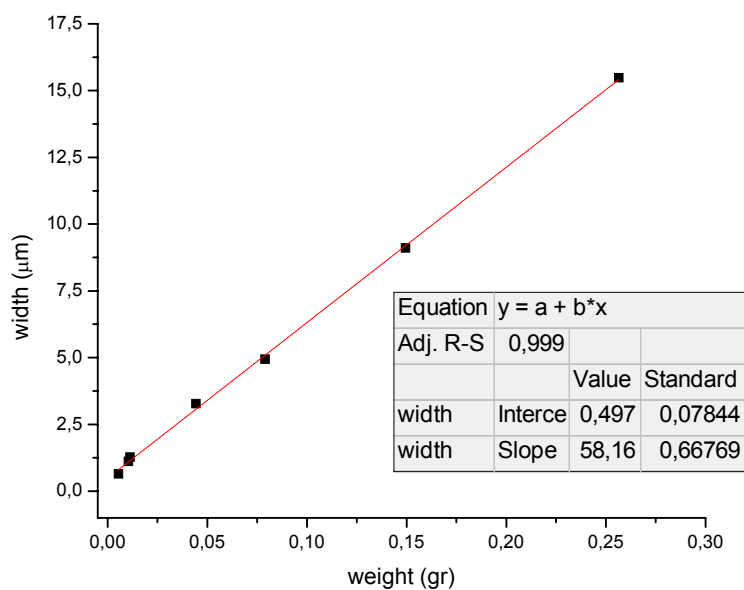
Το πάχος των ηλεκτροδίων που παρασκευάστηκαν κυμαινόταν από 650nm για το λεπτότερο έως 15μm για το παχύτερο. Ο αριθμός των κύκλων παρασκευής που υποβάλλεται το ηλεκτρόδιο είναι σε άμεση συνάρτηση με το τελικό πάχος αυτού. Αυτό είναι απολύτως λογικό καθώς οι διαστάσεις του γυαλιού ITO είναι σταθερές οπότε η εναπόθεση περισσότερου καταλύτη αναπόφευκτα οδηγεί σε φιλμ μεγαλύτερου πάχους. Μάλιστα από τις μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποδείχθηκε ότι η σχέση βάρους και πάχους του φιλμ είναι γραμμική όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.



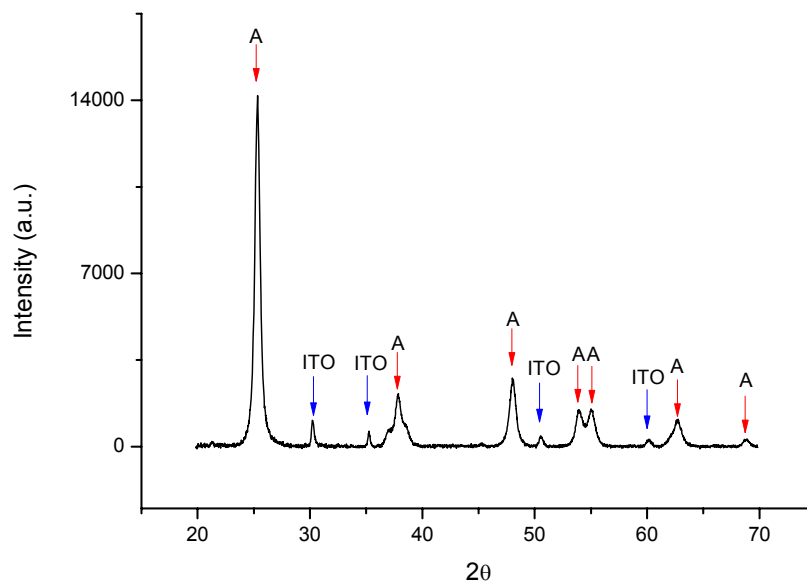
Σχήμα 5. 1 Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του ηλεκτροκαταλύτη (κάτοψη)



Σχήμα 5. 2 Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του ηλεκτροκαταλύτη (πλάγια όψη)



**Σχήμα 5.3** Γραφική παράσταση της μάζας της εναποτιθεμένης τιτανίας συναρτήσει του πάχους του δημιουργούμενου φιλμ.



**Σχήμα 5.4** Φάσμα περίθλασης ακτίνων – X του ηλεκτροδίου

### 5.1.2 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)

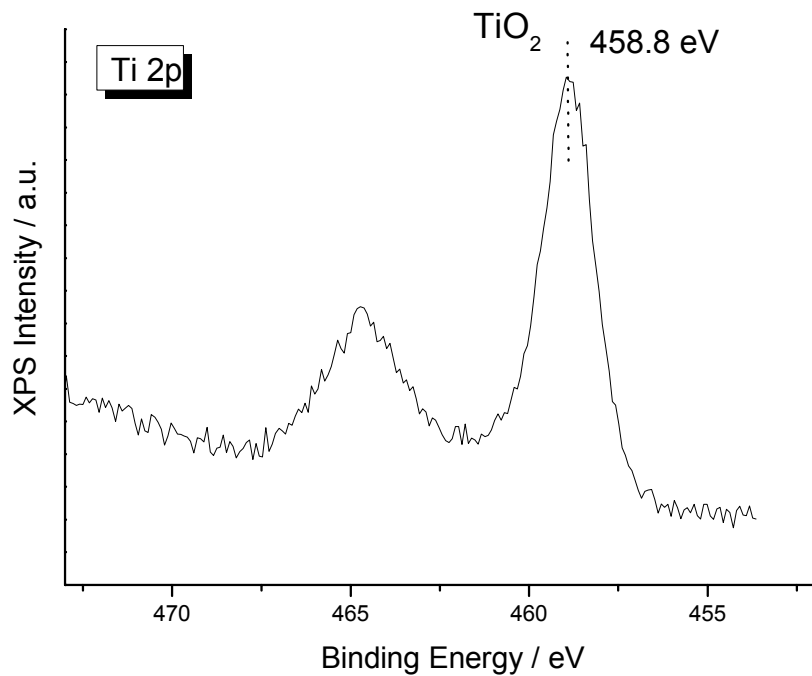
Το φάσμα περίθλασης ακτίνων –X ήταν ίδιο για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, έτσι στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό. Όπως φαίνεται όλες οι κορυφές του διοξειδίου του τιτανίου αντιστοιχούν στη μορφή του ανατάση, δηλαδή η τιτάνια είναι 100% ανατάσης. Οι κορυφές αυτές υποδεικνύονται με Α στο σχήμα. Οι υπόλοιπες κορυφές (υποδεικνυόμενες με ΙΤΟ) αντιστοιχούν στο αγώγιμο υπόστρωμα του ηλεκτροδίου. Η εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer δίνει ως αποτέλεσμα μέγεθος κόκκων 15nm, που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της οπτικής παρατήρησης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

### 5.1.3 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων από ακτίνες x (XPS)

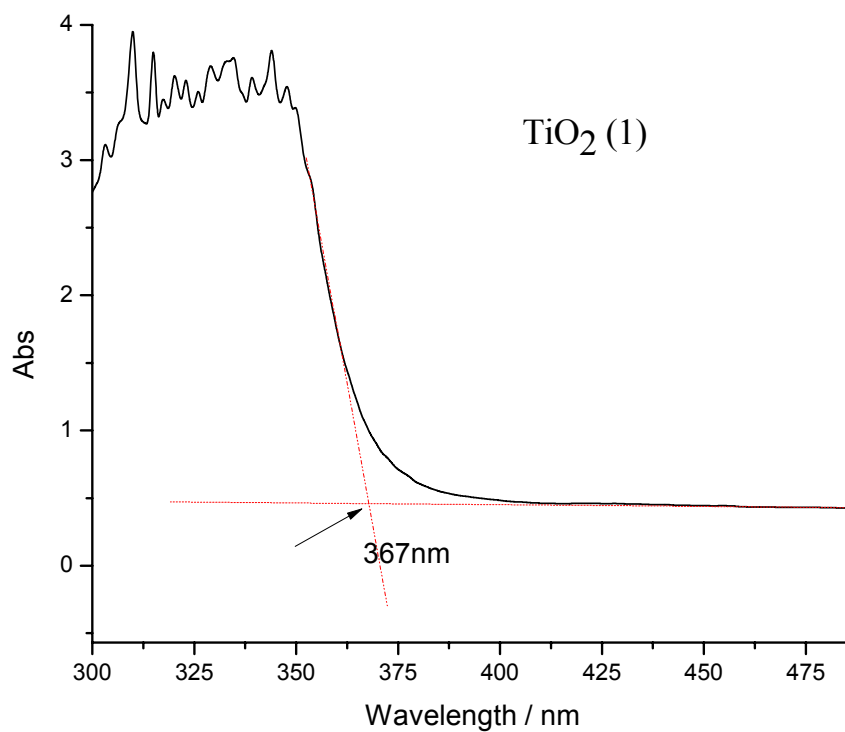
Αντίστοιχα με την προηγούμενη παράγραφο τα φάσματα των ηλεκτροδίων που πάρθηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) δεν παρουσίασαν καμία διαφοροποίηση μεταξύ τους, ακόμα και φάσματα ηλεκτροδίων πριν και μετά από πολυήμερα πειράματα. Το τελευταίο είναι ενδεικτικό της υψηλής σταθερότητας των ηλεκτροδίων. Ένα χαρακτηριστικό τέτοιο φάσμα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.5. Η χαρακτηριστική κορυφή της τιτάνιας στα 458,8eV οφείλεται στα ηλεκτρόνια  $2p_{3/2}$  του τιτανίου, ενώ φαίνεται και η δίδυμη κορυφή των ηλεκτρονίων  $2p_{1/2}$  [5-7]. Η παρουσία των δύο αυτών κορυφών υποδηλώνει ξεκάθαρα την ύπαρξη καθαρού διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

### 5.1.4 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού (UV-Vis)

Ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζεται στο σχήμα 5.6. Όπως είναι αναμενόμενο η τιτάνια απορροφά κυρίως την υπεριώδη ακτινοβολία. Από την τομή των ευθειών (σχήμα 5.6) και με χρήση της εξίσωσης  $E_g = 1240/\lambda$ , υπολογίζεται η τιμή του ενεργειακού χάσματος ίση με 3,37eV [8-10]



Σχήμα 5. 5 Φάσμα XPS του ηλεκτροδίου



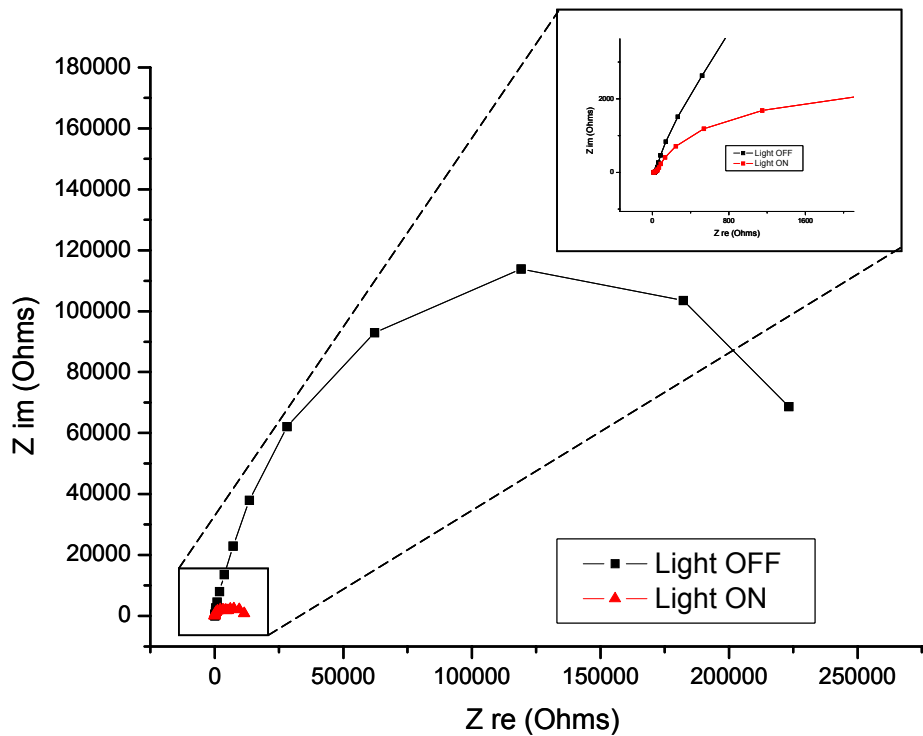
Σχήμα 5. 6 Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού του ηλεκτροδίου

## 5.2 Φωτοηλεκτροχημικές Ιδιότητες του ηλεκτροδίου $\text{TiO}_2$

### 5.2.1 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy)

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια η φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης πραγματοποιούταν σε κάθε πείραμα τόσο κατά την απουσία ακτινοβόλησης όσο και κατά την ακτινοβόληση του ηλεκτροδίου. Ο σκοπός αυτής της μέτρησης ήταν, κυρίως, ο προσδιορισμός του  $R_\Omega$ , που είναι η ωμική αντίσταση του διαλύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ώστε να αφαιρεθεί στις μετρήσεις του ρεύματος η πτώση τάσης ( $V_\Omega = I R_\Omega$ ) που οφείλεται σε αυτήν. Η τιμή του  $R_\Omega$  σε όλες τις μετρήσεις ήταν σε σκοτάδι  $12,5\Omega \pm 2\Omega$ , ενώ κατά την ακτινοβόληση των ηλεκτροδίων η τιμή της μειώνονταν κατά 1-10%. Η διασπορά των τιμών της ωμικής αντίστασης σε σκοτάδι οφείλεται στην διαφοροποίηση της ακριβούς γεωμετρίας στο εκάστοτε πείραμα (π.χ. απόσταση του Luggin Capillary από το ηλεκτρόδιο εργασίας, ακριβής θέση ηλεκτροδίου, ακριβής σύσταση ηλεκτρολύτη κλπ). Η μείωση της  $R_\Omega$  κατά την ακτινοβόληση οφείλεται στην ανάπτυξη φορέων φορτίου στον ημιαγωγό, το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στην αντίσταση πόλωσης.

Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Το εύρος συχνοτήτων της μέτρησης είναι από 100 kHz έως 100 mHz, ο ηλεκτρολύτης είναι 0,1M NaOH, ενώ η μέτρηση έχει πραγματοποιηθεί σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος τόσο για την μέτρηση σε σκοτάδι όσο και υπό ακτινοβόληση. Όπως γίνεται άμεσα αντιληπτό το διάγραμμα αυτό δεν είναι της θεωρητικής μορφής του σχήματος 4.10. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το εν προκειμένω ηλεκτρόδιο εργασίας είναι ένας ημιαγωγός που έχει αντίσταση πολύ μεγαλύτερη από αυτή ενός μετάλλου, ως αποτέλεσμα ο χρόνος (συχνότητα) που απαιτείται ώστε να σχηματισθεί το ημικύκλιο είναι πάρα πολύ μεγάλος. Παρόλαυτα είναι εμφανής η διαφορά στην αντίσταση  $R_p$ , την αντίσταση πόλωσης. Η διαφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της διέγερσης του ημιαγωγού κατά την ακτινοβόληση, καθώς η δημιουργία φορέων φορτίου ηλεκτρονίων και οπών διευκολύνει την μεταφορά φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.



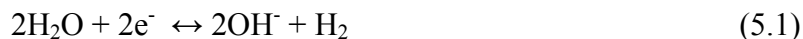
Σχήμα 5. 7 Χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist από φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης χωρίς, και με, ακτινοβολήση του ηλεκτροδίου

### 5.2.2 Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος

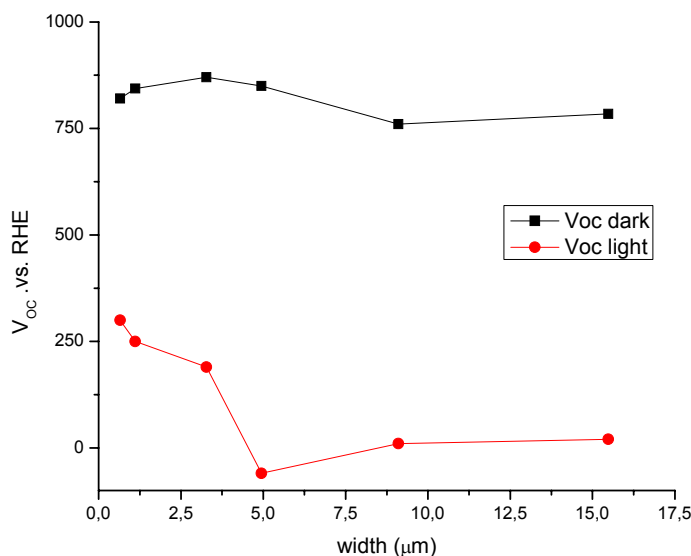
Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μετρήθηκε σε κάθε πείραμα μετά τον καθαρισμό του αντιδραστήρα με αέριο ήλιο. Σε σκοτάδι η τιμή του ανοιχτού κυκλώματος για ηλεκτρολύτη 0,1M NaOH κυμαίνονταν στη τιμή των  $820\text{mV} \pm 50\text{mV}$ . Η διακύμανση της τιμής οφείλεται στην μικρή μερική πίεση του εναπομείναντος οξυγόνου στο διάλυμα.

Κατά την ακτινοβολήση το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σημειώνει πτώση κατά 500 έως 900 mV ανάλογα με το πάχος του φιλμ. Η πτώση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος είναι καταρχήν αναμενόμενη καθώς κατά την ακτινοβολήση ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους ανέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας, κατά τη μετάβαση αυτή το έργο εξόδου του ημιαγωγού μειώνεται οπότε στην ηλεκτροχημική κλίμακα μειώνεται το δυναμικό σε αρνητικότερες τιμές. Αυτό που δεν είναι αναμενόμενο είναι η διαφοροποίηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος κατά την ακτινοβολήση, καθότι το μέγεθος αυτό είναι θερμοδυναμικό και σύμφωνα με τη θεωρία θα έπρεπε να εξαρτάται

μόνο από το ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στον ηλεκτρολύτη. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι :



με δυναμικό οξειδοαναγωγής τα 0V έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς του υδρογόνου. Έτσι εφόσον ο ηλεκτρολύτης είναι ο ίδιος σε κάθε πείραμα (ίδια συγκέντρωση) θα έπρεπε θεωρητικά και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος να ήταν το ίδιο ( $\pm$  μερικά mV στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος) ανεξαρτήτως του πάχους του ημιαγωγού. Είναι όμως προφανές ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει (σχήμα 5.8). Η ασυνέπεια αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος του ημιαγωγού (από ένα πάχος και μετά) δεν απορροφά ακτινοβολία και το διεγερμένο ηλεκτρόνιο πρέπει να διασχίσει περιοχή με αυξημένη αντίσταση[11]. Η, εν πρώτοις, ασυμφωνία με τη θεωρία, φαίνεται να είναι χαρακτηριστική των νανοπορωδών και νανοδομημένων λεπτών υμενίων και θα συζητηθεί αναλυτικά σε επόμενα κεφάλαια.



**Σχήμα 5. 8** Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσεως του πάχους του ημιαγωγικού φιλμ. Ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH

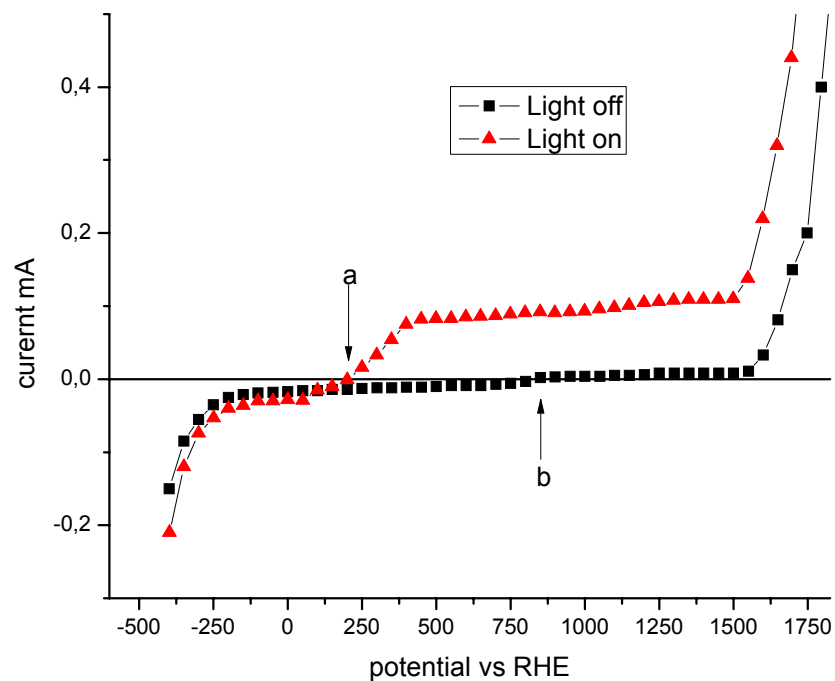
### 5.2.3 Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (ένταση ρεύματος)

Κατά την πραγματοποίηση των φωτοηλεκτροχημικών πειραμάτων, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (§4.3.1), το ηλεκτρόδιο εργασίας της τιτάνιας αποτελεί ουσιαστικά την φωτοάνοδο του φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Έτσι η επιβολή δυναμικού θετικότερου από το εκάστοτε ανοιχτό κύκλωμα οδηγεί σε εμφάνιση θετικού ρεύματος. Δηλαδή η διαδρομή που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια είναι από την φωτοάνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς στην κάθοδο, το σύρμα πλατίνας. Εκεί πραγματοποιείται η αντίδραση 5.1, η παραγωγή υδρογόνου. Αντίστοιχα στο ηλεκτρόδιο τιτάνιας, την φωτοάνοδο, πραγματοποιείται η αντίδραση :

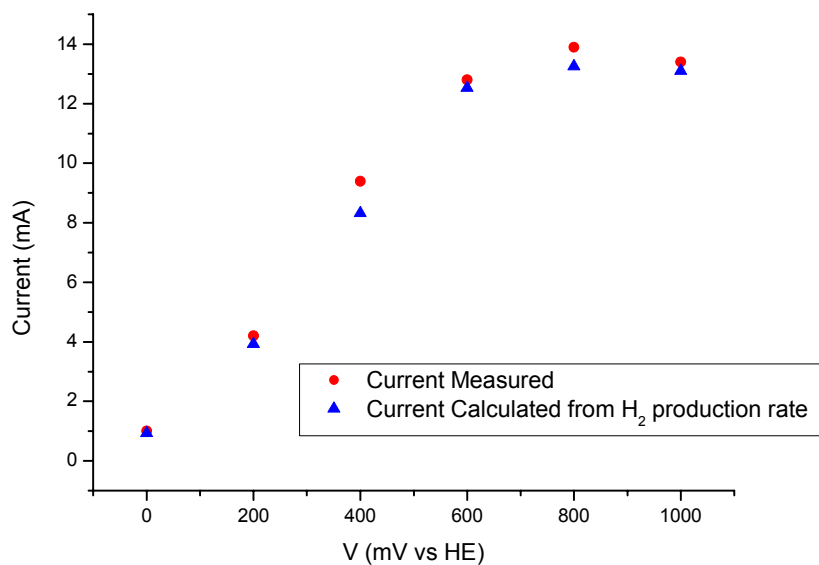


Είναι αυτονόητο ότι σε περίπτωση επιβολής δυναμικού αρνητικότερου από το εκάστοτε ανοιχτό κύκλωμα οι ρόλοι των ηλεκτροδίων αντιστρέφονται, τότε η παραγωγή υδρογόνου γίνεται στο ηλεκτρόδιο της τιτάνιας και του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα έντασης – τάσης που προκύπτει από την επιβολή διαφόρων τιμών δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 5.9, όπου ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH, με μαύρα τετράγωνα είναι τα σημεία που ελήφθησαν σε σκοτάδι ενώ τα κόκκινα τρίγωνα είναι τα σημεία που ελήφθησαν κατά την ακτινοβόληση του ηλεκτροδίου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα για επιβαλλόμενα δυναμικά αρνητικότερα των -250mV παρατηρείται απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος που αντιστοιχεί σε παραγωγή υδρογόνου στην τιτάνια, ενώ το αντίστοιχο φαινόμενο για δυναμικά θετικότερα των 1600mV είναι η παραγωγή οξυγόνου. Οι περιοχές αυτές, για  $E < -250\text{mV}$  και για  $E > 1600\text{mV}$ , είναι ουσιαστικά εκτός ενδιαφέροντος καθώς οποιοδήποτε υλικό ικανό να άγει ρεύμα στα δυναμικά αυτά και σε αντίστοιχες συνθήκες θα παράγει υδρογόνο και οξυγόνο αντίστοιχα, αφού το απαιτούμενο δυναμικό για την διάσπαση του νερού είναι θερμοδυναμικά 1,23V, που μαζί με τις υπερτάσεις φθάνει τα 1,6V. Το ενδιαφέρον μας θα εστιαστεί στην ενδιάμεση περιοχή δυναμικών και επί της ουσίας :  $-0,4\text{V} < E < 1\text{V}$ . Επανερχόμενοι στο σχήμα 5.9



Σχήμα 5. 9 Χαρακτηριστικό διάγραμμα έντασης – τάσης με & χωρίς ακτινοβοληση του δείγματος



Σχήμα 5. 10 Πειραματική επιβεβαίωση της ισχύος της εξίσωσης 3.10

παρατηρούμε ότι στην ενδιάμεση αυτή περιοχή το ρεύμα σε σκοτάδι είναι πάρα πολύ μικρό, ουσιαστικά σχεδόν μηδενικό. Αρχίζει να παίρνει θετικές τιμές μετά το σημείο b στο σχήμα 5.9, δηλαδή θετικότερα από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Για δυναμικά θετικότερα από αυτό έχουμε παραγωγή υδρογόνου στη κάθοδο. Αντιθέτως κατά την ακτινοβόληση του ηλεκτροδίου παρατηρείται ροή θετικού ρεύματος πολύ νωρίτερα (σημείο a στο σχήμα 5.9). Παρόλα αυτά η εμφάνιση του ρεύματος γίνεται σε δυναμικά θετικότερα του 0, γεγονός που αποδεικνύει ότι η παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα στο βραχυκύκλωμα και ότι η επιβολή δυναμικού είναι απαραίτητη. Ακόμα είναι εμφανές ότι η ένταση του ρεύματος είναι πολύ μεγαλύτερη κατά την ακτινοβόληση. Το τελευταίο συνεπάγεται ότι κατά την ακτινοβόληση παράγεται υδρογόνο με μεγαλύτερο ρυθμό και σε δυναμικά όπου σε σκοτάδι δεν πραγματοποιείται καν η αντίδραση, αλλά ακόμα είναι φανερό ότι χρειάζονται μικρές υπερτάσεις για την επίτευξη του ρυθμού αυτού.

Πρέπει στο σημείο αυτό να αναφέρουμε ότι στη βιβλιογραφία τα σημεία a,b του σχήματος 5.9 και αντίστοιχων διαγραμμάτων αναφέρονται ως «δυναμικό εκκίνησης» (onset potential)[12-15], από το οποίο σύμφωνα με την εξίσωση του Butler [16] και το μοντέλο των Schottky-Gärtner [17] μπορεί να υπολογιστεί το δυναμικό  $E_{FB}$  (flat – band potential) του ημιαγωγού. Το μοντέλο αυτό όμως αποτυγχάνει να εφαρμοστεί σε νανοδομημένα και νανοπορώδη υλικά όπως η τιτάνια που χρησιμοποιούμε καθώς η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη δεν συμπεριφέρεται μακροσκοπικά ως ένωση τύπου Schottky [18-19].

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, υπάρχει πλήρης αντιστοίχιση της έντασης του ρεύματος με τον ρυθμό αντίδρασης σύμφωνα με την εξίσωση 3.10 :  $I=nF\Gamma$  , όπου το n στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίσο με 2 σύμφωνα με την αντίδραση 5.2. Η επιβεβαίωση της ισχύος της εξίσωσης αυτής στα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.10. Στο διάγραμμα αυτό με κόκκινους κύκλους είναι οι τιμές έντασης ρεύματος για διάφορα επιβαλλόμενα δυναμικά, όπως μετρήθηκαν από τον ποτενσιοστάτη, ενώ με μπλε τρίγωνα είναι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, όπως αυτός υπολογίστηκε με τον αέριο χρωματογράφο ,που έχει μετατραπεί σε ρεύμα με χρήση της εξίσωσης Faraday 3.10. Η συμφωνία των τιμών είναι οφθαλμοφανής, έτσι κάθε φορά

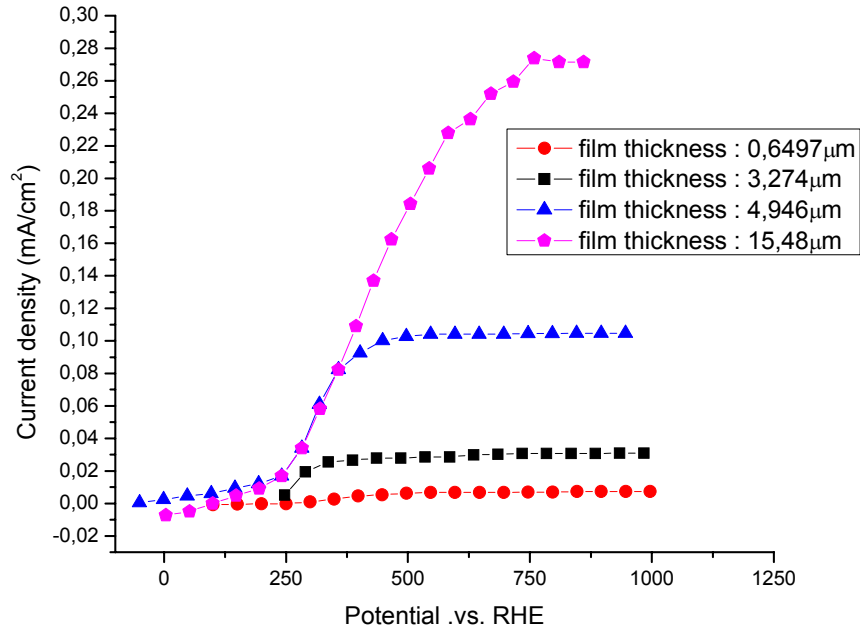
που συζητάμε για ένταση ρεύματος υπονοείται ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και αντίστροφα.

#### **5.2.4 Η επίδραση του πάχους του φιλμ στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου**

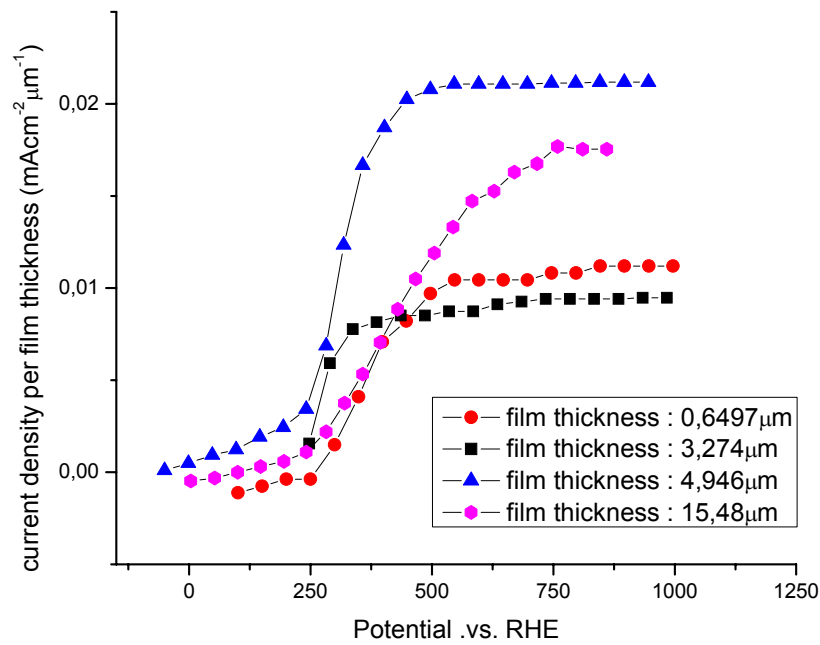
Με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του πάχους του φιλμ, ή ισοδύναμα της ποσότητας εναποτιθεμένου διοξειδίου του τιτανίου, στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων όπου για ίδιες συνθήκες (ηλεκτρολύτη 0,1M NaOH, θερμοκρασία δωματίου, ροές αερίων 30cc/min κλπ), εξετάζεται η μεταβολή της έντασης ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.11 για κάποια χαρακτηριστικά πάχη. Η ύπαρξη περισσώτερου φωτοηλεκτροκαταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος. Παρατηρούμε επίσης ότι από κάποιο επιβαλλόμενο δυναμικό και πάνω το ρεύμα δεν μεταβάλλεται φθάνοντας ουσιαστικά σε οριακή τιμή. Η εμφάνιση οριακού ρεύματος θα μπορούσε να οφείλεται είτε στους περιορισμούς από την μεταφορά μάζας (αντιδρώντων προς την ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια ή προϊόντων μακριά από αυτήν προς το κύριο όγκο του διαλύματος), είτε σε πλήρη κάλυψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη. Καθόσον ο ρυθμός αυξάνει, με αύξηση της ποσότητας καταλύτη, για την ίδια γεωμετρία (στα ηλεκτρόδια αλλάζει μόνο η μια διάσταση), είναι λογικό το συμπέρασμα ότι το οριακό ρεύμα οφείλεται στην πλήρη κάλυψη των ενεργών θέσεων του ηλεκτροκαταλύτη.

Ένα ακόμα φαινόμενο γίνεται αντιληπτό με την προσεκτική μελέτη του διαγράμματος 5.11 : το γεγονός της μεταβολής του δυναμικού εκκίνησης του οριακού ρεύματος προς θετικότερα δυναμικά με αύξηση του πάχους του φιλμ. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διεγερμένα ηλεκτρόνια χρειάζεται να καλύψουν μεγαλύτερη (κατά μέσο όρο) απόσταση ώστε να φθάσουν στο αγώγιμο υπόστρωμα, έτσι απαιτείται η ύπαρξη ισχυρότερου ηλεκτρικού πεδίου για την αποτελεσματική συγκομιδή του συνόλου των ηλεκτρονίων αυτών.

Αν και η αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με αύξηση του πάχους του φιλμ, της ποσότητας, δηλαδή, φωτοηλεκτροκαταλύτη είναι λογική και αναμενόμενη, η σχέση της αύξησης αυτής του ρεύματος με το πάχος του φιλμ δεν είναι γραμμική όπως φαίνεται στο σχήμα 5.12. Στο διάγραμμα αυτό η πυκνότητα ρεύματος είναι διαιρεμένη



Σχήμα 5. 11 Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος – τάσης για διάφορα πάχη ημιαγώγιμου φιλμ.



Σχήμα 5. 12 Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διαιρεμένης με το πάχος του φιλμ – τάσης για διάφορα πάχη ημιαγώγιμου φιλμ

με το πάχος του κάθε φιλμ. Υπό αυτό το πρίσμα, οι ρόλοι αντιστρέφονται καθώς ως αποτελεσματικότερο δεν εμφανίζεται το φιλμ με την μεγαλύτερη ποσότητα φωτοηλεκτροκαταλύτη αλλά αυτό με μία ενδιάμεση ποσότητα, με πάχος 5μm. Το γεγονός ότι ηλεκτρόδιο με αυτό το πάχος παρουσιάζει και το χαμηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος όπως φαίνεται στο σχήμα 5.8 κάθε άλλο παρά τυχαίο είναι! Είναι λογικό να υφίσταται ένα βέλτιστο πάχος φιλμ για την διεργασία. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχουν ανταγωνιστικά φαινόμενα που επηρεάζουν την απόδοση. Όπως συζητήσαμε παραπάνω το ποσό των ενεργών κέντρων είναι ένα από αυτά. Από την άλλη μεριά όμως καθώς το πάχος αυξάνεται τα φωτόνια σταδιακά δεν φθάνουν στα βαθύτερα στρώματα του ημιαγωγού ώστε να τον ενεργοποιήσουν, με αποτέλεσμα παρόλο που γίνεται συγκομιδή όλων των φωτονίων, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια συναντούν στρώματα ημιαγωγού που, επί της ουσίας βρίσκονται σε σκοτάδι, και επομένως έχουν και αυξημένη ωμική αντίσταση. Επιπλέον η αύξηση της μέσης διαδρομής του ηλεκτρονίου μέχρι να φθάσει στο αγώγιμο υπόστρωμα αυξάνει και την πιθανότητα επανασύνδεσης του με μια οπή, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις οπές στη διαδρομή τους από το όποιο σημείο του ημιαγωγού δημιουργηθούν μέχρι τη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη. Στο άλλο άκρο, αν το πάχος του φιλμ είναι μικρότερο από το βάθος διείσδυσης του φωτός, για κάποιο ποσοστό φωτονίων το ηλεκτρόδιο θα είναι διάφανο και αυτά δεν θα συλληφθούν. Αν ληφθεί υπόψιν ότι το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης ( $\alpha$ ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δίνεται από [20] :

$$\ln[\alpha (\mu\text{m}^{-1})] = 29 - 85 \lambda (\mu\text{m}) \quad (5.3)$$

,που για μήκος κύματος 365nm προκύπτει βάθος διείσδυσης στα 7μm σε συνδυασμό με τα παραπάνω η τοποθέτηση του βέλτιστου πάχους, όπως αυτό προκύπτει από τα πειράματα στα 5μm είναι ρεαλιστική.

Μία ακόμη διαφαινόμενη συσχέτιση που προκύπτει είναι η διασύνδεση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ) με το μέγιστο ρεύμα ( $I_{max}$ ). Είναι γεγονός ότι για όλα τα ηλεκτρόδια ισχύει ότι όσο μικρότερο είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση του ηλεκτροδίου αυτού. Η διασύνδεση αυτή παρατηρήθηκε όχι μόνο για πειράματα όπου μεταβάλλεται το πάχος του ηλεκτροδίου

αλλά και για πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο ηλεκτρόδια με διάφορους ηλεκτρολύτες όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

### **5.2.5 Η επίδραση του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό**

Η επίδραση του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό μελετήθηκε με δύο τρόπους : α) την επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη και β) την επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη

#### **5.2.5.1 Η επίδραση του pH του ηλεκτρολύτη**

Σε προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας όλες τις συνθήκες σταθερές και μεταβάλλοντας το pH βρέθηκε ότι ο βέλτιστος ρυθμός σε συνδυασμό με τη σταθερότητα του ηλεκτρολύτη λαμβάνοταν σε pH 13. Εξετάστηκαν διαλύματα αλάτων όπως  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  καθώς και συγκεντρώσεις  $\text{NaOH}$  0,1 , 0,01 και 1M. Στα ουδέτερα pH η ένταση του ρεύματος ήταν μικρότερη απ' ότι σε βασικά pH, για τις ίδιες υπερτάσεις. Το τελευταίο είναι λογικό δεδομένης της τάσης του διοξειδίου του τιτανίου να σχηματίζει δεσμούς με τις ρίζες υδροξυλίου [21]. Τα υψηλότερα ρεύματα παρατηρήθηκαν σε pH 14, στο οποίο όμως το ηλεκτρόδιο παρουσίαζε σημάδια διάβρωσης μετά από λίγες ώρες πειραμάτων. Τα σημάδια διάβρωσης ήταν εμφανή οπτικώς αλλά και στη μείωση της απόδοσης. Τελικώς επιλέχτηκε το pH 13 για την διεξαγωγή του κύριου όγκου των πειραμάτων, άλλωστε στη βιβλιογραφία είναι το συνηθέστερο pH που απαντάται σε φωτοηλεκτροχημικά πειράματα.

#### **5.2.5.1 Η επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη**

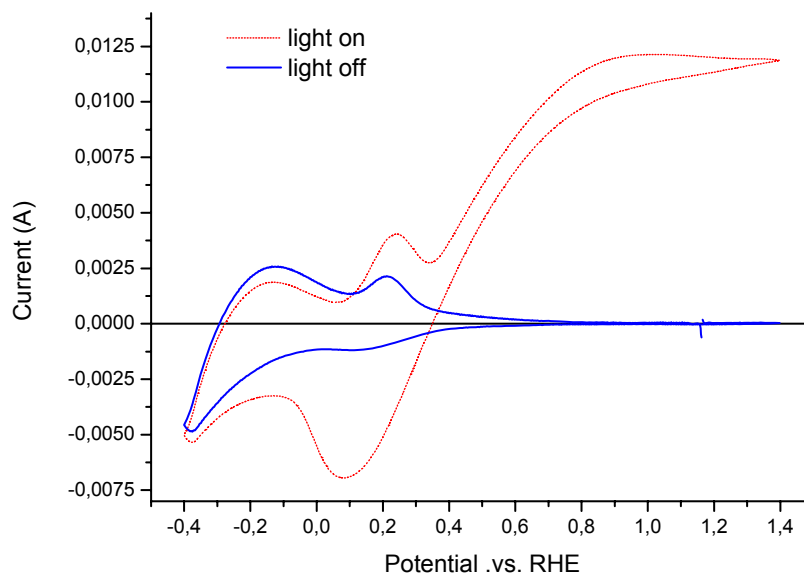
Ως προς το είδος του ηλεκτρολύτη εξετάστηκαν τα Na, K, Li ως ανιόντα στους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ . Το καυστικό κάλιο έδωσε τις μικρότερες τιμές ρεύματος σε σχέση με τα άλλα δύο. Τα καυστικό νάτριο και λίθιο έδωσαν παρόμοιες τιμές ρεύματος αλλά δεδομένης της τοξικότητας του Li προτιμήθηκε

η χρήση του νατρίου. Έτσι στην πλειοψηφία των πειραμάτων ο ηλεκτρολύτης είναι 0,1M NaOH.

### 5.2.6 Κυκλική Βολταμετρία

Με σκοπό την μελέτη της απόκρισης του ηλεκτροδίου στην ακτινοβολή αλλά και στην επιβολή δυναμικού πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα από τα πειράματα αυτά παρουσιάζεται στο σχήμα 5.13. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα σε σκοτάδι (συμπαγής μπλε γραμμή) και υπό ακτινοβολή (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή). Ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH ενώ ο ρυθμός σάρωσης ήταν 5mV/sec. Τα παρουσιαζόμενα φάσματα αντιστοιχούν σε σταθερά βολταμογραφήματα. Το κάτω όριο της σάρωσης τέθηκε στα -0,4V καθώς προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι σε αρνητικότερα δυναμικά ο φωτοηλεκτροκαταλύτης εμφανίζει σημάδια φωτοδιάβρωσης (σχήμα 2.13 , [22]). Το άνω όριο έχει τεθεί το 1,4V.

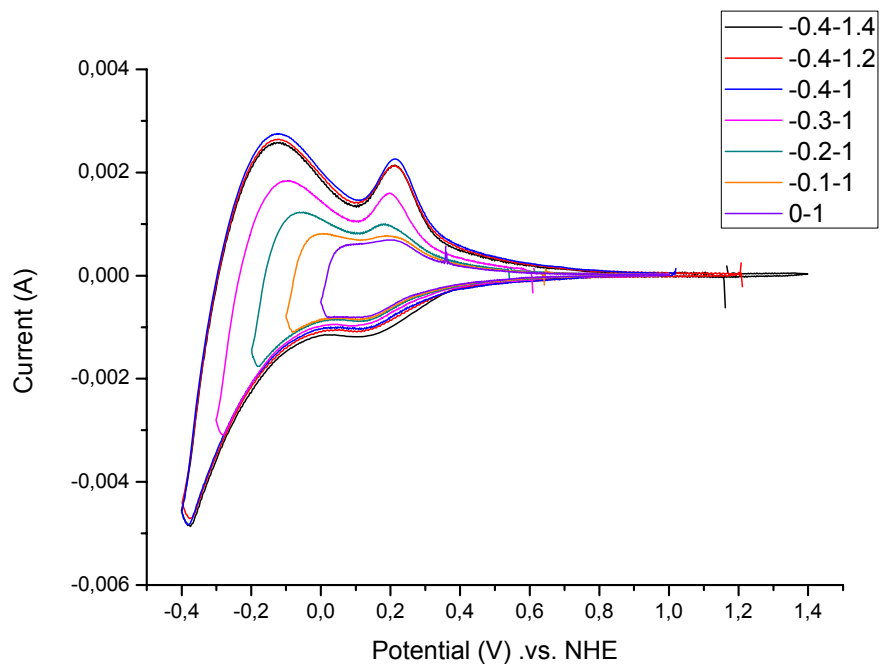
Περίπου στα 0,1V μια κορυφή αναγωγής παρατηρείται κατά την καθοδική σάρωση. Κατά την ανοδική σάρωση παρατηρείται μια ανοδική κορυφή στα 0,2V. Οι κορυφές



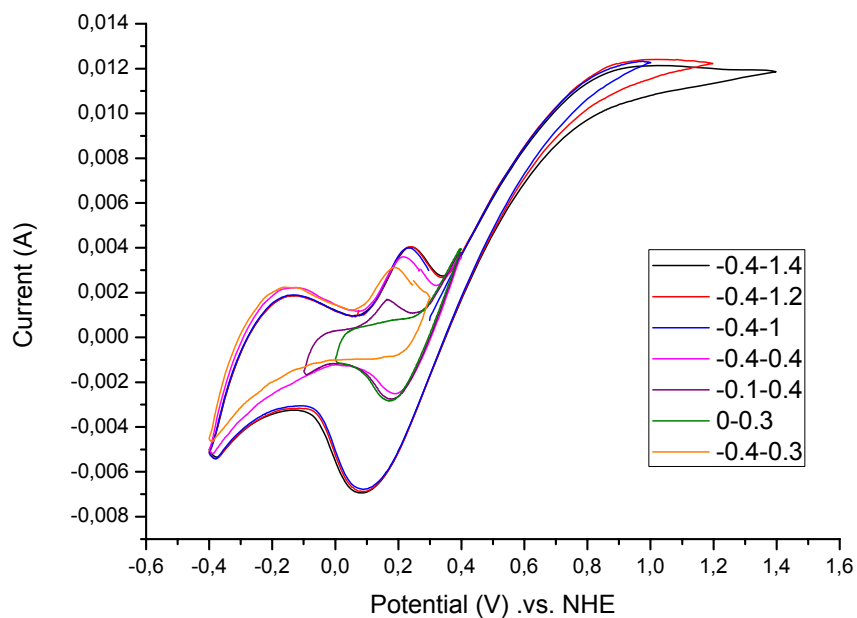
Σχήμα 5. 13 Κυκλικό βολταμογράφημα σε 0,1MNaOH σε σκοτάδι και υπό ακτινοβολή του δείγματος.

αυτές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδονται στην μετάβαση του  $Ti^{III} \leftrightarrow Ti^{IV}$  [1,2,5,23-25]. Σε αρνητικότερα δυναμικά πραγματοποιείται παραγωγή  $H_2$  καθώς κινούμαστε καθοδικά. Αντίστοιχα κατά την εκκίνηση της ανοδικής σάρωσης περνάμε στην περιοχή οξειδωσης του υδρογόνου. Το μέγιστο της κορυφής οξειδωσης του υδρογόνου είναι στα  $-0,15V$ . Στην περιοχή από  $0,4V$  έως  $1,4V$  σε σκοτάδι δεν εμφανίζεται κανένα σημαντικό ρεύμα υποδηλώνοντας ότι η τιτάνια είναι ηλεκτροχημικά ανενεργή. Αντίθετα, όπως είναι αναμενόμενο, κατά την ακτινοβόληση, ένα ανοδικό φωτορεύμα παρατηρείται, το οποίο αυξάνει με το δυναμικό, φθάνοντας σε πλατώ μετά τα  $0,8V$ . Το οριακό αυτό ρεύμα αντιστοιχεί στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό ηλεκτρονίων – οπών στην περιοχή διαχωρισμού φορτίου [26]. Η εμφάνιση του φωτορεύματος κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού οδηγεί σε μια σημαντική αύξηση της αναγωγικής κορυφής στα  $0,1V$ , υποδηλώνοντας με τον τρόπο αυτό την ηλεκτροχημική ενεργοποίηση της τιτάνιας και της ικανότητας να αλληλεπιδρά και να χημοροφά οξειδικά είδη όπως τα  $OH_{ad}$  σε θετικά δυναμικά. Η ανοδική κορυφή στα  $0,2V$  εμφανίζεται ενισχυμένη κατά την ακτινοβόληση, αλλά όχι όσο η αναγωγική κορυφή. Είναι αξιοσημείωτο ότι η περιοχή παραγωγής – οξειδωσης του υδρογόνου δεν διαφοροποιείται με την ακτινοβόληση.

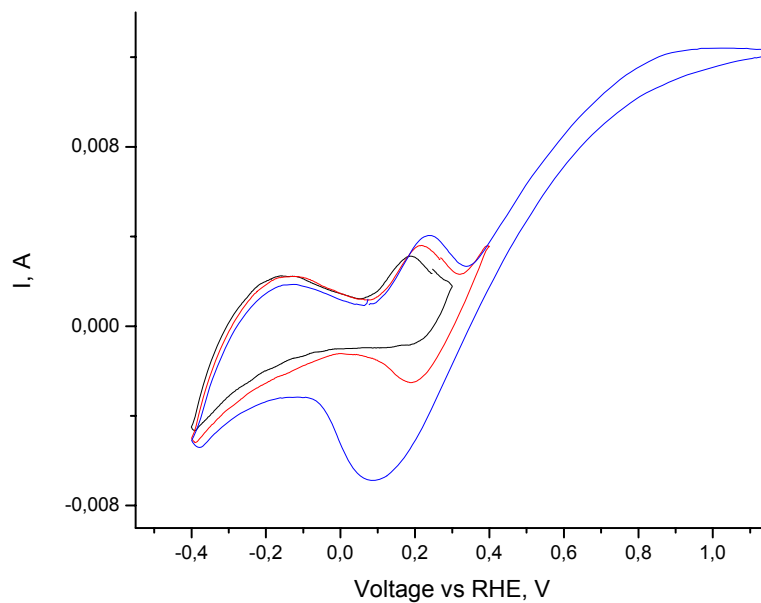
Σε αναζήτηση μιας βαθύτερης κατανόησης και συναίσθησης της φυσικής προέλευσης των προαναφερθέντων κορυφών αναγωγής και οξειδωσης στην περιοχή από τα  $-0,4V$  έως τα  $1,4V$ , πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας μεταβάλλοντας σε κάθε ένα από αυτά το άνω και κάτω όριο σάρωσης. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 5.14 και 5.15 για σκοτάδι και υπό ακτινοβόληση αντίστοιχα. Οι λεπτομέρειες του σχήματος 5.15, στις οποίες θα εστιάσουμε την ανάλυσή μας παρουσιάζονται στα σχήματα 5.16 και 5.17 για την διαφοροποίηση του άνω και κάτω ορίου της σάρωσης αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16 η αναγωγική κορυφή στα  $0,2V$  σχετίζεται άμεσα με τα οξειδικά είδη που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια της τιτάνιας σε δυναμικά θετικότερα από τα  $0,4V$ . Η μεταβολή του άνω άκρου της σάρωσης σε μικρότερα δυναμικά έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αναγωγικής κορυφής και την μετατόπιση της κορυφής σε θετικότερα δυναμικά. Η κορυφή εξαφανίζεται αν το άνω όριο της σάρωσης τεθεί στα  $0,3V$ . Είναι ενδιαφέρον ότι η ανοδική κορυφή οξειδωσης στα  $0,25V$  επηρεάζεται ελάχιστα, ενώ το μέγιστό της



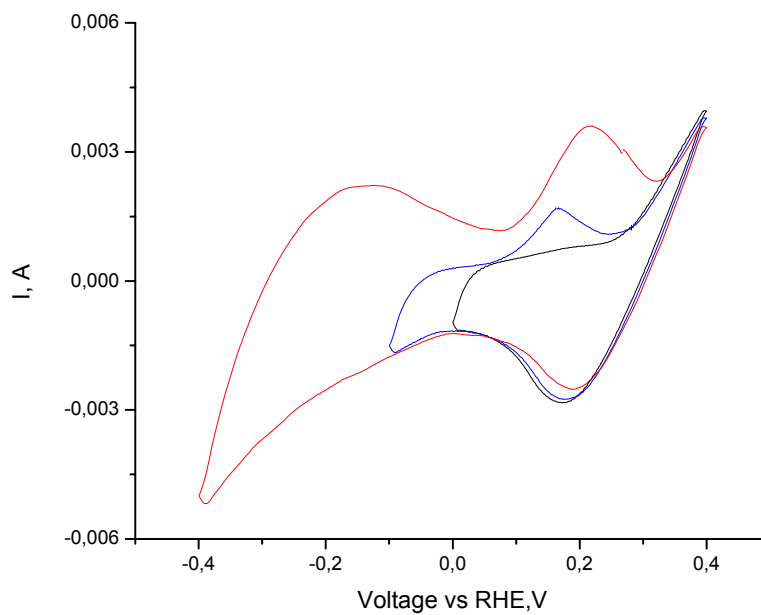
**Σχήμα 5. 14** Κυκλικά βολταμογράφημα σε σκοτάδι με διάφορα όρια σάρωσης σε 0,1MNaOH



**Σχήμα 5. 15** Κυκλικά βολταμογράφημα υπό ακτινοβόληση με διάφορα όρια σάρωσης σε 0,1MNaOH



**Σχήμα 5. 16** Λεπτομέρεια της διαφοροποίησης του άνω ορίου σάρωσης του σχ.5.15

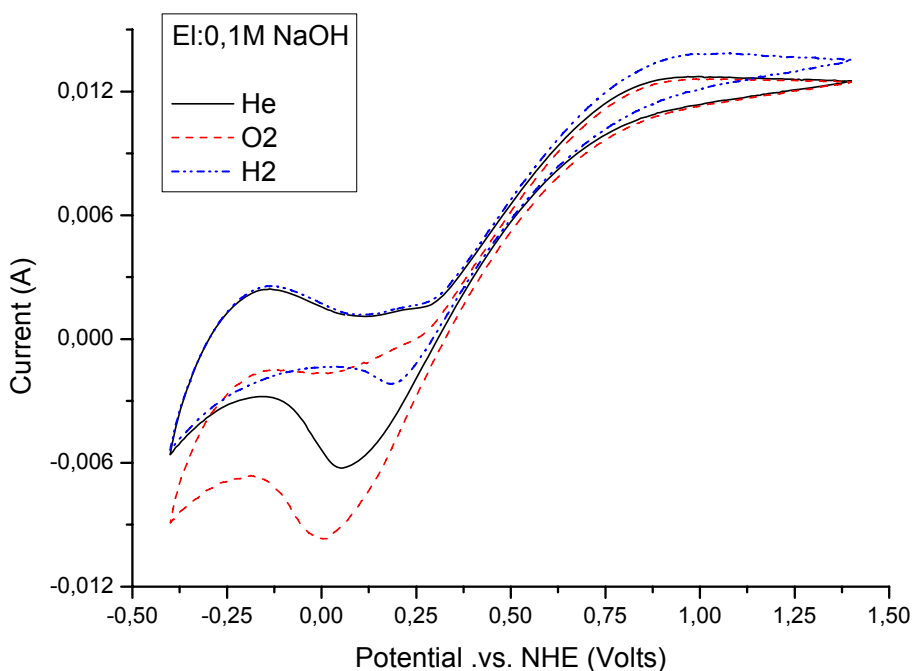


**Σχήμα 5. 17** Λεπτομέρεια της διαφοροποίησης του κάτω ορίου σάρωσης του σχ.5.15

μεταβάλλεται κατά μόλις 0,07V. Παρόλαυτα καμία επίδραση δεν παρατηρείται στην κορυφή οξειδωσης του υδρογόνου στα -0,15V.

Όπως φαίνεται καθαρά στο σχήμα 5.17 οι δύο κορυφές οξειδωσης κατά την ανοδική σάρωση επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την διαφοροποίηση του κάτω ορίου σάρωσης του κυκλικού βολταμογραφήματος προς θετικότερα δυναμικά. Η κορυφή που είχε παρατηρηθεί στα 0,2V εξαφανίζεται όταν το κάτω όριο σάρωσης τεθεί στα 0V. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ξεκάθαρα ότι οι κορυφές αναγωγής και οξειδωσης στα 0,1V και 0,25V αντίστοιχα δεν αντιστοιχούν στην ίδια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Η κορυφή οξειδωσης στα 0,25V πρέπει να σχετίζεται με την οξείδωση του  $Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$ . Τα είδη  $Ti^{III}$ , όμως σχηματίζονται σε δυναμικά αρνητικότερα του μηδενός (σχ 5.17). Πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13 ο σχηματισμός των ειδών αυτών ενισχύεται σημαντικά κατά την ακτινοβόληση.

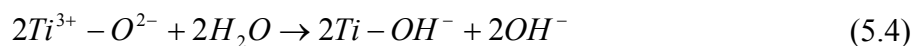
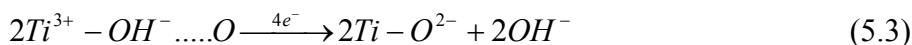
Όπως αναφέρθηκε η κορυφή αναγωγής στα 0,1V υπό ακτινοβόληση μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των  $OH_{ad}$  ειδών. Ο ισχυρισμός αυτός ενισχύεται από το πείραμα του σχήματος 5.18. Όπως απεικονίζεται σε αυτό, η αναγωγική κορυφή σχεδόν εξαφανίζεται όταν στην αέρια παροχή εισαχθεί υδρογόνο, υποδηλώνοντας ότι το



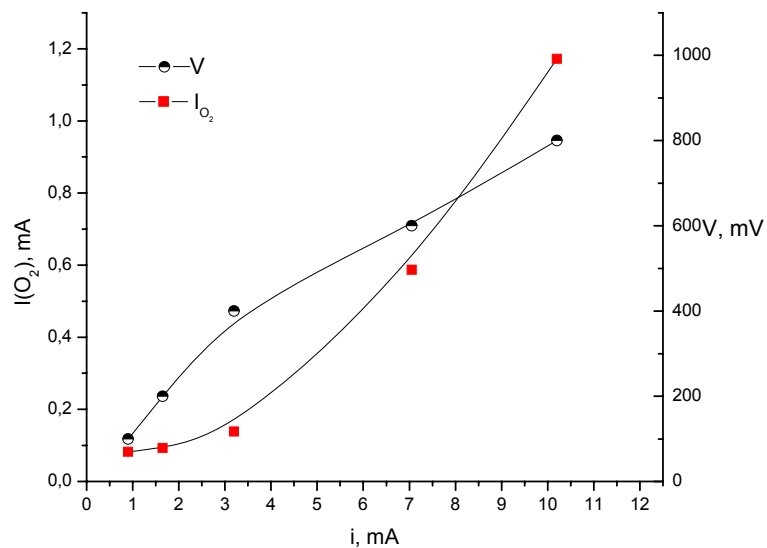
Σχήμα 5. 18 Κυκλικό βολταμογράφημα παρουσία He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> στην παροχή αερίου

υδρογόνο αντιδρά κατευθείαν με τα οξειδικά είδη που έχουν σχηματισθεί κατά την ανοδική σάρωση.

Η εκτέλεση του πειράματος με παροχή οξυγόνου δεν αλλάζει το σχήμα του κυκλικού βολταμογραφήματος όπως αυτό έχει καταγραφεί με παροχή ηλίου, παρά το μετατοπίζει σε αρνητικότερα δυναμικά. Ακόμα η κορυφή στα -0,2V που έχει αντιστοιχηθεί στην οξείδωση του υδρογόνου έχει ελαττωθεί. Η μετατόπιση του φάσματος σε αρνητικότερα δυναμικά δείχνει ότι το οξυγόνο αντιδρά ηλεκτροκαταλυτικά με την επιφάνεια της τιτάνιας, πιθανότατα με τις θέσεις  $Ti^{III}$  που έχουν σχηματισθεί υπό ηλεκτροχημικά αναγωγικές συνθήκες, δηλαδή σε δυναμικά αρνητικότερα των 0,25V. Η εξαφάνιση της κορυφής οξείδωσης του υδρογόνου στα -0,2V είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης των ροφημένων ειδών  $H_{ad}$  με το διαλελυμένο στον ηλεκτρολύτη οξυγόνο. Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε συμφωνία με το μηχανισμό αντιδράσεων που έχουν προτείνει οι Salvador και Guitierrez [27] :

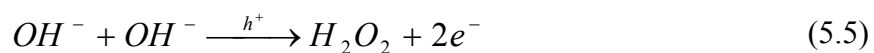


Η οξειδωτική κατάσταση , όπως προαναφέρθηκε υφίσταται στη  $Ti^{III}$  που εκτός από τα τυχόντα ενυπάρχοντα είδη, σχηματίζεται σε αρνητικά δυναμικά[28]. Αυτά τα ανηγμένα είδη πρέπει να τοποθετούνται εντός του ενεργειακού χάσματος και ακριβώς κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας [28]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13 άλλωστε η περιοχή οξείδωσης – παραγωγής υδρογόνου δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από την ακτινοβολή , υποδηλώνοντας ότι ο σχηματισμός των ανηγμένων  $Ti^{III}$  ειδών έχει συγκεκριμένα όρια. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιοχή δυναμικών θετικότερα των 0,35V αντιστοιχεί στην περιοχή παραγωγής οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της τιτάνιας. Αυτό επιβεβαιώνεται από την μικρή υστέρηση που εμφανίζεται στο πείραμα του σχήματος 5.19. Στο διάγραμμα αυτό το μετρούμενο ρεύμα κατά την ακτινοβολή και το μετρούμενο σε πραγματικό χρόνο από τον αέριο χρωματογράφο παραγόμενο οξυγόνο μετατρεπόμενο σε ρεύμα μέσω της εξίσωσης Faraday 3.10 αναπαριστώνται γραφικά συναρτήσει του εκάστοτε επιβαλλόμενου δυναμικού. Είναι εμφανές ότι το οξυγόνο ουσιαστικά εμφανίζεται μετά τα 250mV που είναι και το δυναμικό εκκίνησης του φωτορεύματος. Μόνο ένα μέρος του



**Σχήμα 5. 19** Διάγραμμα τάσης – έντασης του πειραματικά μετρούμενου ρεύματος (μαύροι ρόμβοι), και του ρεύματος υπολογισμένου από το μετρηθέν αέριο οξυγόνο(κόκκινα τεράγωνα)

μετρούμενου ρεύματος αντιστοιχεί στο παραγόμενο οξυγόνο. Η εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή οξυγόνου αυξάνει με αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού και φθάνει το 10% στα 0,8V και I= 10mA. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ανοδική παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσω της αντίδρασης 5.5 καθώς και ότι ο σχηματισμός μοριακού αέριου οξυγόνου μπορεί να μην πηγάζει από μια αμιγώς ηλεκτροχημική διεργασία αλλά από την διάσπαση του υπεροξειδίου σύμφωνα με την αντίδραση 5.6 :



Έτσι σύμφωνα και με το σχήμα 5.19 το μεγαλύτερο ποσοστό του ρεύματος συμβάλει στο σχηματισμό υπεροξειδίου (αντίδραση5.5), που διαλύεται στον ηλεκτρολύτη και ένα μικρό μέρος στο σχηματισμό οξυγόνου (αντίδραση5.6) που περνά στην αέρια φάση.

### 5.3 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Από τα αποτελέσματα των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των φωτοηλεκτροκαταλυτών προκύπτουν τα εξής χρήσιμα συμπεράσματα :

- Τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο της παραγράφου 4.1 είναι μηχανικά και χημικά σταθερά στις συνθήκες που ενδιαφέρουν.
- Ο τρόπος παρασκευής έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών μικροπορωδών φιλμ από διοξείδιο του τιτανίου, αποτελούμενα από κόκκους διαμέτρου 15nm.
- Το διοξείδιο του τιτανίου είναι αποκλειστικά ανατάσης με ενεργειακό χάσμα στα 3,47eV.
- Το πάχος των φιλμ είναι πλήρως ελεγχόμενο από τον αριθμό κύκλων παρασκευής και ανάλογο της μάζας της εναποτιθεμένης τιτάνιας.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν με σκοπό την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρολύτη καυστικό Νάτριο, που έδειξε την αποτελεσματικότερη συμπεριφορά ως ηλεκτρολύτης. Το pH διεξαγωγής των πειραμάτων επιλέχτηκε να είναι 13 καθώς σε αυτό το pH ο συνδυασμός αποτελεσματικότητας και σταθερότητας του καταλύτη ήταν βέλτιστος.

Η ακτινοβολήση του καταλύτη τον ενεργοποιεί, διεγείροντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργώντας οπές στη ζώνη σθένους, γεγονός που είναι φανερό τόσο από τις μεταβολές στις αντιστάσεις  $R_{\Omega}$  και  $R_p$  στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, όσο και από τις μεταβολές στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και στην ένταση του ρεύματος στις μετρήσεις έντασης – τάσης.

Όμως η διέγερση της τιτάνιας δεν είναι αρκετή στις περισσότερες περιπτώσεις ώστε να δύναται να παραχθεί υδρογόνο αυθόρμητα στο βραχυκύκλωμα καθώς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι συνήθως θετικό. Έτσι είναι αναγκαία η επιβολή θετικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Παρόλαυτα η

επιβολή μόλις μερικών δεκάδων ή λίγων εκατοντάδων mV είναι αρκετή ώστε να δώσει έναν ικανοποιητικό ρυθμό.

Η ένταση του ρεύματος κατά την επιβολή δυναμικού αποδείχθηκε ότι αντιστοιχεί πλήρως στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Αντίθετα στο ηλεκτρόδιο εργασίας η ένταση του ρεύματος έχει μικρή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή οξυγόνου φθάνοντας στο 10% στα 0,8V. Το υπόλοιπο ρεύμα συμβάλει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ακόμη εξετάστηκε η επίδραση του πάχους του φιλμ στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και τα πειράματα απέδειξαν ότι το βέλτιστο πάχος είναι στα 5μm. Στο πάχος αυτό ελήφθησαν οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος αλλά και το μικρότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Τέλος στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας όλες οι κορυφές εξετάστηκαν και ταυτοποιήθηκαν. Η κορυφή οξείδωσης στα 0,25V αποδείχθηκε ότι σχετίζεται με την οξείδωση του  $Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$ , η κορυφή αναγωγής στα 0,1V αποδόθηκε στην αναγωγή των  $OH_{ad}$  ειδών, ενώ η κορυφή οξείδωσης στα -0,2V αποτελεί την κορυφή οξείδωσης του υδρογόνου.

## 5.4 Βιβλιογραφία

- [1] J.Georgieva et al., *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2076
- [2] S. Karuppuchammy et al., *Applied Surface Science* 253 (2006) 2924–2929
- [3] S. Karuppuchammy et al., *Solid State Ionics* 151 (2002) 19– 27
- [4] F.Y. Oliva et al., *Journal of Photochem. & Photob. A: Chemistry* 146 (2002) 175–188
- [5] K. Tammeveski et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (2) 669-676 (1999)
- [6] B.R.Sankapal et al., *C. R. Chimie* 9 (2006) 702–707
- [7] U. Backman, et al., *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 81– 87
- [8] N. Bao et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*
- [9] Z. Zhang et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179–185
- [10] A.I. Kontos et al., *Catalysis Today* 101 (2005) 275–281
- [11] J. Krysa et al., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5255–5260
- [12] T. Lindgren et al., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 5709-5716
- [13] S.-E. Lindquist et al., *Journal of Molecular Catalysis*, 38 (1986) 131 – 155
- [14] S. Takabayashi et al., *Journal of Photoch.and Photob. A: Chem.* 166 (2004) 107–113

- [15] C. A. Koval et al., Chem. Rev. 92, (1992), 411-433
- [16] M. A. Butler, J. Appl. Phys., 48, (1977), 1914
- [17] W. W. Gärtner, Phys. Rev., 116 (1959), 84
- [18] I. Shiyanskaya et al., J. of The Electrochem.Soc, 146 (1) (1999), 243-249
- [19] A. J. Bard, J. Phys. Chem., 86, (1982), 172
- [20] S. Sodergren et al J. Phys. Chem., 98, (1994), 5552
- [21] U. Diebold et al., Surface Science Reports, 48 (2003), 53-229
- [22] J. Gerischer et al., Solar energy conversion , Springer , Berlin (1979), p 115-72
- [23] S. Ardizzone et al, Journal of Electroanalytical Chemistry (2007)
- [24] T. Lindgren, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 145–157
- [25] B.E. Hayden et al., Electrochem. Comm. 3 (2001), 390-394
- [26] T.Lana et al., J.Phys.Chem B, 108 (39), (2004), 15172
- [27] Salvador et al., Chemical Physics letters, 86, (1982), 131
- [28] Salvador et al., Surf. Science 124 (1983),398-406

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### **Φωτο – Επαγόμενη Ηλεκτρο – Αναμόρφωση Αλκοολών για την Παραγωγή Υδρογόνου**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο είδαμε ότι στα πειράματα όπου ο ηλεκτρολύτης είναι μόνο NaOH 0,1M, χωρίς την επιβολή θετικού δυναμικού τα ηλεκτρόδια διοξειδίου του τιτανίου δεν είναι ικανά να διασπάσουν το νερό. Αυτό είναι συνέπεια του γεγονότος ότι ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων – οπών δεν είναι αρκετά αποτελεσματικός και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στην πλειοψηφία των περιπτώσεων είναι θετικό ως προς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρατεθούν τα αποτελέσματα της μελέτης της προσθήκης οργανικών ενώσεων στον ηλεκτρολύτη, και συγκεκριμένα της προσθήκης αλκοολών. Ο σκοπός αυτού του εγχειρήματος είναι διπλός. Από την μία πλευρά οι οργανικές ενώσεις, όπως έχει προαναφερθεί, μπορούν να λειτουργήσουν ως θυσιαζόμενες ενώσεις (sacrificial agents) υποβοηθώντας το διοξείδιο του τιτανίου να διαχωρίσει τους φορείς φορτίου πιο αποτελεσματικά καθώς οι οργανικές ενώσεις λειτουργούν ως «παγίδες» (traps) για τις οπές. Ταυτόχρονα όμως στη διαδικασία αυτή οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται, συνεπώς οι πιθανές εφαρμογές καλύπτουν μεγάλο εύρος των βιομηχανικών δραστηριοτήτων : από τον καθαρισμό υδάτων, την απομάκρυνση οργανικών παραπροϊόντων από τα απόβλητα βιομηχανιών κλπ.

Το περιβαλλοντολογικό όφελος από μια διεργασία που διασπά ρύπους και παράγει καύσιμο (υδρογόνο) και μάλιστα, εν δυνάμει, χωρίς την κατανάλωση ενέργειας, κάνοντας χρήση υλικών ελάχιστου κόστους είναι αυταπόδεικτο !!

Έτσι στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η επίδραση του πάχους του φιλμ και η επίδραση του είδους της εκάστοτε αλκοόλης (μεθανόλης, αιθανόλης, ισοπροπανόλης, βουτανόλης και γλυκερόλης) στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

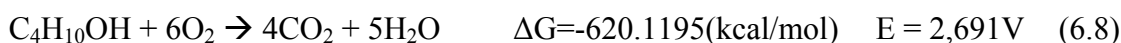
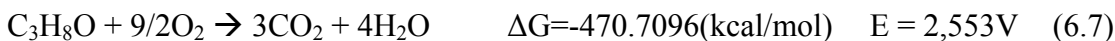
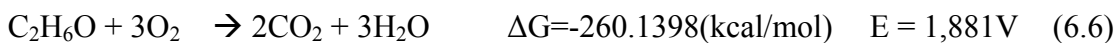
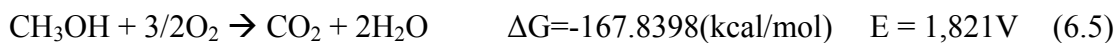
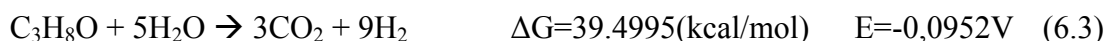
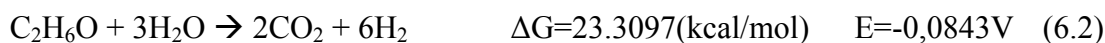
## 6.1 Φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση οργανικών ενώσεων

Η φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση οργανικών ενώσεων σε ημιαγώγιμη φωτοάνοδο αναφέρεται ως αντικείμενο ερεύνης, ήδη, από την δεκαετία του 1960 [1]. Μια δεκαετία αργότερα, δημοσιεύεται η διάσημη, πλέον, εργασία των K. Honda και A. Fujishima [2] στο περιοδικό Nature, όπου αναφέρεται η διάσπαση του νερού σε φωτοάνοδο διοξειδίου του τιτανίου. Μετέπειτα, λεπτές σκόνες, ερευνήθηκαν ως φωτοκαταλύτες και η τιτάνια αναδείχθηκε σε πολύ αποτελεσματικό φωτοκαταλύτη για την διάσπαση οργανικών ενώσεων [3,4]. Την τελευταία 15ετία, με την αύξηση της παγκόσμιας περιβαλλοντολογικής ευαισθησίας, το διοξείδιο του τιτανίου ερευνάται διεξοδικά [5-7], ως πολλά υποσχόμενος φωτοκαταλύτης για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, που δεν αντιμετωπίζονται με συμβατικές τεχνικές. Ήδη έχουν αναφερθεί φωτοκαταλυτικά συστήματα σε πιλοτική κλίμακα [8-9] για τον καθαρισμό υδάτινων πόρων. Συνήθως το διοξείδιο του τιτανίου ερευνάται στη μορφή αιωρήματος, φωτοκαταλυτικά. Παρόλο που το προφανές πλεονέκτημα των αιωρημάτων είναι η πολύ μεγαλύτερη ενεργός επιφάνεια διαθέσιμη για φωτοαντιδράσεις, η χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα έχει σημαντικά πρακτικά προβλήματα όπως την ανάκτηση του φωτοκαταλύτη ιδιαίτερα αν έχει εναποτιθεμένα σε αυτόν μέταλλα όπως πλατίνα, χρυσός κλπ [10-14].

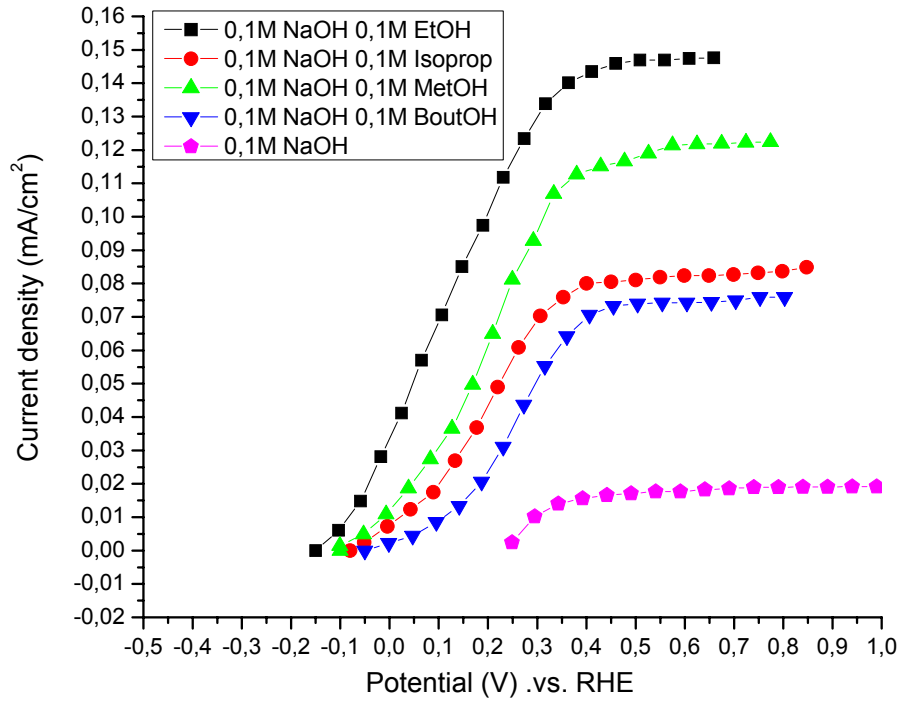
Η προσπάθεια βελτίωσης της απόδοσης του διοξειδίου του τιτανίου έχει ερευνηθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων όπως Pt, Au, Pd έχει βρεθεί ότι βελτιώνει σημαντικά την απόδοση [15-20]. Παρόλα αυτά η πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι η φωτοηλεκτροχημική [21-23], όπου ο καταλύτης είναι σταθεροποιημένος σε υπόστρωμα και υφίσταται η δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού αντίδρασης μέσω της ρύθμισης του δυναμικού. Η αποτελεσματικότητα μεγιστοποιείται, στην τελευταία περίπτωση, με την χρήση μικροπορώδους, νανοκρυσταλλικής τιτανίας [24]. Η μέθοδος αυτή έχει τη δυναμική να συνδυάσει τη χρήση μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας (ηλιακή ακτινοβολία) με την αποδόμηση ανεπιθύμητων οργανικών ρύπων για την παραγωγή ενός «καθαρού» καυσίμου όπως το υδρογόνο [25].

## 6.2 Επίδραση του είδους της αλκοόλης στον ρυθμό

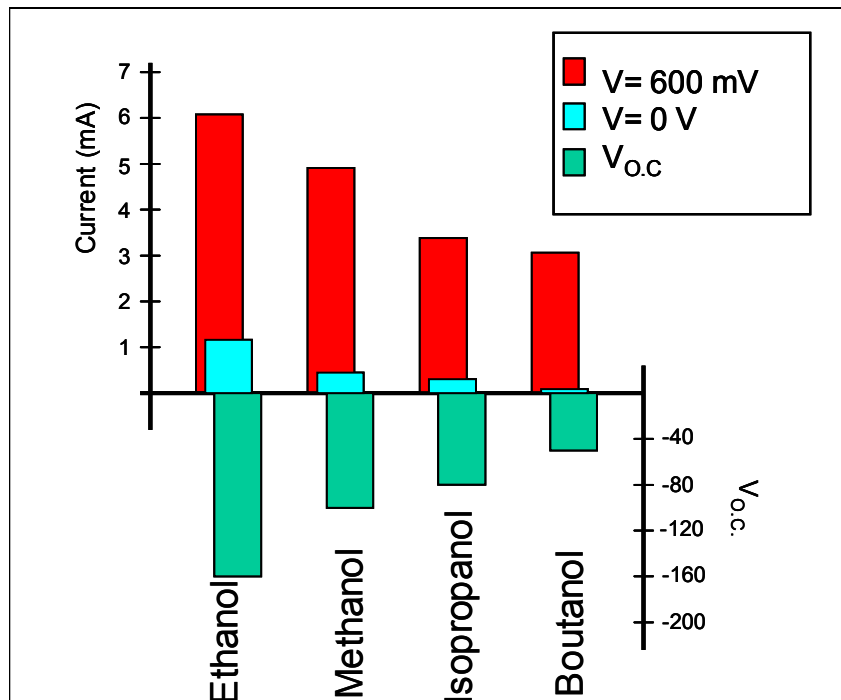
Κατά την προσθήκη αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, επί της ουσίας, η αντίδραση που γίνεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, την τιτάνια, είναι η οξειδωσή τους, ενώ στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο διασπάται το νερό και παράγεται υδρογόνο. Έτσι στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε με την προσθήκη μεθανόλης, αιθανόλης, ισοπροπανόλης και βουτανόλης πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις :



Οι αντιδράσεις 6.1 έως 6.4 είναι οι συνολικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο φωτοηλεκτροχημικό κελί. Ενώ οι αντιδράσεις 6.5 έως 6.8 είναι οι συνολικές αντιδράσεις που θα πραγματοποιούνται στην περίπτωση που η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο.



Σχήμα 6. 1 Διάγραμμα έντασης – τάσης για τις μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη και βουτανόλη σε συγκέντρωση 0,1M και για το τυφλό πείραμα. Ο ηλεκτρολύτης σε κάθε περίπτωση ήταν 0,1M NaOH.



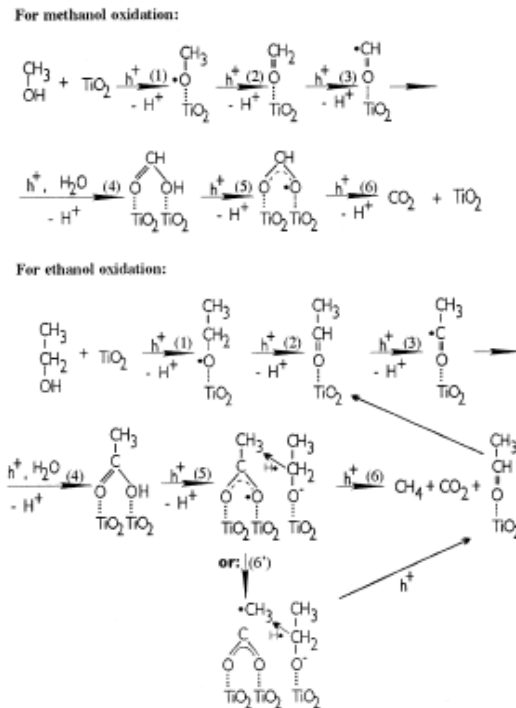
Σχήμα 6. 2 Ιστόγραμμα με την ένταση ρεύματος σε επιβαλλόμενο δυναμικό 0 και 600mV και με το ανοιχτό κύκλωμα για κάθε αλκοόλη.

Η επίδραση που έχει η προσθήκη αλκοόλης στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου είναι θεαματική, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6.1. Εκεί απεικονίζονται τα διαγράμματα έντασης – τάσης από πέντε διαφορετικά πειράματα (ένα για κάθε μια από τις υπό συζήτηση αλκοόλες και για το τυφλό). Αντίστοιχα αποτελέσματα ελήφθησαν και με ηλεκτρόδια διαφορετικού πάχους. Κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου, ηλεκτρολύτης 0,1M NaOH, ηλεκτρόδιο, κλπ) με μόνη διαφορά το είδος της εκάστοτε αλκοόλης που προστέθηκε στον ηλεκτρολύτη, ενώ η συγκέντρωση αυτής ήταν σε κάθε περίπτωση 0,1M. Για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί και η καμπύλη έντασης – τάσης, απουσία οργανικής ένωσης, το τυφλό πείραμα. Το σημείο εκκίνησης της κάθε καμπύλης είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ). Καθώς το δυναμικό κινείται προς θετικές τιμές το ρεύμα αυξάνεται και φθάνει σε μια τιμή κορεσμού. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ρεύμα αυτό αντιστοιχεί πλήρως σε παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο, όπως επιβεβαίωσαν σε πραγματικό χρόνο πειράματος οι μετρήσεις αέριας χρωματογραφίας.

Το φωτορεύμα σε δυναμικό 0V (βραχυκύκλωμα) αντιστοιχεί στην αυθόρμητη ηλεκτροαναμόρφωση της εκάστοτε αλκοόλης, δηλαδή στον καθαρά καταλυτικό ρυθμό που θα είχαμε στην περίπτωση καταλύτη Pt/TiO<sub>2</sub>. Το ρεύμα κορεσμού σε δυναμικά μεγαλύτερα από 0,6V αντιστοιχεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26], στην πλήρη αναμόρφωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις 6.1-6.4. Το τελευταίο θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα με τροφοδοσία οξυγόνου στην κάθοδο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 6.4-6.8 αντιστοιχώντας στην διαδικασία της φωτο-οξειδωσης σε φωτο – κελί καυσίμου (photo fuel cell). Ακόμα είναι φανερό ότι για τις αλκοόλες που εξετάστηκαν όσο πιο αρνητικό ήταν το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, τόσο μεγαλύτερο ήταν και το ρεύμα κορεσμού, παρατήρηση που συνάδει με το αντίστοιχο φαινόμενο που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα μεγέθη αυτά παρατίθενται γραφικά στο ιστόγραμμα του σχήματος 6.2.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 6.1 και 6.2, το μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου αλλά και το αρνητικότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος τον εμφανίζει η αιθανόλη, ακολουθούμενη σε φθίνουσα σειρά από τις μεθανόλη, ισοπροπανόλη και βουτανόλη. Η σειρά αυτή δραστηριότητας εξηγήθηκε ως αποτέλεσμα δύο ανταγωνιστικών παραγόντων: α) της ευκολίας με την οποία το οξυγόνο του υδροξυλίου της αλκοόλης αποχωρίζεται

ηλεκτρόνια, και β) του μεγέθους του μορίου της κάθε αλκοόλης. Η ερευνητική ομάδα του J. Rasko et al.[27] απέδειξε με μετρήσεις FTIR ότι η αλκοόλη ροφάται με το οξυγόνο του υδροξυλίου στην επιφάνεια του τιτανίου ή με δεσμούς υδρογόνου με τα ροφημένα υδροξύλια του ηλεκτρολύτη. Στο ίδιο μηχανισμό έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές [28-30] (σχήμα6.3). Έτσι η ευκολία με την οποία το οξυγόνο του υδροξυλίου της αλκοόλης αποχωρίζεται ηλεκτρόνια, φαινόμενο που εξαρτάται από το επαγωγικό φαινόμενο στην ανθρακική αλυσίδα, είναι σημαντικός παράγοντας για την σειρά δραστηριότητας. Από την άλλη μεριά, το μέγεθος του κάθε μορίου παίζει σημαντικό ρόλο στο κατά πόσον αυτό θα δύναται να εισέλθει στο νανοπορώδες του ημιαγωγού αλλά και στο πόσες ενεργές θέσεις του καταλύτη θα καλύψει με την ρόφησή του. Ο συνδυασμός των παραπάνω παραγόντων είναι η πιθανότερη λογική εξήγηση για τη σειρά δραστηριότητας των αλκοολών που εξετάστηκαν.

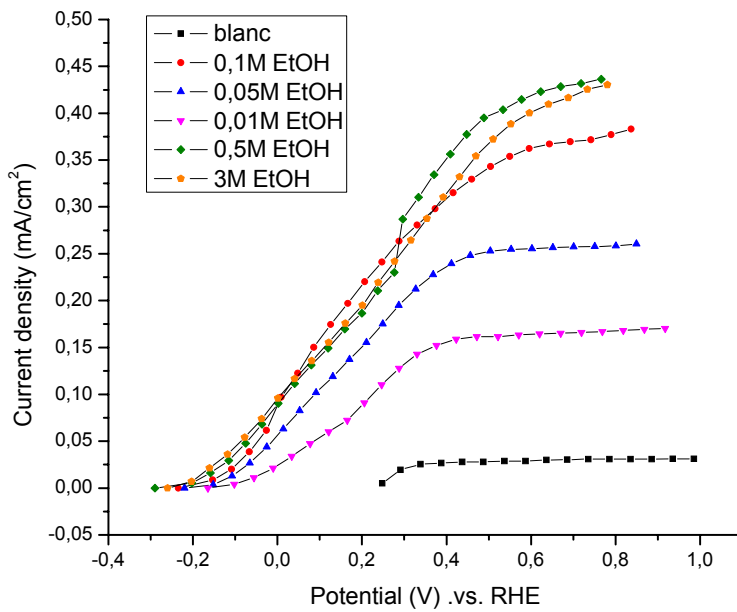


Σχήμα 6. 3 Οι πιθανοί μηχανισμοί ρόφησης και οξειδωσης για την αιθανόλη και τη μεθανόλη[30]

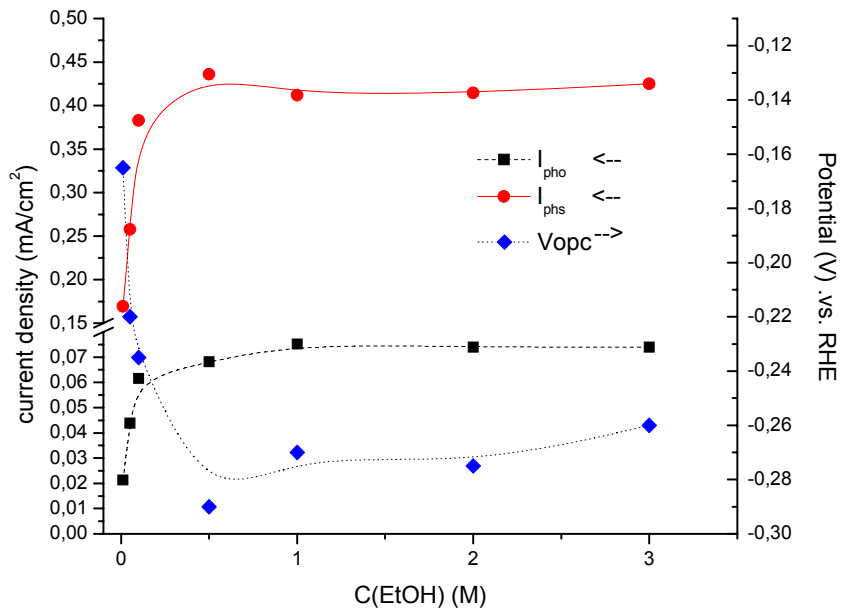
### 6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης

Εφόσον από την προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι η αιθανόλη είναι η πιο πολλά υποσχόμενη όσον αφορά το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσής της στον ηλεκτρολύτη ήταν το επόμενο στοιχείο που μελετήθηκε. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 6.4 (καμπύλες από κάποιες ενδιάμεσες συγκεντρώσεις έχουν παραλειφθεί χάριν ευκρίνειας του διαγράμματος). Όπως φαίνεται στο σχήμα το φωτορεύμα αυξάνει με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μέχρι συγκέντρωση αιθανόλης 0,5M στο διάλυμα. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα παραπλήσιες τιμές έντασης ρεύματος με αυτές για  $C_{EtOH} = 0.5M$ . Για λόγους σύγκρισης και το τυφλό πείραμα (blanc), χωρίς αιθανόλη, αναπαρίσταται γραφικά στο διάγραμμα αυτό. Στο σχήμα 6.5 αναπαρίστανται γραφικά η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{ph0}$ ), δηλαδή για δυναμικό 0V, η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού ( $I_{phs}$ ), για δυναμικό 600mV, και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αιθανόλης στο διάλυμα. Και οι τρεις αυτοί δείκτες αυξάνουν με την αύξηση της συγκέντρωσης, παρουσιάζουν ένα μέγιστο (ελάχιστο για το  $V_{OC}$ ) και κατόπιν φθάνουν σε πλατώ για συγκεντρώσεις αιθανόλης μεγαλύτερες των 0,5M. Η μέγιστη απόκλιση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συγκριτικά με το τυφλό πείραμα είναι -450mV, ενώ στο ρεύμα κορεσμού παρατηρείται δεκαπλασιασμός!!

Η μετατόπιση προς αρνητικότερες τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και η αύξηση των ρευμάτων βραχυκυκλώματος και κορεσμού αυξανόμενης της συγκέντρωσης αιθανόλης υποδεικνύει ότι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του ημιαγωγού, λόγω της κάμψης των ζωνών στη περιοχή εκκένωσης (depletion area) δύναται να εξαρτάται από τη διαφοροποίηση στο ηλεκτροχημικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό, λόγω μεταβολής της συγκέντρωσης, της αιθανόλης. Ταυτόχρονα, όμως, η αύξηση στο ρεύμα κορεσμού με αύξηση της συγκέντρωσης μπορεί να αποδοθεί και στο φαινόμενο διπλασιασμού (ή/και πολλαπλασιασμού) του ρεύματος (current doubling/multiplication effect), όπου ενδιάμεσα είδη κατά την οξείδωση τους εξάγουν ηλεκτρόνια απευθείας στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού [28,31,32].



**Σχήμα 6. 4** Διάγραμμα έντασης – τάσης για διάφορες συγκεντρώσεις αιθανόλης , και το τυφλό πείραμα. Ο ηλεκτρολύτης σε κάθε περίπτωση ήταν 0,1M NaOH.



**Σχήμα 6. 5** Διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{ph0}$ ) και κορεσμού ( $I_{phs}$ ) και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αιθανόλης στο διάλυμα.

Το καθιερωμένο κινητικό μοντέλο για την κινητική των ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι αυτό των Langmuir – Hinshelwood, όπου ο ρυθμός αντίδρασης  $r$  δίνεται :

$$r = \frac{k'KC_0}{1 + KC_0} \quad (6.9)$$

,όπου  $k'$ , η σταθερά ρυθμού της φωτοαντίδρασης οξειδωσης,  $K$  η σταθερά ισορροπίας ρόφησης και  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση της ουσίας που οξειδώνεται στο διάλυμα. Όμως όπως προαναφέραμε στην πραγματικότητα μια σειρά από φαινόμενα προσαυξάνουν την πολυπλοκότητα του μηχανισμού. Παρόλαυτα, η κινητική είναι πιθανόν να περιγράφεται από την εξίσωση 6.9 με έναν φαινομενολογικό τρόπο, αν όχι με μηχανιστικό. Έτσι έχουμε:

$$r = \frac{\alpha C_0}{1 + \beta C_0} \quad (6.10)$$

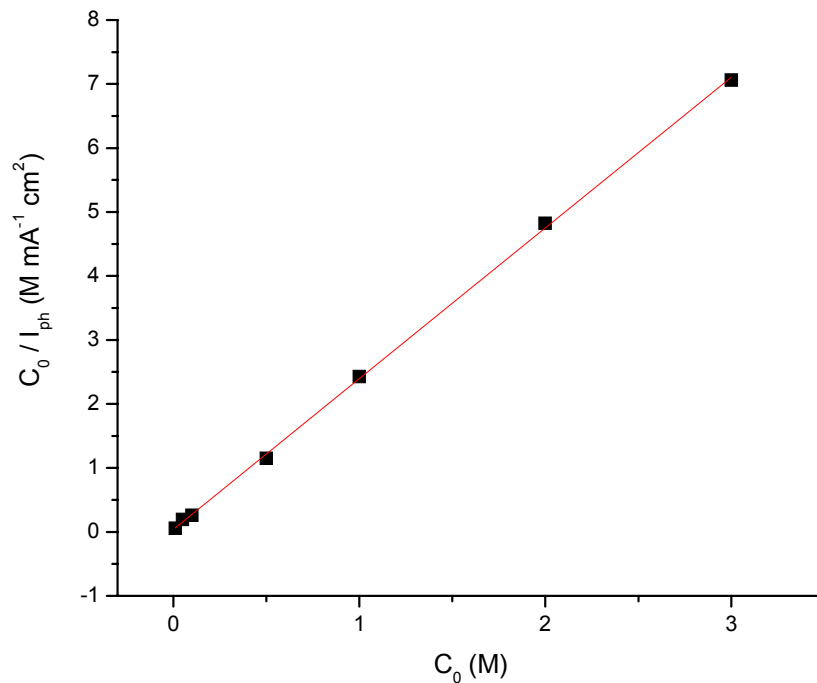
,όπου  $\alpha, \beta$  είναι σταθερές. Με χρήση της εξίσωσης 3.10, πολλαπλασιάζοντας δηλαδή με  $nF$  προκύπτει:

$$I_{ph} = \frac{\alpha' C_0}{\gamma + \beta' C_0} \quad (6.11)$$

,απ' όπου συνεπάγεται :

$$\frac{C_0}{I_{ph}} = A + BC_0 \quad (6.12)$$

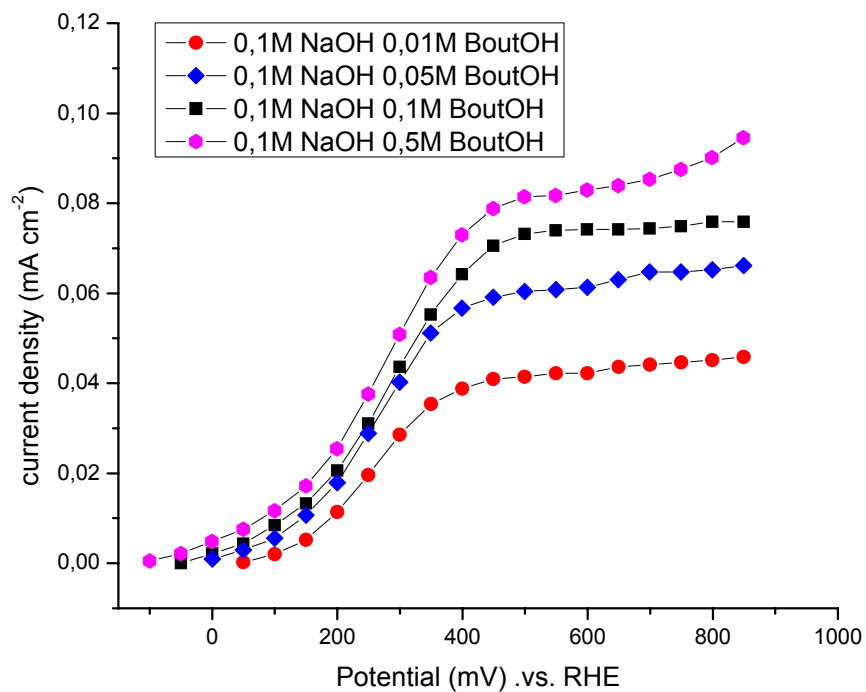
Η γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης 6.12 για την αιθανόλη παρατίθεται στο σχήμα 6.6. Η πολύ καλή προσαρμογή των αποτελεσμάτων σε ευθεία αποδεικνύει ότι για τις συγκεντρώσεις αιθανόλης που εξετάστηκαν (από 0,01M έως 3M) η κινητική της φωτοηλεκτροχημικής αναμόρφωσης της αιθανόλης μπορεί να περιγραφεί από την κινητική Langmuir – Hinshelwood.



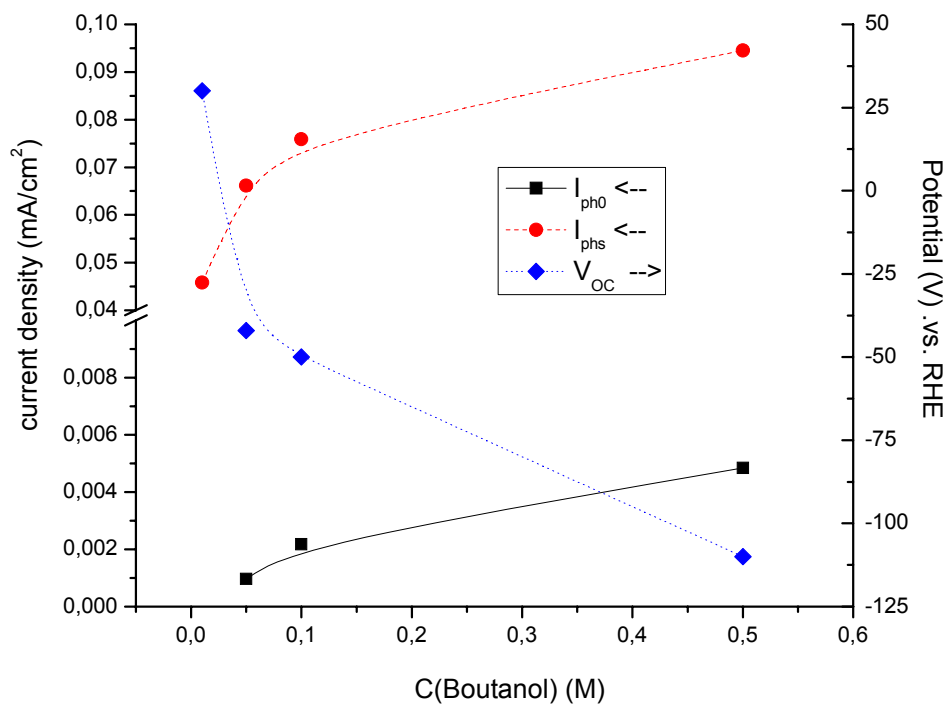
Σχήμα 6. 6 Γραφική αναπαράσταση της εξ.6.12 για την αιθανόλη

#### 6.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της βουτανόλης

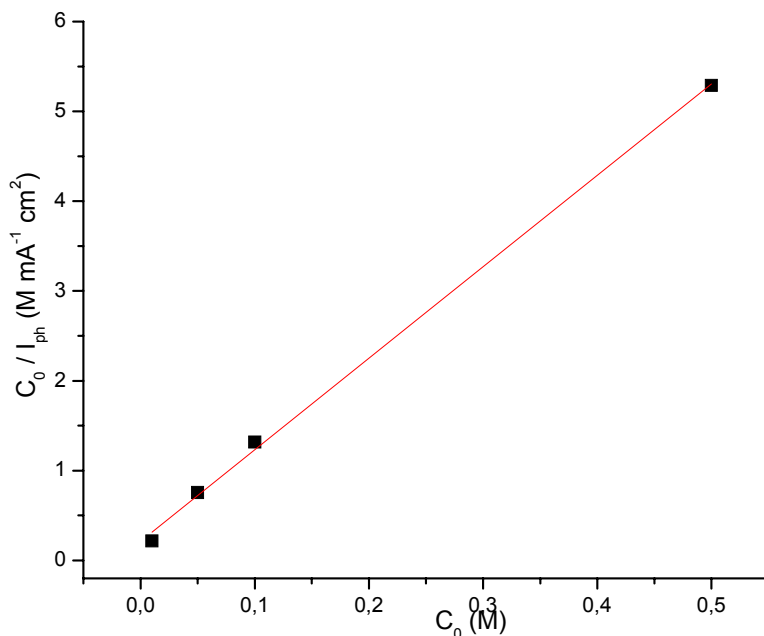
Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζονται οι μετρήσεις έντασης – τάσης για διάφορες συγκεντρώσεις βουτανόλης στον ηλεκτρολύτη. Η μορφολογία του διαγράμματος είναι αντίστοιχη με αυτή του 6.4 για την αιθανόλη, με τη διαφορά ότι η πυκνότητες ρεύματος είναι σαφώς μικρότερες. Και στην περίπτωση της βουτανόλης η βέλτιστη συγκέντρωση αποδείχθηκε αυτή των 0,5M. Στο σχήμα 6.8 αναπαρίστανται γραφικά η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{ph0}$ ), η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού ( $I_{phs}$ ), για δυναμικό 850mV, και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αιθανόλης στο διάλυμα. Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού για κάθε συγκέντρωση ακολουθεί το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, είναι δηλαδή τόσο υψηλότερη όσο αρνητικότερο είναι αυτό. Το σχήμα 6.9 απεικονίζει την εφαρμογή της εξίσωσης 6.12 για την περίπτωση της βουτανόλης, ενώ ταυτόχρονα η πολύ καλά προσαρμοσμένη ευθεία αποδεικνύει την ισχύ του κινητικού μοντέλου Langmuir – Hinshelwood και σε αυτήν την περίπτωση.



**Σχήμα 6. 7** Διάγραμμα έντασης – τάσης για διάφορες συγκεντρώσεις βουτανόλης . Ο ηλεκτρολύτης σε κάθε περίπτωση ήταν 0,1M NaOH.



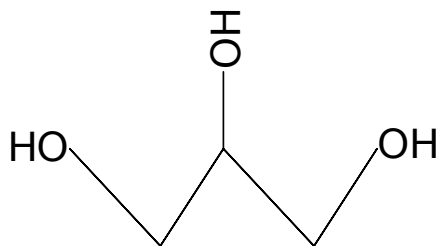
**Σχήμα 6. 8** Διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{ph0}$ ) και κορεσμού ( $I_{phs}$ ) και του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ( $V_{OC}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βουτανόλης στο διάλυμα



Σχήμα 6. 9 Γραφική αναπαράσταση της εξ.6.12 για την βουτανόλη

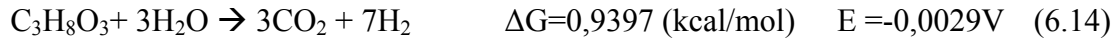
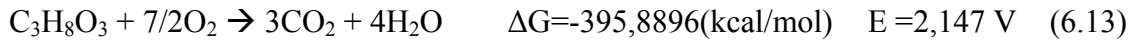
### 6.5 Επίδραση της προσθήκης γλυκερόλης

Στα πλαίσια της έρευνας της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε και η παρουσία μιας πολυόλης στον ηλεκτρολύτη ως προς την επίδρασή της στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η γλυκερόλη (σχήμα 6.10), ουσία που είναι από τα παραπροϊόντα της παραγωγής βιοντίζελ σε ποσοστό 10% και αποτελεί σημαντικό ρύπο για το περιβάλλον [33].



Σχήμα 6. 10 Το μόριο της γλυκερόλης

Όταν προστεθεί η γλυκερόλη στον ηλεκτρολύτη οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



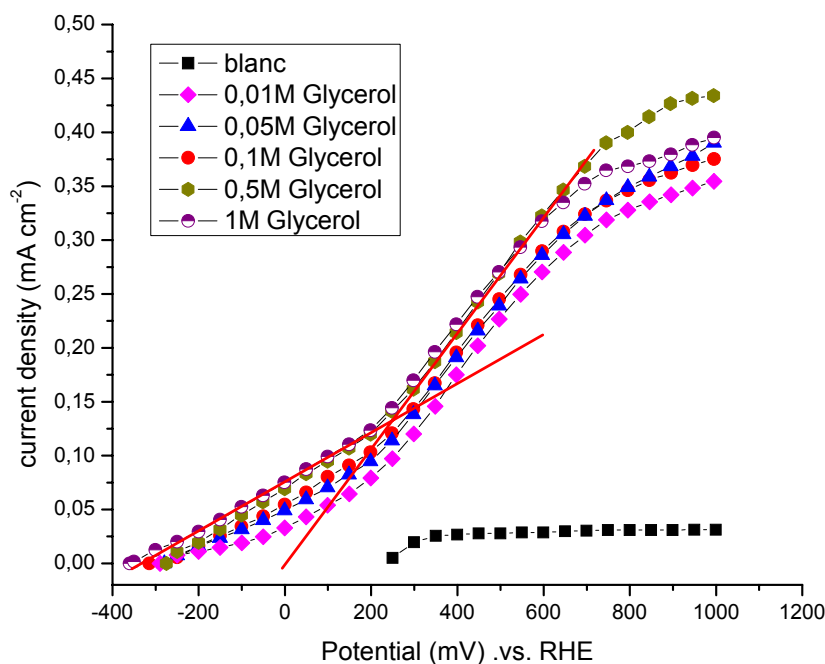
Η αντίδραση 6.13 είναι η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στο φωτοηλεκτροχημικό κελί. Ενώ οι αντίδραση 6.14 είναι οι συνολική αντίδραση που θα πραγματοποιείται στην περίπτωση που η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο.

Στο σχήμα 6.11 παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις έντασης – τάσης για διάφορες συγκεντρώσεις γλυκερόλης. Σε αντίθεση με τις άλλες αλκοόλες που εξετάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης δεν προκαλεί μεγάλη διαφορά στον ρυθμό αναμόρφωσης. Παρόλαυτά και σε αυτήν την περίπτωση, διαφορά υφίσταται και η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μικρή αύξηση του ρυθμού. Το μέγιστο σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται για συγκέντρωση 0,5M αλλά και 1M. Οι δυο αυτές καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται μέχρι το δυναμικό των 600mV, ενώ σε μεγαλύτερα δυναμικά υπερτερεί σε ένταση ρεύματος η καμπύλη με συγκέντρωση γλυκερόλης 0,5M. Ακόμα παρατηρούμε την ύπαρξη δύο κλίσεων στο διάγραμμα έντασης τάσης, που είναι σημειωμένες με δύο συμπαγείς κόκκινες ευθείες στο σχήμα 6.11. Από το ανοιχτό κύκλωμα μέχρι περίπου τα 250mV επιβαλλόμενου δυναμικού, η πυκνότητα ρεύματος, συναρτήσει του δυναμικού, αυξάνει με έναν δεδομένο σταθερό ρυθμό, στη συνέχεια όμως, για επιβαλλόμενα δυναμικά μεγαλύτερα από τα 250mV ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού, αλλάζει, αποκτώντας μεγαλύτερη τιμή, και μένει σταθερός μέχρι την πυκνότητα ρεύματος κορεσμού. Το δυναμικό που συμβαίνει η αλλαγή αυτή είναι το δυναμικό εκκίνησης (onset potential) της αντίδρασης διάσπασης του νερού, απουσία οργανικής ένωσης στο διάλυμα. Το ότι ο ρυθμός αλλαγής της πυκνότητας ρεύματος με το δυναμικό (dI/dV) σταθεροποιείται στη νέα του τιμή μετά τα 325mV περίπου, δυναμικό, όπου και ο ρυθμός διάσπασης του νερού απουσία οργανικής ένωσης έχει σταθεροποιηθεί, ενισχύει το ενδεχόμενο ότι τα δύο αυτά φαινόμενα σχετίζονται. Η

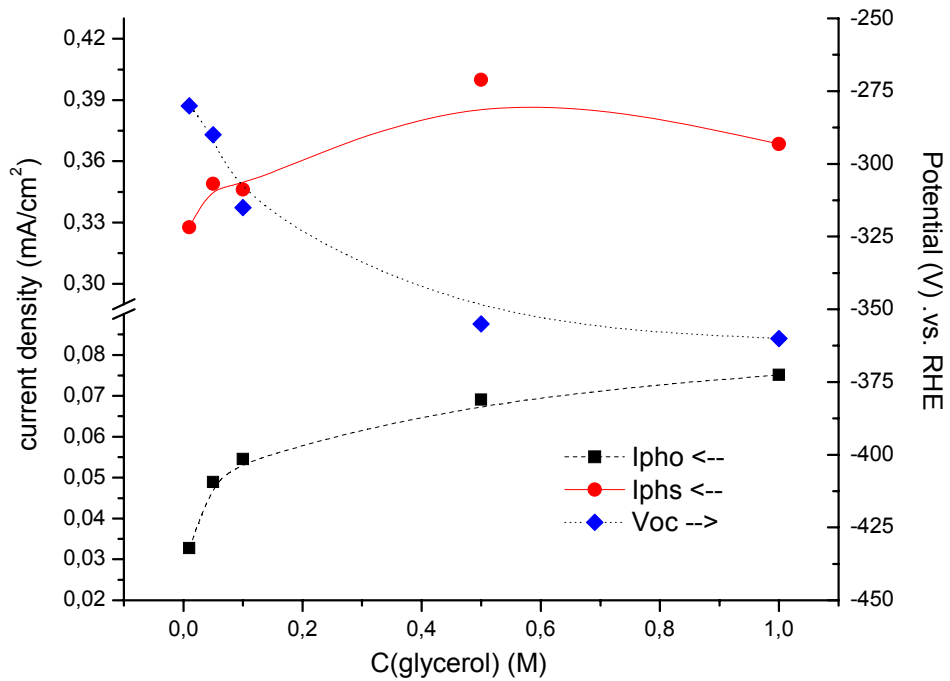
αλλαγή της κλίσης,  $dI/dV$ , είναι πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία  $\text{OH}^-$  ειδών από τη διάσπαση του νερού τα οποία επιταχύνουν την αποδόμηση της γλυκερόλης.

Στο σχήμα 6.12 απεικονίζεται το διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{\text{ph0}}$ ) και κορεσμού ( $I_{\text{phs}}$ ) και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{\text{OC}}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης γλυκερόλης στο διάλυμα. Και στην περίπτωση της γλυκερόλης, όπως στην περίπτωση της αιθανόλης παρατηρούμε ότι το ρεύμα ακολουθεί το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, όσο αρνητικότερο είναι το δεύτερο τόσο υψηλότερο είναι το πρώτο.

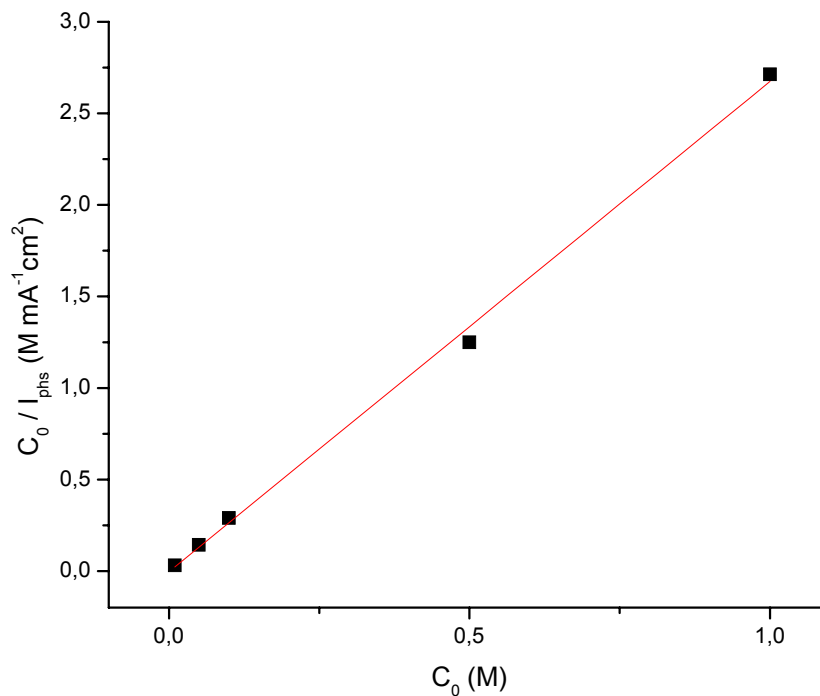
Ακόμα συγκρίνοντας τα διαγράμματα 6.4 και 6.11, τα οποία αφορούν πειράματα με ίδιο πάχος ηλεκτροδίου, παρατηρούμε ότι η γλυκερόλη δίνει μέγιστη πυκνότητα ρεύματος παραπλήσια με αυτήν που δίνει η αιθανόλη, η οποία είναι η αποτελεσματικότερη από τις 4 πρώτες αλκοόλες που εξετάστηκαν.



**Σχήμα 6. 11** Διάγραμμα έντασης – τάσης για διάφορες συγκεντρώσεις γλυκερόλης , και το τυφλό πείραμα. Ο ηλεκτρολύτης σε κάθε περίπτωση ήταν 0,1M NaOH.



**Σχήμα 6. 12** Διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος ( $I_{ph0}$ ) και κορεσμού ( $I_{phs}$ ) και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης γλυκερόλης στο διάλυμα.



**Σχήμα 6. 13** Γραφική αναπαράσταση της εξ.6.12 για την γλυκερόλη

Τέλος, σύμφωνα με όσα αναλύθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, από τη γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης 6.12 για την περίπτωση της γλυκερόλης που παρατίθεται στο σχήμα 6.13 παίρνουμε πολύ καλή προσαρμογή ευθείας, οπότε καταλήγουμε με ασφάλεια στο συμπέρασμα ότι και σε αυτήν την περίπτωση ακολουθείται το κινητικό μοντέλο Langmuir – Hinshelwood.

Στον πίνακα 6.1 παρατίθενται συνολικά τα αποτελέσματα από τις προσαρμογές ευθείας στα σχήματα 6.6, 6.9, και 6.13 για τις αιθανόλη, βουτανόλη και γλυκερόλη αντίστοιχα. Από την επίλυση των εξισώσεων 6.9-6.12 προκύπτουν οι φαινομενολογικές σταθερές ρυθμού αντίδρασης  $k'$  και ισορροπίας ρόφησης  $K$ , που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1 για κάθε αλκοόλη.

**Πίνακας 6. 1 :** Αποτελέσματα προσαρμογών ευθείας από τα σχήματα 6.6, 6.9, και 6.13

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>n</b>	<b>k'(lt/sec)</b>	<b>K</b>
Αιθανόλη	0,04	2,355	12	3,66748E-07	58,875
Βουτανόλη	0,214	10,18	24	4,2421E-08	47,57009
Γλυκερόλη	0,004	2,678	14	2,7644E-07	669,5

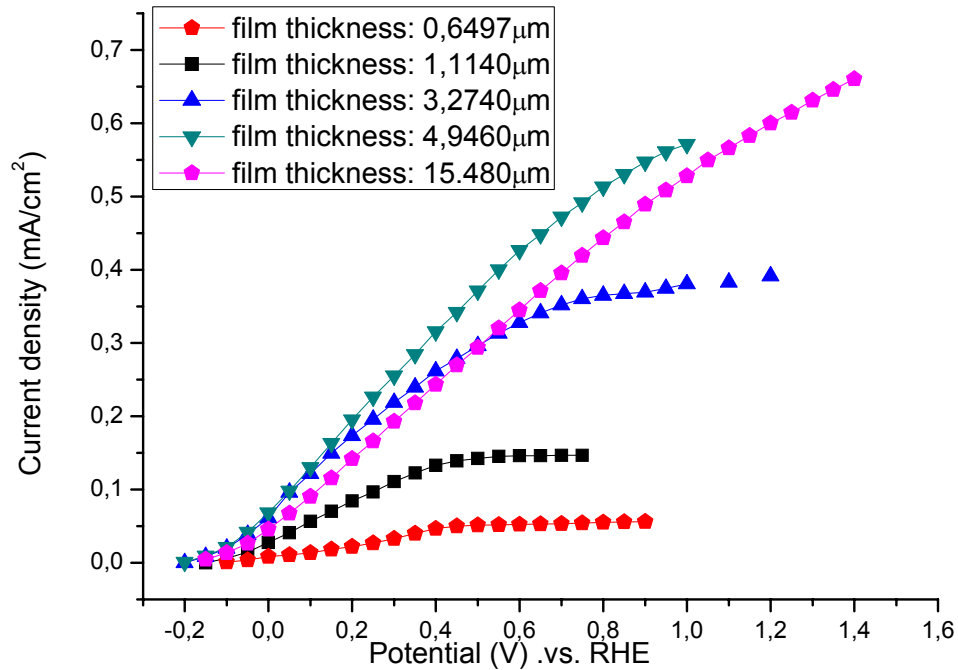
### 6.5 Επίδραση του πάχους του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου

Με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του πάχους του ηλεκτροδίου στη διεργασία αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ηλεκτρόδια διαφορετικού πάχους, ενώ όλες οι υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές. Ως πρότυπη αλκοόλη για την διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών επιλέχτηκε η αιθανόλη, και έτσι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ήταν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων 0,1M NaOH + 0.1M EtOH. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αποδείχθηκε ότι η αύξηση του πάχους του ηλεκτροδίου, και κατά συνέπεια της ποσότητας του φωτοηλεκτροκαταλύτη οδηγεί σε υψηλότερες τιμές φωτορεύματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.14. Στο σχήμα αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το δυναμικό εκκίνησης του φωτορεύματος κορεσμού μετατοπίζεται σε θετικότερα δυναμικά καθώς αυξάνει η ποσότητα του φωτοηλεκτροκαταλύτη. Φυσικά η αύξηση της ποσότητας του φωτοηλεκτροκαταλύτη και του πάχους του φωτοηλεκτροκαταλύτη αντιστοιχεί σε αύξηση της διαθέσιμης προς

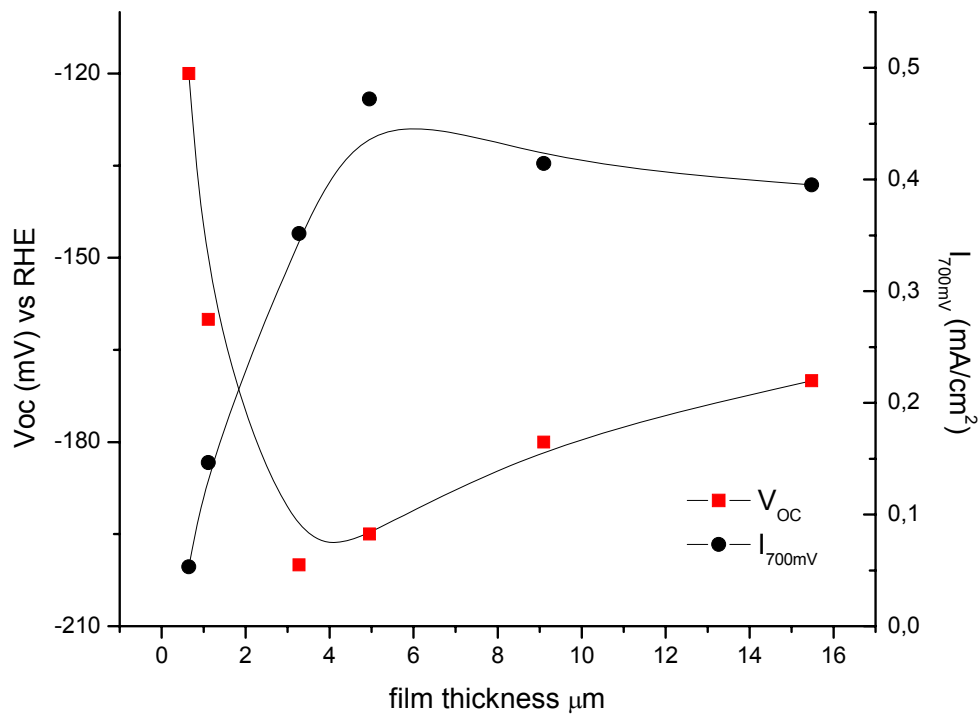
αντίδραση ηλεκτροχημικής επιφάνειας. Συνεπώς η αύξηση του ρυθμού είναι μια λογική και αναμενόμενη συμπεριφορά.

Παρά ταύτα, το πιο ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι η μεταβολή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6.15. Ξεκινώντας από τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος γύρω στα  $-0,12\text{V}$ , μειώνεται με αυξανόμενο πάχος φωτοηλεκτροκαταλύτη φθάνοντας σε ένα ελάχιστο για πάχος ηλεκτροδίου  $3\text{-}5\mu\text{m}$ . Η συμπεριφορά αυτή δεν μπορεί παρά να είναι χαρακτηριστικό των νανοπορωδών ηλεκτροκαταλυτών που αποτελούνται από νανοκρυστάλλους και πιθανότατα συνδέεται με τη μέση απόσταση διάχυσης του ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κρυστάλλου του ημιαγωγού [34]. Σε μεγαλύτερα πάχη το περιορισμένο βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι η αιτία του ελάχιστου που σχηματίζεται στο σχήμα 6.15. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε πρόσφατα από την ερευνητική ομάδα του Krgsa [35]. Πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.15, το αντίστοιχο συμβαίνει και με την πυκνότητα ρεύματος, υποδηλώνοντας ότι παρόμοια φαινόμενα επηρεάζουν και τα δύο αυτά μεγέθη.

Παρά το γεγονός ότι έχει σημειωθεί σημαντική θεωρητική έρευνα στο παρελθόν με σκοπό τη βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων που διέπουν τη συμπεριφορά των νανοκρυσταλλικών πορωδών ημιαγωγικών ηλεκτροχημικών διεπιφανειών, η γνώση μας είναι ακόμα περιορισμένη [36]. Η ερευνητική ομάδα του Lindquist [37] είχε προτείνει την ύπαρξη ενός βέλτιστου πάχους πορώδους νανοκρυσταλλικού φιλμ της τάξης των  $4\mu\text{m}$  που αντιστοιχεί στη μέγιστη συνολική απόδοση. Θεωρητικά μοντέλα για το εύρος δράσης και για τα χαρακτηριστικά έντασης – τάσης των μικροπορώδων ημιαγωγικών φιλμ σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά έχουν εξαχθεί και από την ομάδα του Lindquist [34]. Το μοντέλο τους βασίζονταν σε ένα τρισδιάστατο ισοτροπικό μικροπορώδες πλέγμα αποτελούμενο από νανοκρυστάλλους ημιαγωγικού διοξειδίου του τιτανίου. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο ηλεκτρολύτης ήταν δυνατόν να εισχωρεί στο φιλμ μέχρι και το αγωγικό υπόστρωμα και κάθε νανοκρυστάλλος τιτανίας σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη θα είναι εκκενωμένος από ηλεκτρόνια [38]. Ως αποτέλεσμα αυτού, θα εκκενωθούν όλοι οι φορείς πλειονότητας σε όλη την κύρια μάζα του ημιαγωγού. Έτσι δεν αναμένεται να παρατηρηθεί κάμψη των ζωνών σε κανένα σημείο του ημιαγωγού. Υπό αυτή τη οπτική η



**Σχήμα 6. 14** Συγκριτικό διάγραμμα έντασης – τάσης για διάφορες ποσότητες φωτοηλεκτροκαταλύτη. Ο ηλεκτρολύτης ήταν 0,1M NaOH & 0.1M EtOH

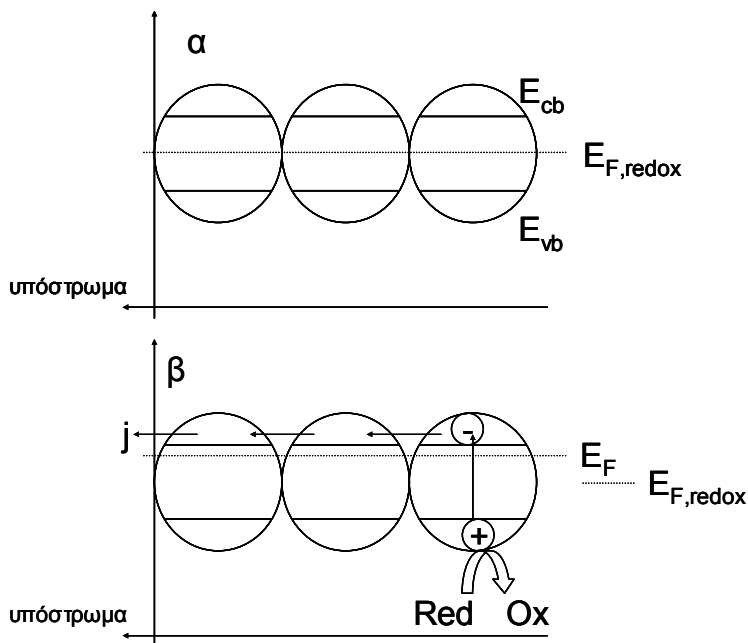


**Σχήμα 6. 15** Διάγραμμα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος για ηλεκτρόδια με διαφορετικό πάχος (αριστερός άξονας) και του αντίστοιχου ρεύματος κορεσμού σε επιβαλλόμενο δυναμικό 700mV. Τα δεδομένα είναι από τα πειράματα του σχήματος 6.16

μεταφορά φορτίου θα περιορίζεται από τη διαχυτότητα των ηλεκτρονίων προς το αγώγιμο υπόστρωμα. Υπολόγισαν ένα μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων της τάξης των 0,8μm, βασισμένοι στην υπόθεση ότι οι φορείς πλειονότητας (δηλ. τα ηλεκτρόνια) μεταφέρονται μέσω διάχυσης και ότι το μήκος διάχυσης είναι σταθερό. Όμως το μήκος διάχυσης δεν μπορεί παρά να εξαρτάται και από το ηλεκτρικό πεδίο κατά την επιβολή δυναμικού και επομένως να μεταβάλλεται με την μεταβολή των διαστάσεων (δηλ. του πάχους).

### 6.5.1 Επίδραση του πάχους στο φωτορεύμα

Στα ναοκρυσταλλικά υλικά, όπως η τιτάνια που χρησιμοποιούμε, οι έννοιες όπως οι περιοχές διαχωρισμού φορτίου (space charge region), κάμψη ζωνών (band bending) κλπ, αρχίζουν να χάνουν το νόημά τους καθώς οι διαστάσεις του ναοκρυστάλλου γίνονται συγκρίσιμες, αν όχι μικρότερες, από τις διαστάσεις που εξελίσσονται τα φαινόμενα αυτά στους «κλασικούς» ημιαγωγούς. Έτσι το μήκος διάχυσης (diffusion length) των φωτοπαραγόμενων φορτίων είναι στην περίπτωση μας μεγαλύτερο από το μέγεθος του ναοκρυστάλλου. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι οι οπές και τα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στον ηλεκτρολύτη πριν να είναι δυνατόν να χαθούν με επανασύνδεση στη κυρίως μάζα (bulk recombination). Καθόσον οι οπές, όπως είναι γνωστό αντιδρούν ακαριαία με οξειδοαναγωγικά είδη στον ηλεκτρολύτη, απομένει η συλλογή ηλεκτρονίων από το αγώγιμο υπόστρωμα να παίζει τον καθοριστικό ρόλο στην απόδοση. Από την ισορροπία στο σκοτάδι στη ακτινοβολήση, τα επίπεδα Fermi των οπών και των ηλεκτρονίων μεταβάλλονται όπως φαίνεται στο σχήμα 6.16. Η κινητήριος δύναμη για τα ηλεκτρόνια έχει υπολογιστεί ίση με  $dE_{F,n}/dx$ . Στην περίπτωση των ναοκρυσταλλικών υλικών ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές δεν καθορίζεται από το δυναμικό που αναπτύσσεται εντός του ημιαγωγού αλλά από την κινητική των αντιδράσεων των φωτοπαραχθέντων ειδών. Η διαφορά του ρυθμού επανασύνδεσης μόνο στην επιφάνεια από τον ρυθμό συλλογής στο αγώγιμο υπόστρωμα είναι αυτή που καθορίζει την απόδοση. Απώλειες, όμως, μπορούν να προκύψουν και από τη παγίδευση ηλεκτρονίων από δέκτες ηλεκτρονίων στον ηλεκτρολύτη (π.χ. O<sub>2</sub>), καθώς και από την αύξηση της



**Σχήμα 6. 16** Η επαφή ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι (α) και κατά την ακτινοβόληση (β)

αντίστασης του υμενίου με την αύξηση του πάχους. Τελικά η χρονομεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n(x,t)$  δίνεται από [36]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \eta a I_o e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t) - n_o}{\tau} \quad (6.15)$$

,όπου  $\eta$  είναι η αποτελεσματικότητα διέγερσης του ηλεκτρονίου,  $D_n$  η σταθερά διάχυσης του ηλεκτρονίου,  $\tau$ , ο ψευτο-πρώτης χρόνος ζωής του ηλεκτρονίου. Στην μόνη περίπτωση επίλυσης της 6.15 που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [34], λαμβάνοντας τα  $D$  και  $\tau$  ,σταθερές και θέτοντας  $\eta=1$  προέκυψε το ρεύμα ανεξάρτητο από το δυναμικό, κάτι που από φυσικής άποψης δεν ισχύει, και δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά.

Στην περίπτωση των λεπτών υμενίων (0,65 & 1,11 $\mu\text{m}$ ,σχήμα 6.14), το φωτορεύμα είναι υψηλότερο, αναλογικά με το πάχος του ηλεκτροδίου (ποσότητα εναποτιθεμένης τιτάνιας), για το παχύτερο ηλεκτρόδιο. Όμως η σχετικά μεγάλη διαφορά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, που σύμφωνα με τα παραπάνω αντιστοιχεί σε διαφορά στην κινητήριο δύναμη, πιθανότατα καθορίζει την συμπεριφορά των ηλεκτροδίων αυτών.

Στο σχήμα 6.14 παρατηρούμε ότι οι καμπύλες έντασης – τάσης για τα ηλεκτρόδια με πάχος 3.27 & 4.95 $\mu\text{m}$ , ουσιαστικά ταυτίζονται για τις τιμές δυναμικού από το ανοιχτό

κύκλωμα μέχρι περίπου τα 0,2V, ενώ η κινητήριος δύναμη, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι σχεδόν το ίδιο. Σε θετικότερα επιβαλλόμενα δυναμικά η απόδοση του παχύτερου ηλεκτροδίου εμφανίζεται ενισχυμένη ως προς το λεπτότερο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε υψηλότερα δυναμικά η εκμετάλλευση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας είναι μεγαλύτερη, λόγω της εξάρτησης της διάχυτότητας των ηλεκτρονίων από το δυναμικό. Σε μικρά επιβαλλόμενα θετικά δυναμικά, η διαχυτότητα των ηλεκτρονίων είναι ο περιοριστικός παράγοντας των ηλεκτροχημικών διεργασιών, και αυτή είναι σταθερή καθώς δεν την επηρεάζει το μικρότερης ισχύος πεδίο. Υπό αυτές τις συνθήκες μόνο έως ένα δεδομένο ποσοστό της ηλεκτροχημικής επιφάνειας είναι εκμεταλλεύσιμο ανεξαρτήτως του πάχους του ηλεκτροδίου. Έτσι, ενεργά κέντρα τα οποία είναι στην εξωτερική πλευρά του ηλεκτροδίου (κοντά στον ηλεκτρολύτη) και μακριά από το αγωγίμο υπόστρωμα δεν θα συνεισφέρουν στο φωτορεύμα. Σε θετικότερα επιβαλλόμενα δυναμικά όμως, λόγω της αύξησης της ισχύος του ηλεκτρικού πεδίου, θα αυξάνει η μέση απόσταση που μπορεί να διανύσει το ηλεκτρόνιο, και συνεπώς θα αποκτούν πρόσβαση στο αγωγίμο υπόστρωμα ηλεκτρόνια και από τα εξώτερα στρώματα του ημιαγωγού, λαμβάνοντας μέρος και αυτά στη μεταφορά φορτίου των ηλεκτροχημικών διεργασιών.

Σε ακόμη μεγαλύτερα πάχη ηλεκτροδίου το φωτορεύμα ελαττώνεται γενικά, αν και, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.14, σε υψηλά θετικά δυναμικά (1V), δεν έχει ακόμη φθάσει σε τιμή κορεσμού. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται, λαμβάνοντας υπ' όψιν τον περιορισμό στο βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε νανοπορώδη, νανοκρυσταλλικά υλικά [34]. Καθώς το ηλεκτρόδιο ακτινοβολείται από την μεριά του που βρίσκεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι τα βαθύτερα στρώματα του ημιαγωγού (δηλ πλησιέστερα στο αγωγίμο υπόστρωμα) δεν θα φωτοδιεγείρονται. Έτσι το φωτορεύμα θα περιορίζεται από τη μετακίνηση των φορέων πλειονότητας, οι οποίοι θα πρέπει να διασχίσουν και τα βαθύτερα, λιγότερο αγωγίμα στρώματα του ημιαγωγού μέχρι να φθάσουν στο αγωγίμο υπόστρωμα.

### 6.5.2 Επίδραση του πάχους στο δυναμικό

Η μεταβολή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος θα μπορούσε να σχετίζεται και με την επαφή του ηλεκτροδίου με το υπόστρωμα καθώς και με το μεγάλο βαθμό εκκένωσης των φορέων πλειονότητας (καμία κάμψη των ζωνών) στη κύρια μάζα των νανοκρυστάλλων και συνεπώς κατά μήκος του φιλμ. Η αρνητικότερη τιμή ανοιχτού κυκλώματος λαμβάνεται στην άκρη της ζώνης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, και η μεταβολή κατά μήκος της περιοχής εκκένωσης θα καθορίσει την τιμή του ανοιχτού κυκλώματος που θα μετρηθεί σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αν το μέγεθος του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος μεταβληθεί εντός της περιοχής εκκένωσης, θα μεταβληθεί και το δυναμικό στη κύρια μάζα του ημιαγωγού λαμβάνοντας αρνητικότερες τιμές καθώς ελαττώνονται οι διαστάσεις του νανοκρυστάλλου[39]. Σε μεγέθη κρυστάλλου της τάξης των 30nm η διακύμανση του δυναμικού στο εσωτερικό τους είναι ήδη ελάχιστη [40], πλησιάζοντας την μέγιστη αρνητική τιμή, που ισούται με αυτήν στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Λαμβάνοντας υπ’όψιν ότι η πορώδης τιτάνια αποτελείται από νανοκρυστάλλους που διαβρέχονται από τον ηλεκτρολύτη μπορούμε να κατανοήσουμε ότι όλη η κύρια μάζα του φωτοηλεκτροκαταλύτη μέχρι την επαφή με το αγώγιμο υπόστρωμα βρίσκεται, επί της ουσίας, στις διαστάσεις της περιοχής εκκένωσης και το δυναμικό σε κάθε σημείο πλησιάζει το δυναμικό που αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη. Όμως λόγω της ηλεκτρικής επαφής με το αγώγιμο υπόστρωμα θα πρέπει να υπάρξει μια ισορροπία φορτίου ανάμεσα στον φωτοβολούμενο ημιαγωγό και το αγώγιμο υπόστρωμα, με επακόλουθο την μετατόπιση του δυναμικού σε θετικότερες τιμές και την αντίστοιχη μετατόπιση του επιπέδου Fermi. Το φαινόμενο αυτό θα είναι εντονότερο σε ηλεκτρόδια με μικρό πάχος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.15 με αύξηση του πάχους στα 3-5 $\mu\text{m}$ , το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος γίνεται αρνητικότερο κατά 80mV και μετά το ελάχιστο πλησιάζει μια σταθερή τιμή στα -170mV. Το ελάχιστο πρέπει να σχετίζεται με το βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το αντίστροφο μήκος διείσδυσης ( $\alpha$ ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να προσεγγιστεί από :

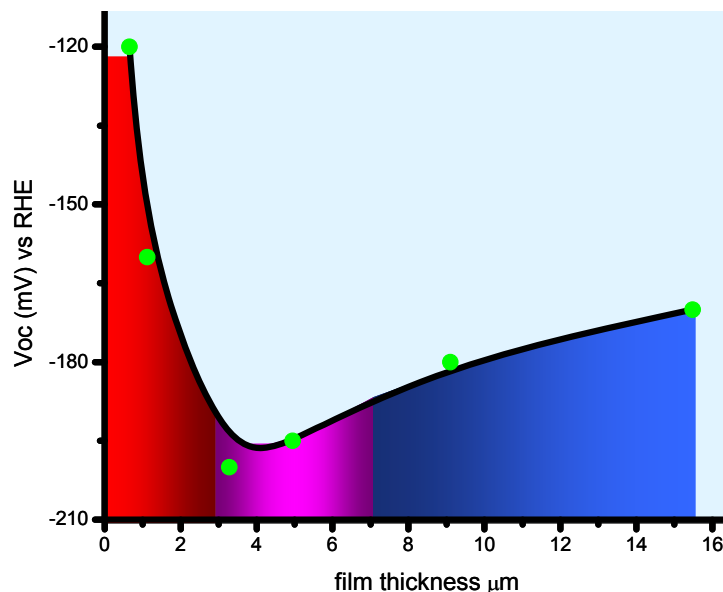
$$\ln[\alpha (\mu\text{m}^{-1})] = 29 - 85 \lambda (\mu\text{m}) \quad (6.16)$$

που δίνεται στη αναφορά 34. Σύμφωνα με την εξίσωση 6.16 για μήκος κύματος 365nm το βάθος διείσδυσης είναι περίπου 7μm. Σε μεγαλύτερα πάχη από αυτό, θα υπάρχει μια περιοχή ανάμεσα στις σκοτεινές περιοχές και στη φωτοδιεγερμένη τιτάνια που δεν θα επηρεάζεται από την επαφή ηλεκτροδίου/υποστρώματος. Η ερευνητική ομάδα του Shiga [41] έφθασε στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή του έργου εξόδου του υποστρώματος δεν έχει επίδραση στη απόδοση της τιτάνιας. Πρότειναν την εμφάνιση επιφανειακών ειδών στην τριεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη που οδηγεί σε «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi στην περιοχή αυτή.

Συμπερασματικά, όπως αναπαρίσταται γραφικά στο σχήμα 6.17, διακρίνονται 3 περιπτώσεις αναφορικά με το πάχος του ηλεκτροδίου:

- α) Η αριστερή περιοχή (κόκκινη), όπου ως περιοριστικός παράγοντας κυριαρχεί το δυναμικό του υποστρώματος σε συνδυασμό με τον ηλεκτρολύτη καθορίζει το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και επομένως την κινητήρια δύναμη.
- β) Η μεσαία περιοχή (μοβ), όπου ως περιοριστικός παράγοντας κυριαρχεί η ευκινησία των ηλεκτρονίων που εξαρτάται από το επιβαλλόμενο δυναμικό.
- γ) Η δεξιά περιοχή (μπλε), όπου ως περιοριστικός παράγοντας κυριαρχεί το βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στα όρια των περιοχών αυτών η επιρροή είναι συνδυασμός των παραγόντων που κυριαρχούν σε κάθε μια από της γειτνιάζουσες περιοχές.



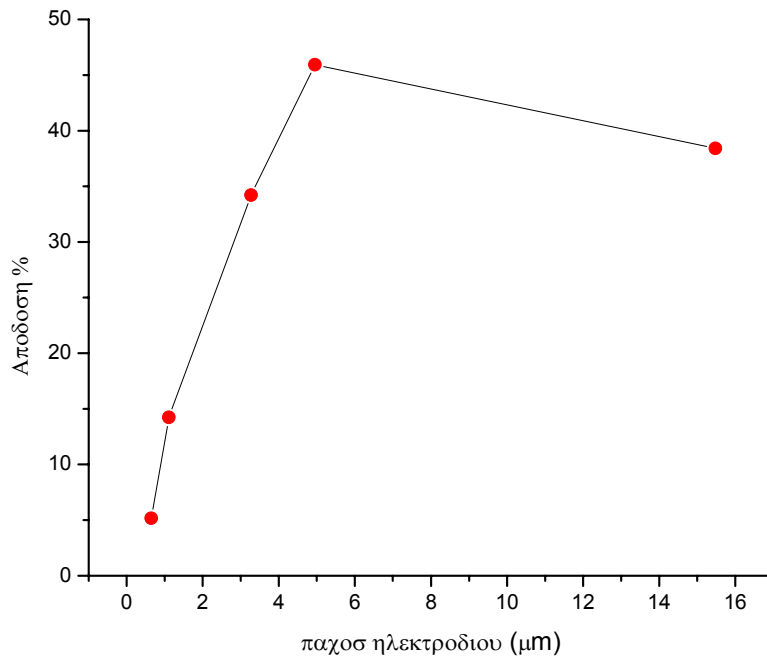
**Σχήμα 6. 17** Χρωματική απεικόνιση των περιοριστικών παραγόντων συναρτήσει του πάχους του ηλεκτροδίου. (βλ κείμενο)

## 6.6 Αποδόσεις

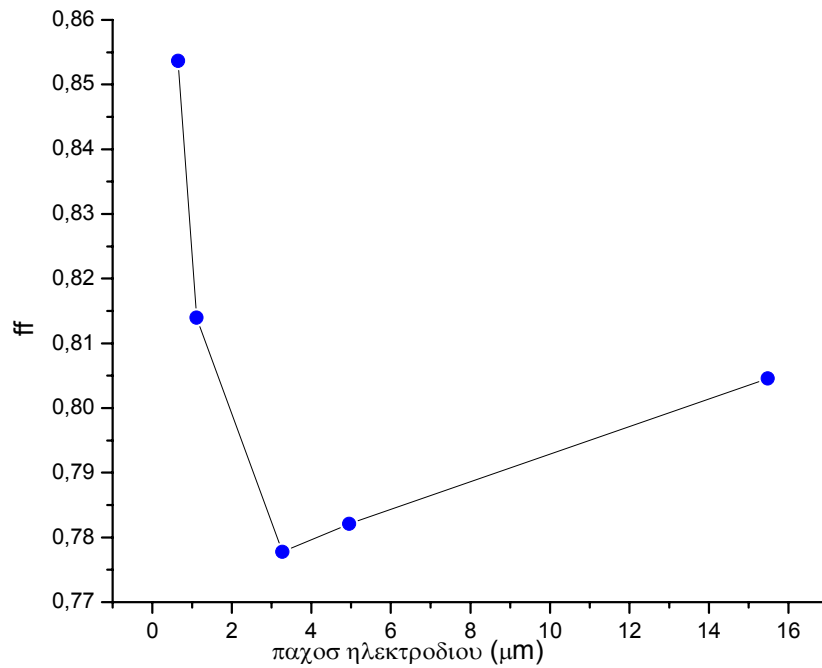
Στο σχήμα 6.18 παρατίθεται η γραφική αναπαράσταση της επί τοις εκατό απόδοσης των ηλεκτροδίων, υπολογισμένη σύμφωνα με την εξίσωση 3.43, έχοντας λάβει υπόψη την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που είναι ίση με  $0,72\text{mW}/\text{cm}^2$ , για τα χαρακτηριστικά πειράματα της παραγράφου 6.5, συναρτήσει του πάχους ηλεκτροδίου. Παρατηρούμε ότι αυτή μεγιστοποιείται για το πάχος ηλεκτροδίου ίσο με  $5\mu\text{m}$ , γεγονός σύμφωνο με τα συμπεράσματα των παραπάνω παραγράφων.

Στο σχήμα 6.19 παρατίθεται η γραφική αναπαράσταση του fill factor (§3.10) για το ίδιο πείραμα. Το ελάχιστο που εμφανίζεται οφείλεται στις διαφοροποιήσεις του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που συζητήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Παρόλानτα οι τιμές τόσο της επί τοις εκατό απόδοσης όσο και του fill factor είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές και συγκρίσιμες, αν όχι καλλίτερες, με αυτές που έχουν εμφανιστεί στη διεθνή βιβλιογραφία.



Σχήμα 6. 18 Γραφική αναπαράσταση της % απόδοσης συναρτήσει του πάχους ηλεκτροδίου



Σχήμα 6. 19 Γραφική αναπαράσταση του fill factor συναρτήσει του πάχους ηλεκτροδίου

## 6.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Από τις αλκοόλες που εξετάστηκαν (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη), τη βέλτιστη απόδοση παρουσίασε η αιθανόλη. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγήθηκε ως επίδραση δύο διαφορετικών παραγόντων.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης της εκάστοτε αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και την αύξηση τόσο του φωτορεύματος στο βραχυκύκλωμα όσο και του φωτορεύματος κορεσμού μέχρι την συγκέντρωση αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη 0,5M. Το μοτίβο αυτό παρατηρήθηκε για όλες τις υπό εξέταση αλκοόλες.

Εξετάστηκε ακόμα ως οργανικός ρύπος προς αναμόρφωση η γλυκερόλη, τα πειράματα της οποίας εμφάνισαν το ίδιο μοτίβο με τα πειράματα με τις άλλες αλκοόλες. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μειώνονταν με αύξηση της συγκέντρωσής της στον ηλεκτρολύτη, ενώ παρατηρήθηκε και την αύξηση τόσο του φωτορεύματος στο βραχυκύκλωμα όσο και του φωτορεύματος κορεσμού μέχρι την συγκέντρωση γλυκερόλης στον ηλεκτρολύτη 0,5M-1M.

Αντικείμενο ερεύνης ήταν επίσης και η επίδραση του πάχους του ημιαγωγικού φιλμ, παρουσία αιθανόλης στον ηλεκτρολύτη. Τα πειράματα αυτά απέδειξαν την ύπαρξη βέλτιστου πάχους ημιαγωγικού φιλμ στα 5μm. Ταυτόχρονα από τις μεταβολές του φωτορεύματος και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος για διαφορετικά πάχη ημιαγωγικού φιλμ εξάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα και προτάθηκε μοντέλο που δύναται να εξηγήσει τη συμπεριφορά αυτή.

Σε όλα τα πειράματα αποδείχθηκε ότι η τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, μέτρηση εύκολη και άμεση, είναι ενδεικτική της απόδοσης του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, είτε πρόκειται για μεταβολές του ηλεκτρολύτη είτε για μεταβολές του ίδιου του ηλεκτροδίου, και από την τιμή του μπορεί να εκτιμηθεί τόσο το φωτορεύμα στο βραχυκύκλωμα όσο και το φωτορεύμα κορεσμού.

Ο υπολογισμός των αποδόσεων και του fill factor έγινε για διάφορα πάχη ημιαγωγικού φιλμ και επιβεβαίωσε την ύπαρξη βέλτιστου πάχους στο 5μm, ενώ σε κάθε περίπτωση οι τιμές τόσο της επί τοις εκατό απόδοσης όσο και του fill factor ήταν ιδιαίτερα

ικανοποιητικές και συγκρίσιμες, αν όχι καλλίτερες, με αυτές που έχουν εμφανιστεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

Η φωτοηλεκτροχημική μέθοδος αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων που μελετήθηκε και παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί για την αποδόμηση οποιασδήποτε οργανικής ρυπογόνου ένωσης αν το δυναμικό οξειδοαναγωγής της βρίσκεται στα όρια που συζητήθηκαν. Πρέπει να σημειωθεί ότι η προϋπόθεση αυτή ισχύει για την πλειοψηφία των οργανικών ρύπων.

Η μέθοδος αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών και τον πλήρη έλεγχο του ρυθμού αντίδρασης από το επιβαλλόμενο δυναμικό και έχει την ικανότητα της πλήρους αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων προς υδρογόνο. Συμπερασματικά έχει τεράστιο δυναμικό για εφαρμογή σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά καυσίμου για ταυτόχρονο καθαρισμό υδάτων από ρύπους και παραγωγή ενός «καθαρού» καυσίμου, του υδρογόνου.

## 6.8 Βιβλιογραφία

- [1] H. Gerischer, Z. Phys. Chem. 26, 325(1960)
- [2] K. Honda, A. Fujishima, Nature 238 , 37(1972)
- [3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T.Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis—Fundamental and Applications, BKC Inc., Tokyo, (1999.)
- [4] K. Kalyanasundaram, M. Graetzel (Eds.), Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1993).
- [5] A.Fujishima et al., J Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev 1,1 (2000)
- [6] C. Dominguez et al., Catal Today 40, 85 ,(1998)
- [7] A. Mills et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108, 1, (1997)
- [8] S. Malato S et al., Appl Catal B: Environ 37,1, (2002)
- [9] R. Goslich Wat. Sci. Tech. 35, 137, (1997)
- [10] W.Y. Lin et al., J. Electrochem. Soc. 144, 497, (1997)
- [11] J.A. Byrne et al., Appl Catal B: Environ 17, 25, (1998)
- [12] A.H.C. Chan et al., Wat. Res. 37:1125 (2003)
- [13] I.M. Butterfield et al., J. Appl. Electrochem. 27, 385, (1997)
- [14] R.J. Candal et al., Environ. Sci. Technol. 34, 3443, (2000)

- [15] D.Kondarides et al, Catal. Lett. 122, 26 (2008)
- [16] M. Matsuoka et al. Catal Today 122, 51 (2007)
- [17] I.M. Arabatzis et al., Journal of Catalysis 220 (2003) 127–135
- [18] I.M. Arabatzis et al., Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 187–201
- [19] D.I. Kondarides et al., Catal Lett (2008) 122:26–32
- [20] N. Strataki et al., Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007) 184–189
- [21] M. Kaneko et al, Electrochem Commun 8, 336 (2006)
- [22] T. Bak et al, Int J Hydrogen Energy 27, 991 (2002)
- [23] O. Varghese et al, Sol Energy Mater Sol Cells 92, 374 (2008)
- [24] A.K.Seferlis et al., ECS Transactions (2010) under publication
- [25] N.Z. Muradov et al., Intern. J.Hydr. Energy 33, (2008) 6804-6839
- [26] H. Zhao et al. Journal of Catalysis 250, 102 (2007)
- [27] J. Rasko et al., Applied Catal. A : Gen. 299, 202-211, (2006)
- [28] D. Jiang et al., Envir. Sci. Technol. 41 (1), 303-308, (2007)
- [29] J.Greaves et al., Gold Bulletin 39, 4, (2006)
- [30] J.Chen et al., Wat. Res. 33 (3), 669-676 (1999)
- [31] N. Hykaway et al., *J. Phys. Chem.*, 90 (25), 6663 (1986)
- [32] T.L.Villarreal et al, *J. Phys. Chem. B*, 108 (39), 15172 (2004)
- [33] Β.Δασκαλάλη, Διδ. Διατριβή, Π.Πατρών (2009)
- [34] S. Sodergren et al., *J. Phys. Chem.*, 98, 5552 (1994)
- [35] J. Krysa et al., *Electroch.Acta* 50, 5255 (2005)
- [36] L. M. Peter and D. Vanmaekelbergh, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Edited by Richard C. Alkire and Dieter M. Kolb, WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999
- [37] A. Hagfeldt et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27, 293 (1992)
- [38] W.J. Albery et al., *J. Electrochem. Soc.*, 131, 315 (1984)
- [39] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]
- [40] B. O’Regan, *J. Phys. Chem.*, 94, 8726 (1996)
- [41] A. Shiga et al., *J. Phys. Chem. B* 102, 6049 (1998)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Νανοσωλήνες $\text{TiO}_2$

Το κεφάλαιο αυτό συνδυάζει την παρουσίαση μιας μορφής τιτάνιας που ανακαλύφθηκε πρόσφατα, αυτής των νανοσωλήνων, με τα προκαταρκτικά πειράματα που έγιναν στην κατεύθυνση αυτή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες τιτάνιας αποτελούν μια έξοχη προοπτική για την συνέχεια της παρούσας έρευνας.

#### 7.1 Εισαγωγή

Το μεγάλο ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες οφείλεται στον μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο, αλλά και στην εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από το μέγεθός τους. Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα [1] με τις ποικίλες και άκρως ενδιαφέρουσες ιδιότητες τους, πυρπόλησε την αναζήτηση της επιστημονικής κοινότητας για την δημιουργία νανοδομών και από άλλα υλικά.

Φυσικό επακόλουθο ήταν, ένα υλικό όπως το διοξείδιο του τιτανίου, με τόσο μεγάλο εύρος εφαρμογών των χρήσιμων ιδιοτήτων του, να πρωταγωνιστήσει στην αναζήτηση αυτή. Πολλές ερευνητικές ομάδες στήριξαν τις ελπίδες τους ότι η νέα αυτή δομή της τιτάνιας, θα έλυne τα προβλήματα της «παραδοσιακής» μορφής. Τα αποτελέσματα δεν διέψευσαν τις ελπίδες αυτές. Πρόσφατες έρευνες υπέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες τιτάνιας έχουν βελτιωμένες ιδιότητες, συγκριτικά με οποιαδήποτε άλλη μορφή τιτάνιας, για εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά [2-4], τους σένσορες [5-8], την φωτοηλεκτρολύση [9-11], και την φωτοκατάλυση [12,13].

Η παρασκευή των νανοσωλήνων έχει επιτευχθεί με πολλές διαφορετικές μεθόδους, που περιλαμβάνουν:

- Εναπόθεση σε μήτρα αλούμινας [14-17]
- Υδροθερμικές διαδικασίες [18-19]
- Sol – gel transcription [20]
- ανάπτυξη με πυρηνοποίηση [21]
- anodization σε λουτρά φθορίου [22-28]

Από τις μεθόδους αυτές ίσως η πιο ενδιαφέρουσα είναι η τελευταία, καθώς με αυτήν παρασκευάζονται εύκολα, ομοιόμορφοι νανοσωλήνες με διάφορα μήκη (200-6000nm), μεγέθη πόρων (12-110nm) και πάχη τοιχώματος (7-34nm), ανάλογα με τις ηλεκτροχημικές συνθήκες.

Από το 1991 που για πρώτη φορά η ερευνητική ομάδα του Zwillig [29] ανέφερε την δημιουργία πορώδους τιτάνιας, σχηματισμένου ηλεκτροχημικά σε ηλεκτρολύτη με ιόντα Φθορίου κατά την επιβολή ανοδικού δυναμικού σε Τιτάνιο, πέρασε μια δεκαετία μέχρι ο Grimes και οι συνεργάτες του [22] να αναφέρουν την δημιουργία νανοσωλήνων σε ηλεκτρολύτη HF με την ανοδική οξειδωση Τιτανίου. Πρόσφατα αναφέρθηκε και η δημιουργία νανοσωλήνων μεγάλου μήκους από την ερευνητική ομάδα του Schmuki σε ουδέτερα διαλύματα ιόντων Φθορίου [26,27].

Οι πιθανές εφαρμογές των νανοσωλήνων στη φωτοηλεκτρόλυση είναι πολλά υποσχόμενες. Όπως έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια μετά την αναφορά των Fujishima και Honda [30] για την διάσπαση του νερού, η τιτάνια έχει απασχολήσει πολλές ερευνητικές ομάδες ως φωτοηλεκτροκαταλύτης. Η μορφή των νανοσωλήνων της τιτάνιας, κάθετων στην επιφάνεια, με μεγάλη επιφάνεια διαθέσιμη για επαφή με τον ηλεκτρολύτη και αποτελεσματικότητα στη μεταφορά φορτίου, τους προσδίδει την υποψηφιότητα για ένα ιδανικό υλικό για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού.

## 7.2 Παρασκευή Νανοσωλήνων $TiO_2$

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παρασκευή νανοσωλήνων Τιτάνιας ήταν η ανοδική οξειδωση του Τιτανίου σε ηλεκτρολύτες που περιείχαν ιόντα Φθορίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε βασίστηκε στις μελέτες δύο ερευνητικών ομάδων : της

ερευνητικής ομάδας του Schmuki [30-42] ,και της ερευνητικής ομάδας του Grimes [4-6,22,23,43-49].

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί στην αναφορά [23] για το σχηματισμό των νανοσωλήνων συνοπτικά έχει ως εξής :

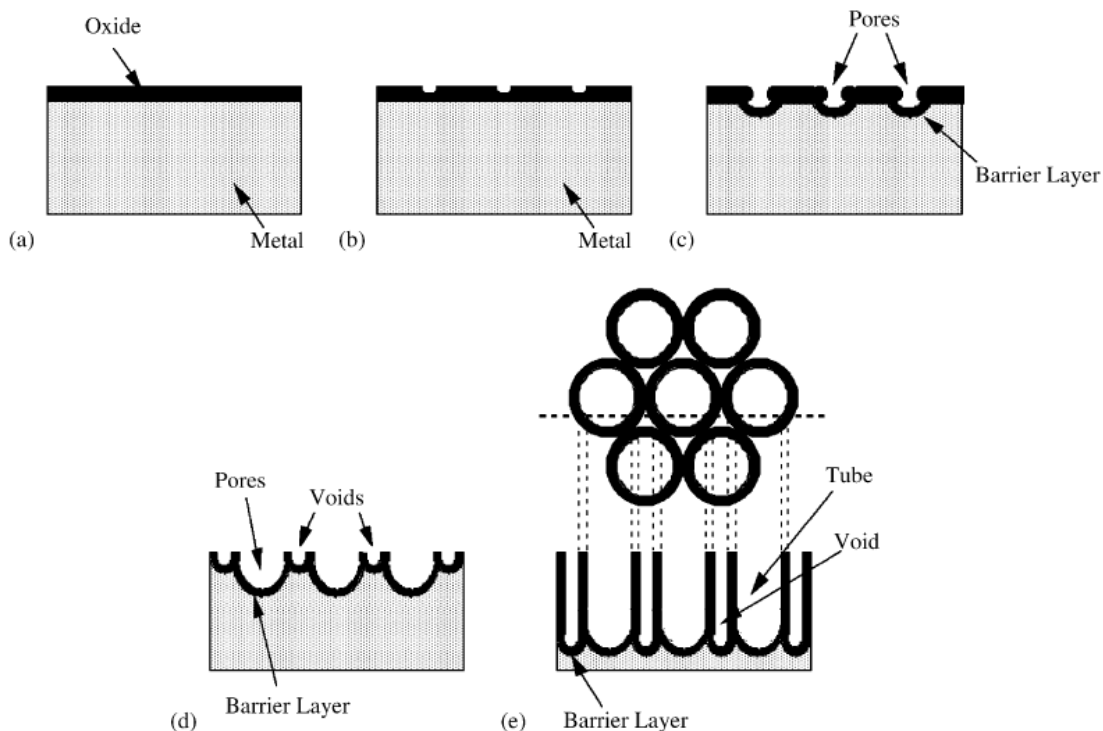
α) Κατά την επιβολή θετικού δυναμικού αρχικά σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του τιτανίου από την οξείδωση του τιτανίου (σχήμα 7.1a).

β) Στη συνέχεια μικρές κοιλότητες σχηματίζονται στο οξείδιο από την πρόσκρουση των ιόντων Φθορίου και από την τοπική διάλυση του οξειδίου σε  $TiF_6^{2-}$  (σχήμα 7.1b).

γ) Με τη δημιουργία των κοιλότητων το προστατευτικό για το μέταλλο στρώμα οξειδίου στα σημεία αυτά γίνεται λεπτότερο αυξάνοντας τοπικά το ηλεκτρικό πεδίο, που με τη σειρά του οδηγεί σε μεγέθυνση των πόρων (σχήμα 7.1c)

δ) Καθώς οι εισοδοι των πόρων μένει ανεπηρέαστες από το πεδίο και σχετικά στενές, οι πόροι βαθιάνουν (σχήμα 7.1d).

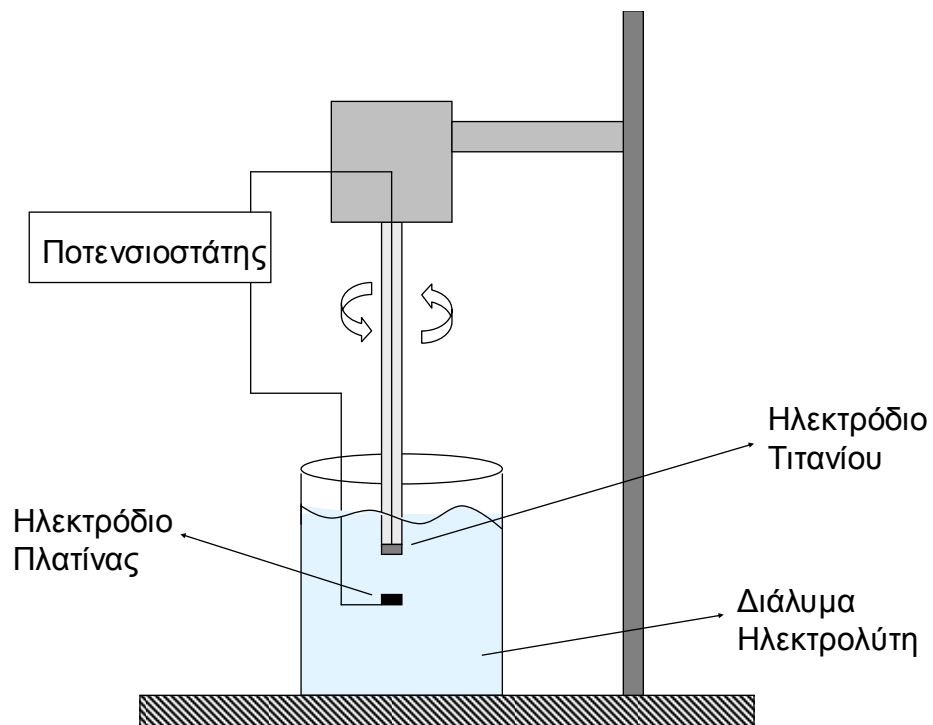
ε) Το τελικό αποτέλεσμα είναι η πλήρως ανεπτυγμένη συστοιχία νανοσωλήνων (σχήμα 7.1e)



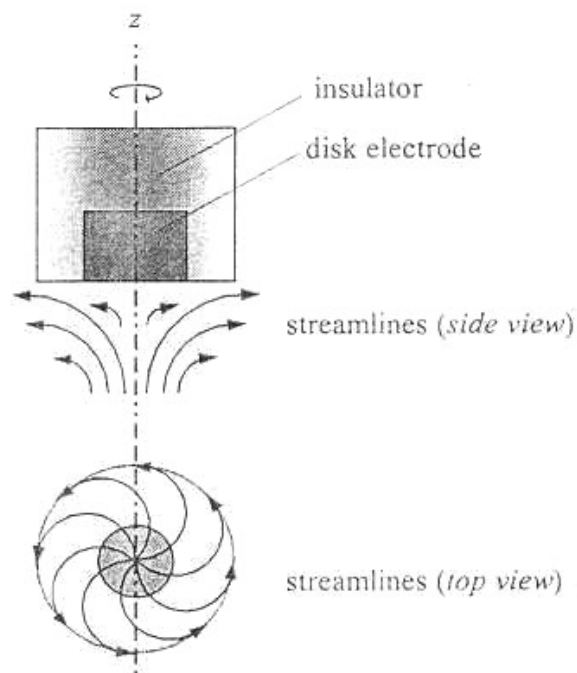
Σχήμα 7. 1 Μηχανισμός του σχηματισμού νανοσωλήνων κατά την επιβολή δυναμικού[23]

Στις περισσότερες ερευνητικές ομάδες, των παραπάνω δύο συμπεριλαμβανομένων, για την ανοδική οξειδωση, γίνεται χρήση πανίσχυρων ποτενσιοστατών που έχουν τη δυνατότητα να επιβάλλουν δυναμικά από 1V έως και 100V, με συνηθέστερο δυναμικό επιβολής τα 20V. Φυσικά, το εργαστήριο δεν διαθέτει ποτενσιοστάτη βιομηχανικής κλίμακας, έτσι η παρασκευή των νανοσωλήνων έγινε σε ποτενσιοστάτη πειραματικών μετρήσεων που αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοσωλήνων απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 7.2. Αποτελούνταν από μια συσκευή ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου. Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου αποτελείται από μία κυλινδρική μεταλλική ράβδο εμπεδωμένη μέσα σε μια μεγαλύτερη κυλινδρική πλαστική (συνήθως είναι Teflon ) συσκευή συγκράτησης (holder). Η χρήση της διάταξης αυτής, είναι ένας από τους καλύτερους τρόπους να υπάρχει ικανοποιητική μεταφορά μάζας (σχήμα 7.3) των αντιδρώντων και προϊόντων με αρκετά επαναλήψιμο τρόπο. Κατά την επιβολή δυναμικού μεγαλύτερη των 2V στο ηλεκτρόδιο του τιτανίου πραγματοποιείται ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, με αποτέλεσμα τη έντονη δημιουργία φυσαλίδων οξυγόνου. Με την ταχύτατη περιστροφή του ηλεκτροδίου οι φυσαλίδες αυτές απομακρύνονται αποτελεσματικά. Ο ρυθμός περιστροφής του ηλεκτροδίου διατηρήθηκε στις 2000σ.α.λ.. Στο ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου κολλούσαμε το λεπτό φύλλο τιτανίου 1x1cm υψηλής καθαρότητας (99,99% , Aldrich), αφού αυτό είχε καθαριστεί σε λουτρό υπέρηχων διαδοχικά με διαλύματα αιθανόλης, ισοπροπανόλης και απιονισμένου νερού. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα λεπτό φύλλο πλατίνας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για διάφορες συστάσεις ηλεκτρολύτη και για διάφορα επιβαλλόμενα δυναμικά. Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής το δείγμα εξετάζοταν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για να διαπιστωθεί η εμφάνιση των νανοσωλήνων. Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες παρασκευής (διάλυμα ηλεκτρολύτη στα 100ml ύδατος, τάση δυναμικού) για τα διάφορα δείγματα καθώς και η εμφάνιση όχι νανοσωλήνων και το χρώμα του δείγματος μετά τη διαδικασία.



Σχήμα 7. 2 Πειραματική διάταξη για την παρασκευή νανοσωλήνων τιτάνιας



Σχήμα 7. 3 Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου

**Πίνακας 7.1** Συνθήκες Παρασκευής Νανοδολίων

<u>A/A</u>	<u>Διάλυμα Ηλεκτρολύτη</u>	<u>Επιβαλλόμενο Δυναμικό</u>	<u>Χρώμα</u>	<u>Εμφάνιση Nanotubes</u>
N1	1,43 ml HF	15-25 για 1h	γκρι	ΟΧΙ
N2	1,43 ml HF	15-25 για 2h	γκρι	ΟΧΙ
N3	1,43 ml HF + 6,8 ml H3PO4	5 για 2h	μπλε	ΝΑΙ
N4	1,43 ml HF + 8 ml H3PO4	3 για 2h	πορτοκαλί σκούρο	ΟΧΙ
N5	1,43 ml HF + 6,8 ml H3PO4	5 για 6h	μπλε	ΝΑΙ
N6	1,43 ml HF + 6,8 ml H3PO4	5 για 2h	μπλε	ΝΑΙ
N7	1,43 ml HF + 6,8 ml H3PO4	3 για 2h	μπλε	ΟΧΙ
N8	0,74 ml HF + 11,5 ml H3PO4	5 για 2h	μπλε	ΝΑΙ
N9	0,74 ml HF + 11,5 ml H3PO4	7 για 2h	πορτοκαλί σκούρο	ΝΑΙ
N10	0,5 ml HF + 11,5 ml H3PO4	7 για 2h	χρυσασφί	ΟΧΙ
N11	1,43 ml HF + 6,8 ml H3PO4	7 για 2h	μπλε ηλεκτρικ	ΟΧΙ
N12	0,74 ml HF + 11,5 ml H3PO4	5 για 2h	μεταλλικό λευκό	ΟΧΙ
N13	1,5 ml HF + 11,5 ml H3PO4	5V για 6,5 h	ασημομπλέ	ΟΧΙ
N14	0,73 ml HF + 20 ml H3PO4	5V για 2h	ασημομπλέ	ΟΧΙ
N15	1,5 ml HF + 7 ml H3PO4	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N16	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N17	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N18	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N19	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	7V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N20	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N21	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	7V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N22	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N23	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N24	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ
N25	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΟΧΙ
N26	1,5 ml HF + 14 ml H3PO4 + 4,5ml HNO3	5V για 2h	ασημομπλέ	ΝΑΙ

Όπως γίνεται φανερό από τον πίνακα 7.1 δεν κατέστη δυνατό να έχουμε πλήρη επαναληψιμότητα στη μέθοδο παρασκευής. Το δυναμικό παρασκευής αποδείχτηκε ότι πρέπει να είναι τουλάχιστον 3V για την επιτυχή δημιουργία νανοσωλήνων. Επίσης ο χρόνος επιβολής πρέπει να είναι τουλάχιστον 2h. Η παρουσία του HF είναι απαραίτητη για τη δημιουργία νανοσωλήνων αλλά όταν δεν προστεθεί φωσφορικό οξύ, δεν σχηματίζονται νανοσωλήνες και η επιφάνεια στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εμφανίζεται σαν να έχει υποστεί etching. Η παρουσία λοιπόν του φωσφορικού οξέος κρίνεται απαραίτητη καθώς λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα και επιτρέπει την ανάπτυξη νανοσωλήνων. Παρόλαυτα συγκεκριμένη ισορροπία στην αναλογία μεταξύ του υδροφθορικού οξέος και του φωσφορικού είναι απαραίτητο να διατηρείται. Η παρουσία νιτρικού οξέος φάνηκε να σταθεροποιεί την μέθοδο, αν και αρχικά η προσθήκη του αποσκοπούσε στην ενίσχυση της τιτάνιας με N και την δημιουργία  $TiO_{2-x}N_x$  ειδών. Τα αποτελέσματα όμως του XPS όσον αφορά την ενίσχυση με το άζωτο έδειξαν ότι η κορυφή αζώτου οφείλεται πιθανότατα σε ροφημένο άζωτο, που δεν έχει εισαχθεί στον κρύσταλλο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο στον χαρακτηρισμό όσο και στην πειραματική μέτρηση σε ηλεκτροχημικό κελί των δειγμάτων συναντήσαμε μεγάλες και συχνά ανυπέβλητες δυσκολίες. Αυτό οφείλονται, όσον αφορά το χαρακτηρισμό, (XPS,XRD) στο πάρα πολύ μικρό πάχος των νανοσωλήνων. Ενώ το ηλεκτροχημικό κελί που είχαμε στη διάθεσή μας όπως είδαμε στα προηγούμενα κεφάλαια είχε σχεδιαστεί για χρήση με τα ηλεκτρόδια ITO και δεν εξυπηρέτησε για την μέτρηση των νανοσωλήνων. Για την περαιτέρω έρευνα θα είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός κατάλληλων διατάξεων.

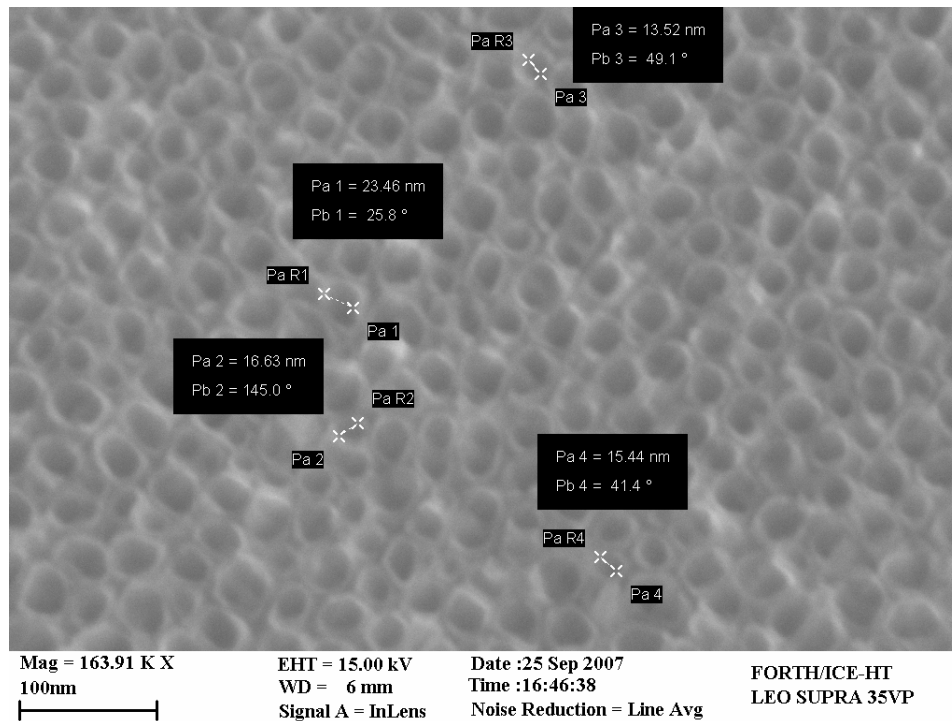
Παρόλαυτά τα ηλεκτρόδια νανοσωλήνων τιτάνιας έδειξαν δύο πολλά υποσχόμενες ιδιότητες :

- Απόκριση στην ακτινοβολία : το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματός τους μειωνόταν με τρόπο αντίστοιχο με τα ηλεκτρόδια που εξετάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.
- Εμφάνισαν ιδιαίτερα μειωμένη ωμική αντίσταση.

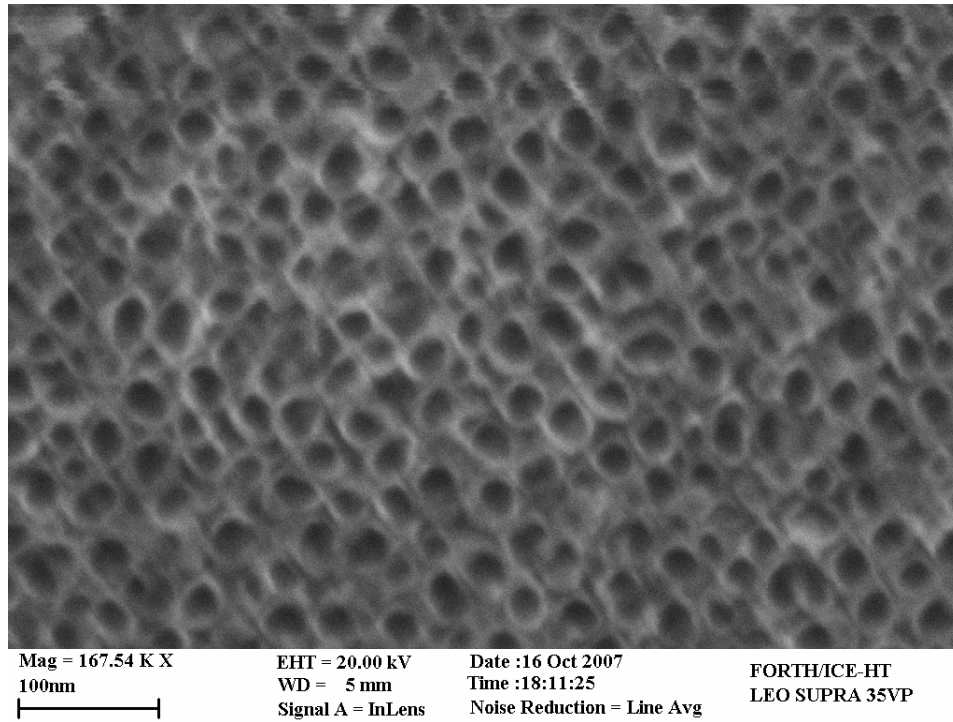
Ορισμένες χαρακτηριστικές φωτογραφίες που ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατίθενται στη συνέχεια. Τα σχήματα 7.3 έως 7.6 είναι οι φωτογραφίες

των δειγμάτων 9,20,21,22 αντίστοιχα.. Όπως φαίνεται το μέγεθος των σωλήνων κυμαίνεται από 15 έως 25nm απουσία φωσφορικού, ενώ παρουσία φωσφορικού είναι μεταξύ 20 και 40nm. Στο σχήμα 7.7 παρουσιάζεται το δείγμα N22 μετά από αναγωγή σε ατμόσφαιρα H<sub>2</sub>.

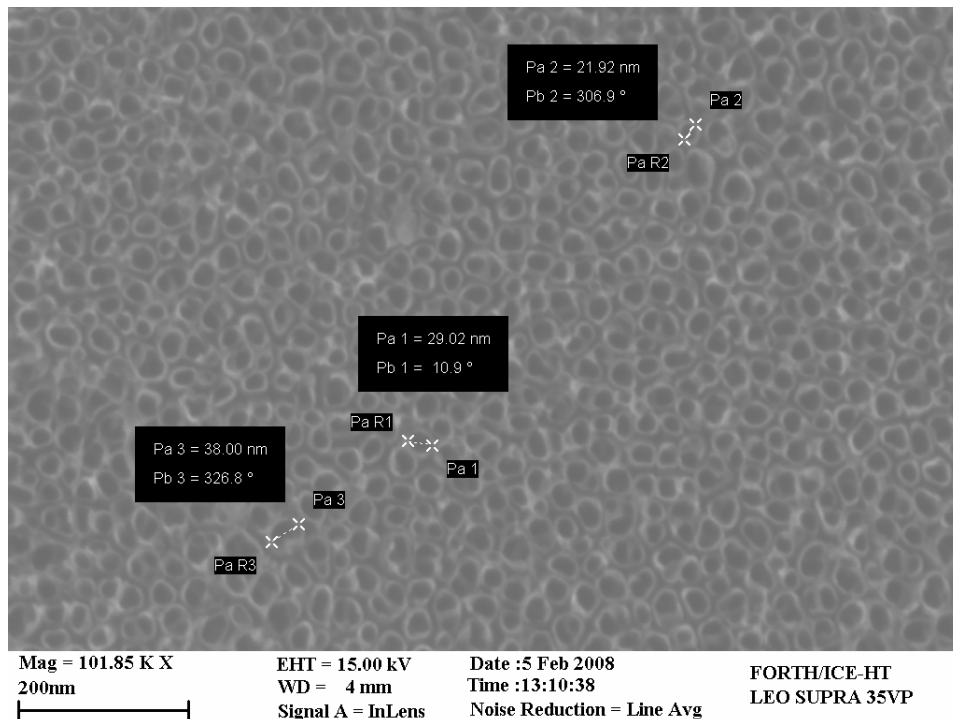
Μπορεί να θεωρηθεί δεδομένο ότι η μορφή αυτή του διοξειδίου του τιτανίου αποτελεί έναν πολύ καλό ηλεκτροκαταλύτη καθώς ο συνδυασμός της μικρής ωμικής αντίστασης, της ιδιαίτερα αυξημένης διαθέσιμης επιφάνειας σε συνδυασμό με τις ιδιότητες ενός ημιαγωγού αποτελούν μια ιδανική περίπτωση υλικού για εφαρμογές στην φωτοκατάλυση και ηλεκτροφωτοκατάλυση. Ειδικά αφού, σύμφωνα, με τη βιβλιογραφία οι διαστάσεις μπορούν να ελεγχθούν κατά τη διαδικασία παρασκευής. Πέρα από κάθε αμφιβολία είναι ένα πολύ ενδιαφέρον υλικό για να αποτελέσει αντικείμενο μελέτης και έρευνας.



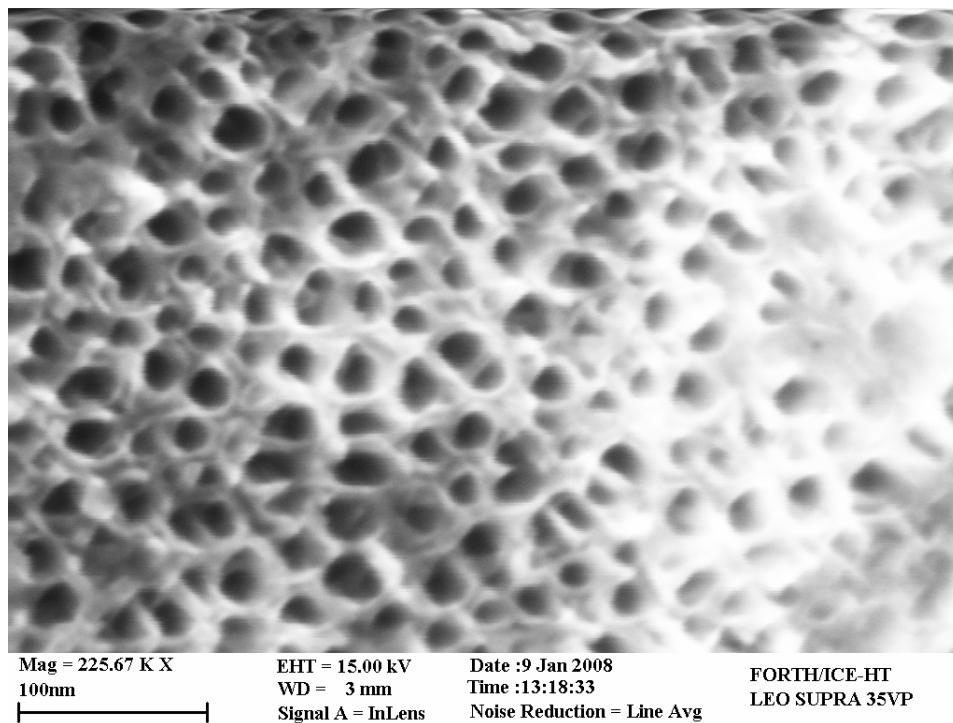
Σχήμα 7. 3 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του δείγματος N9



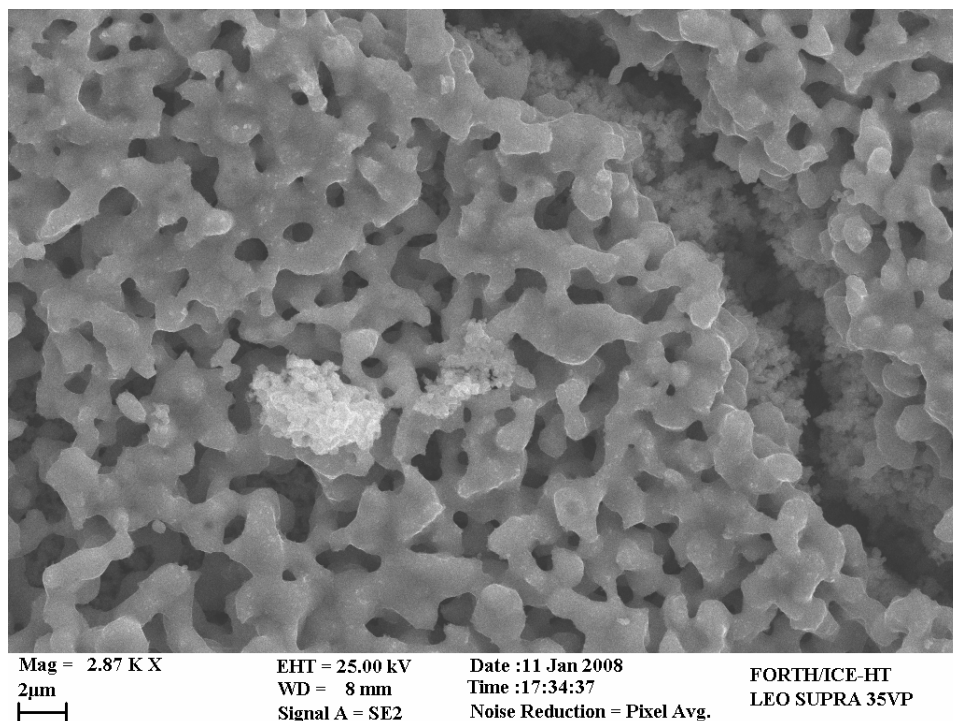
Σχήμα 7. 4 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του δείγματος N20



Σχήμα 7. 5 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του δείγματος N21



Σχήμα 7. 6 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του δείγματος N22



Σχήμα 7. 7 Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του δείγματος N22 έπειτα από αναγωγή σε ατμόσφαιρα H<sub>2</sub>.

### 7.3 Βιβλιογραφία

- [1] S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56
- [2] G.K. Mor et al, J. Mater. Res. 19 (2004) 2989
- [3] G.K. Mor et al, Nano Lett. 5 (2005) 191
- [4] O.K. Varghese et al, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 1158
- [5] G.K. Mor et al, J. Mater. Res. 19 (2004) 628
- [6] O.K. Varghese et al, J. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2004) 733
- [7] M. Paulose et al, Nanotechnology, 17 (2006) 398
- [8] O.K. Varghese et al, Adv. Mater. 15 (2003) 624
- [9] G.K. Mor et al, Nano Lett. 5 (2005) 191
- [10] O.K. Varghese et al, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 1158
- [11] G.K. Mor et al, Mater. Res. 19 (2004) 2989
- [12] M. Adachi et al, Chem. Lett. 29 (2000) 942
- [13] S.Z. Chu et al, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6586
- [14] P. Hoyer, Langmuir 12 (1996) 1411
- [15] A. Michailowski et al, Chem. Phys. Lett. 349 (2001) 1
- [16] B.B. Lakshmi et al Chem. Mater 9 (1997) 857
- [17] H. Imai et al, J. Mater. Chem. 9 (1999) 2971
- [18] T. Kasuga et al, Langmuir 14 (1998) 3160
- [19] Q. Chen et al, Adv. Mater. 14 (2002) 1208
- [20] J.H. Jung et al, Chem. Mater. 14 (2002) 1445
- [21] Z.R.R. Tian et al, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 12384
- [22] D. Gong et al, J. Mater. Res. 16 (2001) 3331
- [23] G.K. Mor et al, J. Mater. Res. 18 (2003) 2588
- [24] Q. Cai et al, J. Mater. Res. 20 (2005) 230
- [25] C. Ruan et al, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15754
- [26] J.M. Macak et al, Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2100
- [27] J.M. Macak et al, Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7463
- [28] X. Quan et al, Electrode Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3770
- [29] V. Zwillling et al, Electrochim. Acta 45 (1991) 921
- [30] A. Fujishima, M. Honda, Nature 238 (1972) 37
- [31] J.M. Macak et al, Electroch. Commun. 7 (2005) 1133
- [32] A. Ghicov et al, Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 426
- [33] H. Tsuchiya et al, Corr. Science 49 (2007) 203
- [34] J.M. Macak et al, Electrochim. Acta 52 (2006) 1258
- [35] R. Hahn et al, Electrochem. Commun. 9 (2007) 947

- [36] K. Yasuda et al, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4053
- [37] S. Bauer et al, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321
- [38] R.P. Vitiello et al, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 544
- [39] A. Ghicov et al, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) r28
- [40] E. Balaur et al, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1066
- [41] J.M. Macak et al, *Electroch. Commun.* 9 (2007) 1783
- [42] A. Ghicov et al, *Chem. Phys. Lett.* 433 (2007) 323
- [43] C. Ruan et al, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* 90 (2006) 1283
- [44] M Paulose et al, *J. Photochem. & Photobiol.: A Chem.* 178 (2006) 8
- [45] G.K. Mor et al, *Sensor Lett.* 1 (2003) 42
- [46] K. Ong et al, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* 91 (2007) 250
- [47] S. Chen et al, *J. Photochem. & Photobiol.: A Chem.* 177 (2006) 177
- [48] O.K. Varghese et al, *J. Mater Res.* 18 (2003) 155
- [49] O.K. Varghese et al, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* 92 (2008) 374