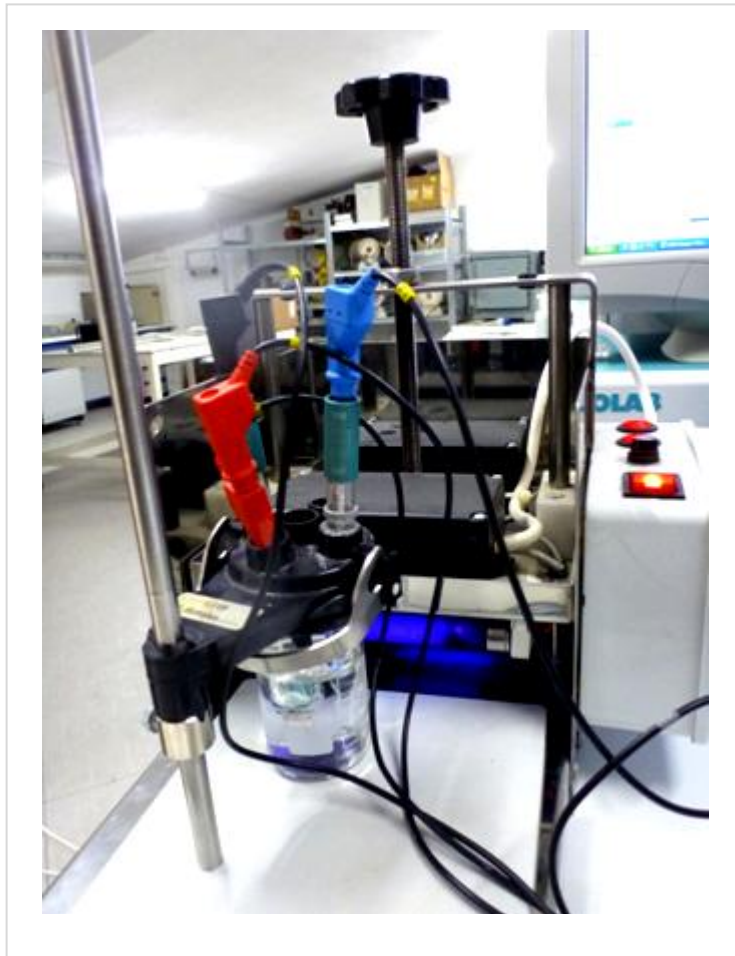




ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Εκπόνηση: Δαλαμάγκας Αλέξης

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Κατσαράκης

Ηράκλειο 2013

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Abstract	iii
Κεφάλαιο 1 Ημιαγωγοί & η Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα.....	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Συστήματα Αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας.....	1
1.3 Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική.....	2
1.4 Ιστορική Αναδρομή	3
1.4.1 Από τη φωτογραφία στην πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα	3
1.4.2 Από την πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα στην κυψελίδα Grätzel.....	4
1.4.3 Φωτοκατάλυτικά υμένια TiO ₂ υπό Ασθενής UV στο αρχές του 1990.....	6
1.4.4 Μελλοντική χρήση Φωτοηλεκτροχημικών διατάξεων	6
1.5 ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	7
1.5.1 Γενικά	7
1.5.2 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών.....	8
Κεφάλαιο 2 TiO₂ & Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις	10
2.1 Φωτοκαταλυτική δράση του TiO ₂	10
2.2 Δομή του TiO ₂	10
2.3 Φωτοδιέγερση του TiO ₂	12
2.4 Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)	13
2.5 Ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων	13
2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.....	14
2.6.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων.....	14
2.6.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη	14
2.6.3 pH του διαλύματος.....	15
2.6.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	16
2.6.5 Προσμίξεις μετάλλων.....	16
2.7 Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροχημική Παραγωγή Υδρογόνου.....	17
2.8 Φωτοκυψέλη καυσίμου (PFC).....	18
Κεφάλαιο 3 Τεχνολογικές εφαρμογές του TiO₂.....	20

3.1 Φωτοκαταλυτικός καθαρισμός σε υλικά επικαλυμμένα με TiO_2	20
3.2 Φωτοκαταλυτική αντιβακτηριακή επίδραση εναποθετημένου φιλμ TiO_2 σε φύλλο από χαλκό και ασήμι.....	21
3.3 Υδροφιλικότητα	21
3.4 Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες με χρήση υμενίων TiO_2 ως αποτέλεσμα της υδροφιλικότητας.....	22
3.5 Αντιθαμβωτικές Ιδιότητες	23
3.6 Φωτοκαταλυτική διάσπαση ρύπων.....	24
Κεφάλαιο 4 Κυκλική Βολταμετρία	25
4.1 Σημασία της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου	25
4.2 Αρχή της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου.....	25
Κεφάλαιο 5 Πειραματικό Μέρος	29
5.1 Παρασκευή λεπτών υμενίων TiO_2	29
5.1.1 Μέθοδος υδρόλυσης – πολυμερισμού (sol-gel).....	29
5.1.2 Παρασκευή υμενίων TiO_2 εμπορικής τιτάνιας.....	32
5.2 Σειρές δειγμάτων που κατασκευάστηκαν	33
5.3 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης.....	34
Κεφάλαιο 6 Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	36
6.1 Μέτρηση απορρόφησης ορατού/υπεριώδους των υμενίων TiO_2	36
6.2 Μέτρηση έντασης ακτινοβολίας με χρήση ψηφιακού ακτινομέτρου	43
6.3 Συνοπτική αναφορά στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το AutoLab.....	44
6.4 Μέτρηση I-V χαρακτηριστικών με τη μέθοδο κυκλικής βολταμετρίας	44
6.4.1 Μετρήσεις παρουσία μεθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον	45
6.4.2 Μετρήσεις παρουσία αιθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον.....	62
6.4.3 Μετρήσεις παρουσία μεθανόλης σε όξινο περιβάλλον	65
6.4.3 Μετρήσεις σε δείγματα κατασκευασμένα με εμπορική τιτάνια Degussa-P25... 67	
Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα & προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	66
7.1 Συμπεράσματα.....	66
7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η κατασκευή και η μελέτη μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. Τον ηλεκτρολύτη αποτελούν οργανικές ενώσεις που είναι διαλυμένες σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου αλλά και σε διάλυμα θειικού οξέως, και τον καταλύτη αποτελούν κατά κύριο λόγο νανοκρυσταλλικά υμένα TiO_2 αλλά και υμένα κατασκευασμένα από την εμπορική σκόνη Degussa-P25, Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η ηλεκτροκατάλυση αλκοολών αλλά και η ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόδια TiO_2 κατασκευάστηκαν σε μορφή λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων σταθεροποιημένων πάνω σε υποστρώματα ΙΤΟ, επιτρέποντας έτσι απορρόφηση του φωτός και συνεπώς την εκμετάλλευση μεγαλύτερου ποσοστού της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται με τη μέθοδο της απορρόφησης UV ακτινοβολίας και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται σαν φωτοκαταλύτες σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής διάσπασης αλκοολών. Για τις αντιδράσεις αυτές, μελετήθηκαν κάποιες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης, όπως είναι η ίδια η οργανική ένωση, ο αριθμός των επιστρωμένων επιφανειών υλικού καθώς και η θερμοκρασία ανόπτησης των δειγμάτων.

Συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά σε συστήματα αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας εστιάζοντας στην φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική, καθώς επίσης γίνεται ιστορική ανάδρομή της φωτοχημικής κυψελίδας. Στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγικών στοιχείων καθώς επίσης και η διαδικασία φωτοδιέγερσης ενός ημιαγωγού.

Ένας από αυτούς τους ημιαγωγούς ο οποίος και κατασκευάστηκε είναι το TiO_2 , τα χαρακτηριστικά και η φωτοκαταλυτική του ενεργότητα καθώς και παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται κάποιες παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και προτάσεις για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 .

Οι εφαρμογές του TiO_2 καθώς και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του όπως η υδροφιλικότητά του, η φωτοκαταλυτική αντιβακτηριδιακή του δράση, η αποικοδόμηση και οξείδωση βιομηχανικών αποβλήτων και προϊόντων βιομάζας με ειδικές διατάξεις, εφαρμογές αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών και η αντιθαμβωτικές του δράση παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3

Η Σημασία και η αρχές της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου περιγράφονται στο και Κεφάλαιο 4.

Στο πειραματικό μέρος και συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται μέθοδοι παρασκευής των υμενίων TiO_2 , οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως επίσης και οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Το κεφάλαιο 6 περιλαμβάνει την παρουσίαση, την ερμηνεία και τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων και των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας, αμπερομετρίας και απορρόφησης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας που πραγματοποιήθηκαν. Τα δείγματα εξετάστηκαν σύμφωνα με τη θερμοκρασία ανόπτησης καθώς παρακολουθήθηκε η μεταβολή των ηλεκτροχημικών διεργασιών συναρτήσει του πάχους του καταλύτη και του είδους του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, παρουσία και απουσία αλκοόλης, για κατάσταση σκότους και ακτινοβολίας.

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία αναπτύσσονται στο Κεφάλαιο 7.

Abstract

The subject of this thesis is the construction and study of an electrochemical cell. The electrolyte consists of organic compounds dissolved in a sodium hydroxide aqueous solution, as well as in a sulfuric acid solution, and the catalyst consists mainly of nanocrystalline TiO₂ films and of thin films made from the commercial powder Degussa-P25. The purpose of this work is the electrocatalysis of alcohols and the simultaneous production of electricity. The TiO₂ electrodes were manufactured in the form of nanocrystalline thin films deposited on ITO coated substrates, thus enabling the absorption of light and therefore the utilization of a larger percentage of solar radiation. Furthermore, these materials are characterized by the UV radiation absorbing method and then are used as photocatalysts in photocatalytic decomposition reactions of alcohols. For these reactions, some operational parameters that affect the reaction rate were studied, such as the organic compound, the number of coated TiO₂ surfaces as well as the annealing temperature of the samples.

Specifically Chapter 1 refers to the solar energy utilizing systems, focusing on the photochemical conversion of solar energy into chemical and includes a historical overview of the photochemical cell. The general characteristics of semiconductors as well as the process of photoexcitation of a semiconductor are also described.

One of these semiconductors, which was manufactured for this study, is TiO₂. Its characteristics and photocatalytic effect, as well as the parameters that affect the photocatalytic reaction rate, are described in detail in Chapter 2. Furthermore, this chapter also refers to some parameters that affect the photocatalytic reaction rate and to suggestions for improving the TiO₂ photocatalytic activity.

The applications of TiO₂ and its particular characteristics such as its hydrophilicity, its photocatalytic antibacterial activity, the degradation and oxidation of industrial waste and biomass products with special experimental setups, the applications of self-cleaning surfaces and its anti-fogging effect are detailed in Chapter 3.

The importance and principles of the Cyclovoltametric Method are described in Chapter 4.

The experimental part includes the TiO₂ thin films preparation methods, the experimental setup used for the conduction of the experiments, as well as and the different techniques used to characterize the samples produced. All these are described in Chapter 5.

The 6th chapter includes the presentation, the interpretation and the discussion of the results, and of the measurements of cyclic voltametry, amperometry and absorption of visible and ultraviolet radiation that were carried out. The samples were examined according to the annealing temperature and the alteration of electrochemical processes was monitored in line with the thickness of the catalyst and of the kind of the electrolytic solution, in the presence and absence of alcohol, for dark state and irradiation.

Chapter 7 includes the conclusions and suggestions for future work.

Κεφάλαιο 1 Ημιαγωγοί & η Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα

1.1 Γενικά

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορέων στη διεπιφάνεια δύο υλικών, τα οποία έχουν διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας. Ο τομέας αυτός κυριαρχείται από διατάξεις επαφών στερεάς κατάστασης, συνήθως κατασκευασμένες από πυρίτιο, και επωφελείται από την εμπειρία και τη διαθεσιμότητα υλικών ως αποτέλεσμα της βιομηχανίας ημιαγωγών. Η κυριαρχία των διατάξεων αυτών όμως, απειλείται πλέον από την εμφάνιση μιας τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών κυττάρων, που βασίζονται, μεταξύ άλλων, σε νανοκρυσταλλικά οξείδια και σε αγώγιμα πολυμερή υμένια. Αυτή η γενιά κυττάρων παρουσιάζει μια σειρά από ελκυστικά χαρακτηριστικά που διευκολύνει την είσοδό της στην αγορά, όπως σχετικά χαμηλό κόστος και ευκολία παρασκευής, με τα υλικά αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα ώστε να μορφοποιούνται εύκολα και να προσαρμόζονται κάθε φορά σε διαφορετικές εφαρμογές. Αντίθετα από τις δυσοίωνες προβλέψεις, αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παρουσίασαν αρκετά υψηλές αποδόσεις, ανταγωνιστικές με αυτές των συμβατικών κυττάρων.

Η αξιοσημείωτη πρόοδος που εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια στην κατασκευή και στον χαρακτηρισμό των νανοκρυσταλλικών υλικών, έχει δημιουργήσει νέες ευκαιρίες για τα συστήματα αυτά. Μάλιστα, οικονομοτεχνικές μελέτες προβλέπουν ότι σύντομα (μέσα στα επόμενα 25 χρόνια) η τεχνολογία των κλασικών φωτοβολταϊκών στερεάς μορφής (π.χ. κρυσταλλικού πυριτίου) θα αντικατασταθεί σταδιακά από συστήματα βασισμένα είτε στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων είτε σε «καθαρά» φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, όπου ένας υγρός ηλεκτρολύτης αντικαθιστά την αγώγιμη φάση που συμβατικά βρίσκεται σε επαφή με τον ανόργανο ημιαγωγό. Ιδιαίτερη κατηγορία αυτής της οικογένειας διατάξεων αποτελούν οι φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες (PEC) όπως και η φωτοκυψέλη καυσίμου (PFC), οποίες εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

1.2 Συστήματα Αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας

Έχουν βρεθεί και δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι μέθοδοι αυτές μπορεί να είναι είτε θερμικές, οι οποίες στηρίζονται στην απευθείας μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα, είτε φωτονικές σύμφωνα με τις οποίες ένα μέσο απορροφά φωτόνια και μετατρέπει ένα μέρος της ενέργειας σε ηλεκτρισμό ή/και χημική ενέργεια, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω.

Τα συστήματα με τα οποία μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες

1. Τα ενεργητικά ηλιακά θερμικά συστήματα χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε θερμότητα με χρήση κατάλληλου ηλεκτρικού ή/και μηχανικού εξοπλισμού
2. Τα παθητικά ηλιακά θερμικά συστήματα λειτουργούν από μόνα τους και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε θερμότητα
3. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική, με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών.
4. Τα φωτοχημικά / φωτοσυνθετικά / φωτοηλεκτροχημικά / φωτοκαταλυτικά συστήματα, στα οποία ένα υλικό μπορεί να απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία και μέσω μιας φωτοχημικής διεργασίας μετατρέπει την απορροφούμενη ενέργεια σε χημική, η οποία στη συνέχεια μπορεί είτε να αποθηκευτεί είτε να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας, π.χ. ηλεκτρική. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων (PEC, PFC κ.α), όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω της διέγερσης ενός φωτοκαταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, παρουσία φωτός.

Η τελευταία αυτή κατηγορία αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο από ερευνητική άποψη όσο και από πρακτική. Όπως θα φανεί σε παρακάτω παραγράφους, η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών.

1.3 Φωτοχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική

Φωτοχημική διεργασία είναι η χημική μεταβολή που μπορεί να προκληθεί λόγω της απορρόφησης φωτός. Το φως, δηλαδή η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην ορατή και υπεριώδη περιοχή του φάσματός της, υπό μορφή φωτονίων, απορροφάται από ένα υλικό. Λόγω της απορρόφησης αυτής, το υλικό ενεργοποιείται και είτε αντιδρά και μετατρέπεται σε περισσότερο χρήσιμες και πιο εύκολα εκμεταλλεύσιμες μορφές είτε αποδίδει την ενέργειά του σε άλλα υλικά ώστε να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση, χωρίς να μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές του ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση, το υλικό αυτό είναι φωτοκαταλύτης, που βοηθά στην πραγματοποίηση και την επιτάχυνση αντιδράσεων. Ως «φωτοκαταλύτης» χαρακτηρίζεται κάθε ουσία, κυρίως στερεή, που μπορεί να απορροφήσει φως και να διευκολύνει μια χημική αντίδραση χωρίς ο ίδιος ο καταλύτης να υποστεί χημικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης μπορεί να διακριθεί σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη, ο καταλύτης απορροφά φωτόνια και διεγείρεται, μεταφέροντας την ενέργειά του σε ένα μόριο, διευκολύνοντας, με αυτό τον τρόπο, τη χημική αντίδραση του μορίου αυτού (άμεση φωτοκατάλυση). Ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η διέγερση, παρουσία φωτός, πραγματοποιείται σε ένα μόριο, το οποίο ενεργοποιείται και στη συνέχεια αλληλεπιδρά με το φωτοκαταλύτη οδηγώντας και πάλι στην πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων (ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Επίσης, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορεί να είναι

ομογενείς ή ετερογενείς, ανάλογα με το αν ο φωτοκαταλύτης και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (ομογενείς) ή όχι (ετερογενείς). Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλά παραδείγματα ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, σε υδατίνο περιβάλλον, όπου υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας παράγονται καύσιμα [1,2,3]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η διάσπαση του νερού στα συστατικά του.

Η αντίδραση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του H_2O είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική και ελπιδοφόρα μέθοδος αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας και έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών και ερευνητικών έργων τα τελευταία χρόνια.

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού έχει γίνει αντικείμενο έρευνας μεγάλου ενδιαφέροντος που υποκινήθηκε κυρίως από τις εργασίες των Fujishima και Honda [4], οι οποίοι πρότειναν τη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα για τη διάσπαση του νερού. Η διάσπαση του H_2O , όπως προαναφέρθηκε οδηγεί στο σχηματισμό H_2 και O_2 . Στην κυψελίδα των Fujishima και Honda χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο TiO_2 , που σχηματίζει την άνοδο, και ένα ηλεκτρόδιο Pt, που σχηματίζει την κάθοδο, τα οποία είναι συνδεδεμένα με εξωτερικό κύκλωμα. Με την ακτινοβολία της κυψελίδας, στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους, το νερό διασπάται στα συστατικά του και με τον τρόπο αυτό παράγεται αέριο καύσιμο, δηλαδή H_2 .

1.4 Ιστορική Αναδρομή

1.4.1 Από τη φωτογραφία στην πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα

Η παραγωγή μιας μικρής τάσης και ρεύματος υπό φωτισμό ανάμεσα σε δύο μεταλλικά (Pt) ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιείχε άλατα αλογονούχων μετάλλων (metal halide salts) ήταν ουσιαστικά το πρώτο πείραμα που έλαβε χώρα ποτέ σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα. Η εργαστηριακή αυτή επίδειξη του Becquerel σχετικά με τη μελέτη της συμπεριφοράς των στερεών σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα, που αργότερα ονομάστηκε «φωτοβολταϊκό φαινόμενο», υποκινήθηκε από την τεχνική της φωτογραφίας. Ο Daguerre εμφάνισε τις πρώτες φωτογραφίες από το 1837 ήδη, και ο Talbot ακολούθησε με τη χρησιμοποίηση αλογονούχου αργύρου 2 χρόνια αργότερα [5]. Παρόλο που πέρασαν 100 χρόνια για να αναγνωριστεί η τέχνη της φωτογραφίας ως επιστήμη βάσει της θεωρητικής ανάλυσης των Gurney και Mott [6], υπήρξε συστηματική εμπειρική πρόοδος στο τομέα της ευαισθητοποίησης των φωτογραφικών φιλμ. Αρχικά αυτά δεν χρησιμοποιούσαν μεγάλο κομμάτι του ορατού φάσματος καθώς οι κόκκοι $AgBr$ (με τους οποίους παρασκευάζονταν τα φιλμ) απορροφούσαν μόλις έως τα 460 nm λόγω της μεγάλης έκτασης του ενεργειακού τους χάσματος. Έτσι λοιπόν οι ερευνητές σκέφτηκαν να χρησιμοποιήσουν την τεχνική της ευαισθητοποίησης η οποία χρησιμοποιεί μόρια

χρωστικών ως «κεραίες» απορρόφησης φωτός και μέσα μετατροπής του σε ηλεκτρόνια. Η ευαισθητοποίηση των φιλμ από χρωστικές που επέκτειναν την απόκρισή τους σε μεγαλύτερα μήκη κύματος προήλθε από μία ανακάλυψη του Vogel μόλις το 1883 [7]. Η χρήση των χρωστικών ήταν ακριβώς αυτή που έδωσε τελικά σημαντική ώθηση στην τέχνη της φωτογραφίας.

Τέσσερα χρόνια αργότερα, τον Ιούνιο του 1887, ο Δρ. Moser παρατήρησε στο εργαστήριό του στη Βιέννη ότι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε ηλεκτρόδια Ag/AgX (X=αλογόνο) ενισχύεται παρουσία μορίων ερυθροζίνης [8]. Την ίδια επισήμανση έκανε και ο Rigollot για ηλεκτρόδια Cu/CuO [9]. Αυτές ήταν και οι πρώτες απόπειρες για μια ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, που οδήγησε ταυτόχρονα και στην ανάπτυξη της φωτογραφίας με χρώμα. Ωστόσο, η ξεκάθαρη αναγνώριση του παραλληλισμού μεταξύ των δύο διεργασιών (φωτογραφία και φωτοηλεκτροχημεία) άργησε πολύ να έρθει. Μόλις το 1964, στο Διεθνές Συνέδριο Φωτοευαισθητοποίησης Στερεών στο Σικάγο έγινε παραδεκτή η χρήση χρωστικών παρόμοιας χημικής δομής και στις δύο διεργασίες από τους Namba και Hishiki [10]. Αργότερα αποδείχτηκε ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων (και όχι ενέργειας) από τη χρωστική στον ημιαγωγό είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός για τις διαδικασίες ευαισθητοποίησης στη φωτογραφία και τις φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες [11].

1.4.2 Από την πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα στην κυψελίδα Grätzel

Συστηματικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν μόλις στα τέλη της δεκαετίας του '60, κυρίως από τους Gerischer και Memming, εξετάζοντας κυρίως τους μηχανισμούς ηλεκτρονιακής μεταφοράς που συμπεριλαμβάνουν την επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη. Από το 1968, μετά την ανακάλυψη της ευαισθητοποίησης ημιαγωγικών ηλεκτροδίων από χρωστικές με την ταυτόχρονη παραγωγή φωτορεύματος, οι χρωστικές άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικά κελιά μετατροπής της φωτεινής ενέργειας. Το φως, δηλαδή, μέσω της απορρόφησης του από μία χρωστική, αποδείχτηκε ότι μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Έκτοτε το κύριο ενδιαφέρον των επιστημόνων, ήταν να αποδείξουν ότι η διεγερμένη χλωροφύλλη μπορεί να δράσει ως μόριο-ευαισθητοποιητής, κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης, για την φωτοηλεκτροχημική αναπαραγωγή των ηλεκτρονίων μέσα σε μια βιολογική πρωτεϊνική αλυσίδα.

Το 1973 ήταν μια χρονιά-καμπή. Η απόφαση των πετρελαιοπαραγωγών χωρών να αναστείλουν την παραγωγή του "χρυσόφορου" προϊόντος τους, διεκδικώντας μερίδιο στην ευημερία του Δυτικού Κόσμου, αυξάνει την τιμή του πετρελαίου κατά 250 %. Η κρίση αυτή οδήγησε σε μια επανεξέταση της δυνατότητας χρησιμοποίησης των εναλλακτικών πηγών ενέργειας γενικότερα.

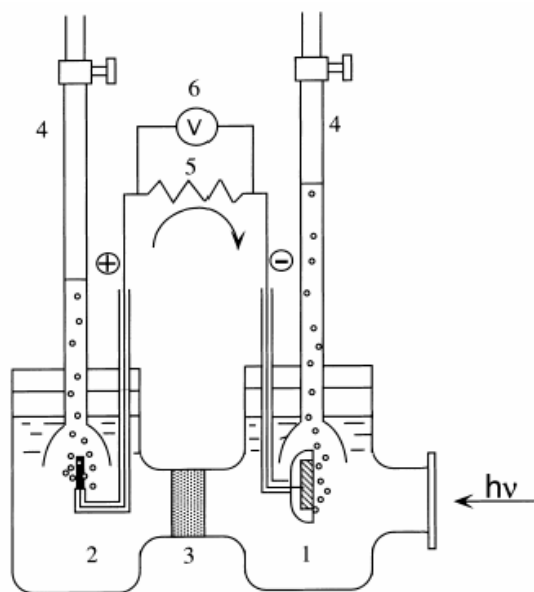
Μέσα σε λίγα χρόνια ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων στο αντικείμενο εμφανίστηκαν σε μεγάλα επιστημονικά περιοδικά. Μια εκ των σημαντικών μελετών που πρέπει να αναφερθεί ανάμεσα σε αυτές, είναι το φωτοσυνθετικό κελί που παρουσίασαν οι Fujishima και Honda το 1972 Σχήμα(1) [12]. Η προσπάθεια φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού στα στοιχεία του πραγματοποιήθηκε με βάση το οξείδιο του τιτανίου, το οποίο έμελλε να είναι αργότερα το υλικό που κυριάρχησε στις κυψελίδες Grätzel [13].

Η πρώτη φορά που ευαισθητοποιημένα λεπτά υμένα TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα ήταν το 1978 από τον Deb στο NREL [14]

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού έχει μελετηθεί εντατικά με αιωρήματα σκόνης TiO_2 ανατάσης, με Pt εναποτεθειμένο σε TiO_2 ως κάθοδο. Αν και υπήρχαν πολλά πειράματα για την ταυτόχρονη παραγωγή H_2 και O_2 σε συστήματα σκόνης, είτε τα πειράματα αυτά δεν μπορούσαν να αναπαράγονται ή η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης ήταν πολύ χαμηλή. Οι Kawai και Sakata εξέτασαν, το 1980, τους λόγους για τους οποίους η φωτόλυση του νερού δεν μπορούσε να προχωρήσει σε σύστημα κόνεως. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το παραγόμενο H_2 και O_2 μπορεί να ανασυνδυασθούν και να αναγεννούν μόρια νερού μέσω ανάστροφης αντίδρασης, επειδή οι εγκαταστάσεις παραγωγής του κάθε αερίου βρίσκονταν κοντά ο ένας στον άλλο. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα προστέθηκαν οργανικές ενώσεις στο υδατικό εναιώρημα πλατινωμένου TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή, το νερό μειώνεται, παράγοντας H_2 στα κέντρα Pt και στα κέντρα TiO_2 οξειδώνονται οι οργανικές ενώσεις αντί του νερού μέσω φωτοπαραγόμενων οπών.

Η παραγωγή H_2 προχωρά εκπληκτικά αποτελεσματικά, με κβαντική απόδοση άνω του 50% υπό την παρουσία αιθανόλης. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων ενώσεων που προέρχονται από βιομάζα ακόμη και οργανικά απόβλητα, μπορούν να ενισχύσουν την αποτελεσματικότητα της παραγωγής υδρογόνου.

Διάφοροι άλλοι ημιαγωγοί με μικρό χάσμα ζωνών, όπως CdS και CdSe, ερευνηθήκαν, αλλά η αποτελεσματικότητά και η σταθερότητά τους ήταν πολύ χαμηλότερες από εκείνες του TiO_2 , και ο ενθουσιασμός στην έρευνα της παραγωγής H_2 σταμάτησε στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Αν και πραγματοποιήθηκαν πολλές ερευνητικές μελέτες όπως ο καθαρισμός του αέρα και μολυσμένου νερού, ο φωτοκαταλύτης TiO_2 δεν θα μπορούσε να αναπτυχθεί στο στάδιο μιας πραγματικής βιομηχανικής τεχνολογίας στη δεκαετία του 1980.



Σχήμα(1) Στοιχείο Honda: (1) φωτοάνοδος TiO_2 , (2) αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, (3) πορώδης μεμβράνη, (4) ογκομετρικός κύλινδρος, (5) αντίσταση και (6) βολτόμετρο.

1.4.3 Φωτοκατάλυτικά υμένια TiO_2 υπό Ασθενής UV στο αρχές του 1990

Το 1990, ομάδα ερευνητών σε συνεργασία με την TOTO Ltd αναζητούσαν γιατί ο φωτοκατάλυτης TiO_2 δεν μπορούσε να είναι μια πρακτική τεχνολογία. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν είναι ουσιαστικά ότι η φωτοκατάλυση με TiO_2 είναι ανεπαρκής για να χρησιμοποιηθεί είτε για παραγωγή ενέργειας είτε για τον καθαρισμό τεράστιων ποσοτήτων νερού ή / και αέρα, επειδή η ενεργειακή πυκνότητα του φωτός είναι κατά κύριο λόγο χαμηλή, και επιπλέον, το TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιήσει μόνο μικρή ποσότητα της UV ακτινοβολίας που περιέχεται στο ηλιακό φως. Με βάση την εν λόγω αντίληψη, συνέλαβαν την ιδέα της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης με στόχο μόνο τις ουσίες που απορροφώνται αρχικά σε επιφάνειες. Με άλλα λόγια, ως αντικείμενο αποσύνθεσης αποτελούσαν ουσίες που υπάρχουν σε επιφάνειες δύο διαστάσεων αντί εκείνων στον τρισδιάστατο χώρο, όπως το νερό ή τον αέρα. Στην περίπτωση αυτή, η απόλυτη ποσότητα των ουσιών μειώνεται, και ως εκ τούτου, το σχετικά ασθενές υπεριώδες φως που υπάρχει σε ένα συνηθισμένο περιβάλλον, θα μπορούσε να είναι μια επαρκής πηγή φωτός για τη διατήρηση της επιφάνειας TiO_2 καθαρής. Έτσι δημιουργήθηκε η νέα έννοια του φωτο-καθαρισμού υλικών, επικαλυμμένων με φωτοκαταλύτικά φιλμ TiO_2 . [15]

1.4.4 Μελλοντική χρήση Φωτοηλεκτροχημικών διατάξεων

Έως τώρα, η επιστήμη των ηλιακών κυψελίδων επικεντρώθηκε σε συστήματα των οποίων η επαφή είναι ανάμεσα σε ανόργανα στερεά, συνήθως κρυσταλλικού ή άμορφου πυριτίου, εκμεταλλεζόμενη την εμπειρία της τεχνολογίας των ημιαγωγών αλλά και τη διαθεσιμότητα άφθονων πρώτων υλών. Η κυριαρχία τους στο χώρο των φωτοβολταϊκών εδώ και τρεις δεκαετίες αντιμετωπίζει σήμερα νέες τεχνολογικές προκλήσεις. Τελευταία, διαπιστώθηκε σημαντική στροφή στη χρήση σύνθετων ημιαγωγών με υψηλή απόδοση (κυρίως για αεροδιαστημικά συστήματα) καθώς και στην ανάπτυξη κυψελίδων, βασισμένων στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων.

Τα παραπάνω υλικά παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό κόστος και ευκολία παρασκευής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα ώστε να μορφοποιούνται εύκολα και να προσαρμόζονται σε διαφορετικές οικιακές, αρχιτεκτονικές και διακοσμητικές εφαρμογές. Γενικότερα θα έλεγε κανείς ότι παρουσιάζουν πολλαπλά ελκυστικά στοιχεία όσον αφορά στην ευκολία της εισόδου τους στην αγορά. Η πρωτοφανής πρόοδος που συντελέστηκε τα τελευταία χρόνια στην παρασκευή και το χαρακτηρισμό αυτών των νέων φωτονικών υλικών διέυρνε κατά πολύ τις ευκαιρίες ανάπτυξης αυτού του είδους ηλιακών κυψελίδων. Αντίθετα από τις δυσσιώνες προβλέψεις, αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έδειξαν εντυπωσιακά υψηλές αποδόσεις, πλήρως ανταγωνιστικές με αυτές των συμβατικών

κυττάρων. Μάλιστα, οικονομοτεχνικές μελέτες προβλέπουν ότι σύντομα (μέσα στα επόμενα 25 χρόνια) η τεχνολογία των κλασικών φωτοβολταϊκών στερεάς μορφής (π.χ. κρυσταλλικού πυριτίου) θα αντικατασταθεί σταδιακά από συστήματα βασισμένα είτε στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων είτε σε «καθαρά» φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, όπου ένας υγρός ηλεκτρολύτης αντικαθιστά την αγώγιμη φάση που συμβατικά βρίσκεται σε επαφή με τον ανόργανο ημιαγωγό.

1.5 ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1.5.1 Γενικά

Χαρακτηριστική περίπτωση υλικών που διεγείρονται και αποδιεγείρονται προκαλώντας χημικές αντιδράσεις αποτελούν οι ημιαγωγοί. Στην παράγραφο αυτή, περιγράφονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών όπως επίσης και ο μηχανισμός διέγερσής τους από το φως, βασισμένος στη θεωρία των ζωνών. Επίσης, περιγράφονται οι κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι ημιαγωγοί, ανάλογα με το είδος των φορτίων που υπάρχουν σε πλειονότητα και με το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος σε κάθε περίπτωση.

Στις διεργασίες της φωτοκατάλυσης το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερα κατειλημμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, EVB) και η χαμηλότερα κενή ενεργειακή ζώνη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, ECB). Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή αλλιώς ενέργεια ζώνης χάσματος (band gap energy, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού. Στην περίπτωση που οι ενεργειακές ζώνες αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή, δεν υπάρχει μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα τότε είναι εύκολη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και το στερεό ονομάζεται αγωγός. Στους *μονωτές* είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας των υψηλών τιμών του ενεργειακού χάσματος ($E_g > 4\text{eV}$). Στους ημιαγωγούς, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο ($E_g < 4\text{eV}$), τα ηλεκτρόνια σθένους μπορούν να διεγερθούν, είτε θερμικά είτε φωτονικά.

Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, δηλαδή αρνητικούς φορείς φορτίου στον ημιαγωγό λέγονται δότες. Στους n-τύπου ημιαγωγούς (π.χ. TiO_2 , ZnO) δημιουργείται μια στάθμη δότη, μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στάθμη αυτή μπορούν πολύ εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας μετά από θερμική ή φωτονική διέγερση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας σε σχέση με τις θετικά παραγόμενες σπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους. Η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω της πληθώρας των αρνητικών φορτίων γι' αυτό και ο ημιαγωγός λέγεται n-τύπου (negative).

1.5.2 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών

Στην περίπτωση της φωτονικής διέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με την απορρόφηση ενός φωτονίου, αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια θετικά φορτισμένη παραγόμενη οπή (h^+). Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων φορέων φορτίου και συνεπώς και η αγωγιμότητα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί φωτονικά η διέγερση του ημιαγωγού είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δηλαδή να ισχύει ότι:

$$E_g \leq h\nu$$

Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

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

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g , ενώ μεγαλύτερα μήκη κύματος φωτός από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό. Κατά την ακτινοβολήση του ημιαγωγού παράγεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και οπής, μετά από απορρόφηση ενός φωτονίου. Ένα μέρος των ζευγών αυτών επανασυνδέεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια, σε μορφή θερμότητας, ενώ κάποια άλλα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού. Τα υπόλοιπα, σε αρκετά μικρό χρόνο, της τάξης των νανοδευτερολέπτων, αντιδρούν μεταφέροντας φορτία σε προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές αντιδρούν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D), οξειδώνοντάς τα ($D \rightarrow D^+$) ενώ τα ηλεκτρόνια προκαλούν την αναγωγή των μορίων (Acceptor, A) που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια ($A \rightarrow A^-$).

Ένα παράδειγμα δότη (D) προσροφημένου στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι τα επιφανειακά υδροξύλια (OH^-), που οξειδώνονται από τις φωτοπαραγόμενες οπές δημιουργώντας επιφανειακές ρίζες υδροξυλίων ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\cdot$). Επίσης, τα παραγόμενα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το ροφημένο στην επιφάνεια του ημιαγωγού O_2 , ανάγοντάς το και δημιουργώντας ανιονικές υπεροξειδικές ρίζες ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$).

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

Στην περίπτωση της φωτοδιέγερσης, απαραίτητη προϋπόθεση, κατά τη φωτοδιέγερση του ημιαγωγού, είναι η χρήση της κατάλληλης ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται κάθε φορά θα πρέπει να είναι του κατάλληλου μήκους κύματος, ώστε η ενέργειά της να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Ένα σημαντικό πρόβλημα που δημιουργείται κατά τη διέγερση του ημιαγωγού και την παραγωγή ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών είναι η πιθανή επανασύνδεσή τους σε διάφορα σημεία του

ημιαγωγού. Για το λόγο αυτό προστίθενται κάποιες προσμίξεις, είτε στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπως είναι τα μέταλλα, είτε μέσα στο φωτοκαταλυόμενο σύστημα, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές, εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους, όπως εξηγείται σε επόμενες ενότητες.

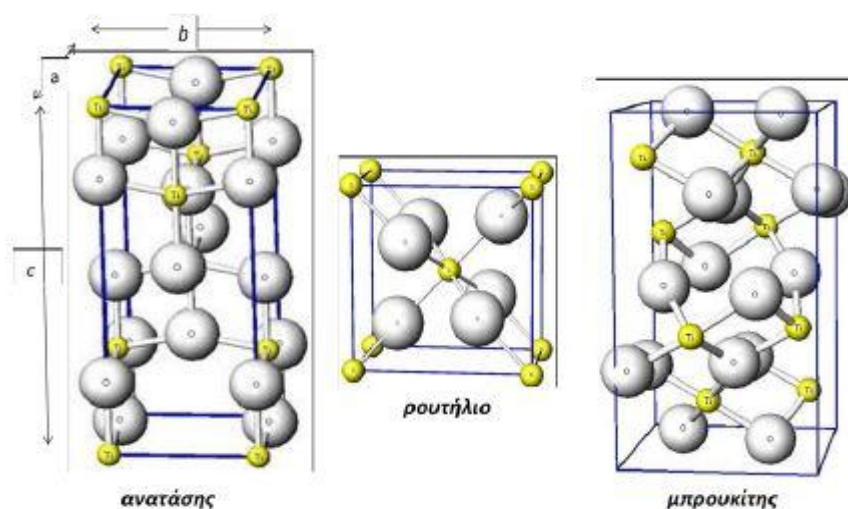
Κεφάλαιο 2 TiO₂ & Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις

2.1 Φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂

Η χρήση του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη είναι μια ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη επιλογή. Η φωτοκαταλυτική του δράση εκτείνεται σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, είτε πρόκειται για οξείδωση και αποικοδόμηση ρύπων, σε υγρή ή αέρια μορφή, είτε για παραγωγή χρήσιμων αερίων καυσίμων. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η δράση του TiO₂ σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες οργανικών ενώσεων όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη. Η φωτοκατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, άμεσα ενεργοποιώντας τον φωτοκαταλύτη, είτε με χρήση ορατής ακτινοβολίας, μέσω του μηχανισμού της φωτοευαισθητοποίησης. Στο Κεφάλαιο αυτό, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τα χαρακτηριστικά και τις δομές του TiO₂. Επίσης, περιγράφεται ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης και αναφέρονται όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης αυτής μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO₂ για την περίπτωση της άμεσης φωτοκατάλυσης την οποία και εφαρμόσαμε.

2.2 Δομή του TiO₂

Το TiO₂ είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός και αυτό οφείλεται στον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται συνήθως είναι το ρουτήλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πιο σταθερή δομή του TiO₂ είναι το ρουτήλιο, όμως η χρήση της δομής του ανατάσης οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Οι δομές των κρυσταλλικών μορφών, του ρουτηλίου, του ανατάσης, και του μπρουκίτη απεικονίζονται στο Σχήμα(2). Οι διαφορές στη δομή των δυο αυτών μορφών οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση.



Σχήμα(2) Κρυσταλλικές δομές TiO₂ (μεγάλες σφαίρες είναι τα ανιόντα οξυγόνου και μικρές τα κατιόντα Ti)

Η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική από τις δυο. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂ [16]. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα των ριζών υδροξυλίου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών μορίων στον ημιαγωγό. Η μεγάλη δραστηριότητα του ανατάση σε σχέση με αυτή του ρουτηλίου οφείλεται και στο επίπεδο Fermi του ανατάση, που είναι μεγαλύτερο από αυτό του ρουτηλίου.

Το ενεργειακό χάσμα του ρουτηλίου είναι 3.02 eV, ενώ του ανατάση είναι 3.23 eV [17, 18]. Από τις τιμές αυτές, προκύπτουν και τα κατώφλια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, στα οποία απορροφούν που είναι στα 410nm και 384nm, αντίστοιχα. Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται και στις δυο μορφές του TiO₂ αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το TiO₂ πρέπει να είναι στο υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, για την περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιείται το TiO₂ σε εμπορικά διαθέσιμη μορφή, τη Degussa P25. Το προϊόν αυτό σχηματίζεται μετά από υδρόλυση του TiCl₄ με ανάφλεξη και είναι σε μορφή σκόνης. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του, στα οποία οφείλεται η υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 50 και 100 m²/g, ενώ η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από μίγμα ανατάση/ρουτηλίου σε αναλογία 4/1 [16]. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη χρήση του TiO₂ σε μορφή σκόνης είναι η δυσκολία στην πρακτική εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Η σκόνη διαχωρίζεται δύσκολα από την υγρή φάση και ανακτάται με πολύπλοκες μεθόδους, επιβαρύνοντας οικονομικά και τεχνολογικά τις προσπάθειες

που γίνονται για βιομηχανικές εφαρμογές των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, επιδιώκεται η εναπόθεση της τιτάνιας σε στερεά υποστρώματα, με τη μορφή υμενίων, τα οποία μπορούν εύκολα να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, μια ενδιαφέρουσα διεργασία με χρήση τιτάνιας είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου αλλά και ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την οξειδωση και διάσπαση υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών. Στις παρακάτω παραγράφους, περιγράφεται ο μηχανισμός της διεργασίας αυτής.

2.3 Φωτοδιέγερση του TiO₂

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά με το συνδυασμό της διάσπασης του νερού και της οξειδωσης οργανικών ενώσεων μέσω φωτοκαταλυτικών διεργασιών, σε αναερόβιες συνθήκες. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η φωτοδιέγερση του ημιαγωγού, δηλαδή του TiO₂. Κατά την ακτινοβολήση του φωτοκαταλύτη με ακτινοβολία μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ (3.2 eV) δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και οπής. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν μέσα στη μάζα του υλικού ή στην επιφάνειά του μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, απελευθερώνοντας ενέργεια σε μορφή θερμότητας ή φωτονίων. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παραμένουν στην επιφάνεια χωρίς να επανασυνδεθούν, μπορούν να ανάγουν και να οξειδώσουν τα αντιδρώντα και η δράση τους αυτή είναι περισσότερο αποτελεσματική όταν τα αντιδρώντα αυτά βρίσκονται προσκολλημένα πάνω στην επιφάνεια του TiO₂. Οι αντιδράσεις αυτές, της οξειδωσης και αναγωγής, αποτελούν το βασικό μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου ταυτόχρονα με την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. Η επιφανειακή προσρόφηση και οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυρίως στα νανοκρυσταλλικά σωματίδια του TiO₂ και ενισχύονται όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια. Η παραπάνω διαδικασία συνοδεύεται από κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Η πολύ γρήγορη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και οπών καθώς και η αδυναμία απορρόφησης του TiO₂ στο ορατό φως (βασικό μειονέκτημα στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες) δυσκολεύουν την αποδοτική φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και την διάσπαση οργανικών ενώσεων. Μια λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του TiO₂. Το σύστημα Pt/ TiO₂ αυξάνει την απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλύτης στις περισσότερες περιπτώσεις. Το μέταλλο δρα σαν παγίδα των ηλεκτρονίων που παράγονται και είναι υπεύθυνο για την αναγωγή των ιόντων H⁺ σε μοριακό H₂. Ο μηχανισμός της αντίδρασης που πραγματοποιείται καθώς και αποτελέσματα περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο.

2.4 Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)

Τα αντιηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι γυάλινα υποστρώματα (FTO) στα οποία έχει γίνει απόθεση ενός λεπτού υμενίου λευκόχρυσου. Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ως αντιηλεκτρόδια, όπως άριστη καταλυτική δράση με αποτέλεσμα η αναγωγή του τριωδίου να γίνεται πολύ γρήγορα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα. Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά του είναι το υψηλό του κόστος, το οποίο περιορίζει την εφαρμογή αντιηλεκτροδίων λευκόχρυσου σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις. Η απόθεση του λευκόχρυσου σε άκαμπτα ή μη υποστρώματα γίνεται με διάφορες τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων, όπως sputtering (τεχνική αποσάθρωσης ανόδου), θερμική απόθεση, ηλεκτροαπόθεση, ψεκασμό, εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation), ηλεκτροχημική απόθεση, χημική εξάχνωση ατμών, screen-printing, κ.α.

Εναλλακτικά, αντί για γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά, στα οποία γίνεται η απόθεση του υμενίου του λευκόχρυσου. Μεταλλικά υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αντιηλεκτροδίων, όπως ανοξειδωτο ατσάλι, νικέλιο, χαλκός, αλουμίνιο, κ.α., έχουν παρουσιάσει καλές αποδόσεις της τάξεως του 5%. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι όταν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη έρθει σε επαφή με αυτά τα μέταλλα τα διαβρώνει. Όμως, αν οι επιφάνειές τους καλυφθούν πλήρως με αντιδιαβρωτικά υλικά, όπως με άνθρακα ή SnO₂, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα πάνω στα οποία γίνεται η απόθεση. Τα μεταλλικά υποστρώματα έχουν το προνόμιο να παρουσιάζουν υψηλό παράγοντα πληρότητας σε μεγάλης κλίμακας διατάξεις λόγω της μικρής τους αντίστασης (sheet resistance).

Το υψηλό κόστος του λευκόχρυσου ανάγκασε τους επιστήμονες να στρέψουν το ενδιαφέρον τους στην αντικατάστασή του με χαμηλού κόστους υλικά πλούσια σε άνθρακα. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλή χημική ευστάθεια δηλαδή να μην διαβρώνονται όταν έρχονται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, υψηλή καταλυτική δράση για την αναγωγή του τριωδίου και χαμηλό κόστος. Υλικά πλούσια σε άνθρακα που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι ο γραφίτης, ο άνθρακας (carbon black), ο ενεργοποιημένος άνθρακας (activated carbon), νανοσωλήνας άνθρακα, συμπαγή σφαιρίδια άνθρακα (hard carbon sphere) κ.α.

2.5 Ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, ο ρυθμός ή αλλιώς η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως ο ρυθμός αποικοδόμησης οργανικών ή αποχρωματισμού χρωστικών ενώσεων, όταν πρόκειται για αντίδραση φωτοκαταλυτικής διάσπασης οργανικών χρωστικών ενώσεων διαλυμένων στο νερό

παρουσία αέρα και η τιμή του εξάγεται με βάση τις τιμές των απορροφήσεων (UV/vis) του διαλύματος κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων.

2.6 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης

Από τη στιγμή που ενεργοποιείται ο φωτοκαταλύτης, πραγματοποιείται η αντίδραση αλλά η ταχύτητά της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος. Στην παράγραφο αυτή, αναλύεται η εξάρτηση του ρυθμού από κάθε μια από τις παραμέτρους αυτές.

2.6.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων

Λόγω της γρήγορης επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και οπών, πρέπει να πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ του φωτοκαταλύτη και της περιβάλλουσας συνεχούς φάσης. Η διεργασία αυτή είναι περισσότερο αποδοτική όταν το ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Από πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της συγκέντρωσης ενώ με περαιτέρω αύξηση της, ο ρυθμός μειώνεται [18].

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο περισσότερη ουσία προσροφάτε πάνω στο φωτοκαταλύτη και κατά συνέπεια αυξάνει το ποσοστό κάλυψης. Όταν όμως η συγκέντρωση αυξηθεί πολύ και ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα μόρια της προσροφημένης ουσίας εμποδίζουν τα φωτόνια να φθάσουν στον καταλύτη (screening effect). Επίσης, σε μεγάλες συγκεντρώσεις προσροφημένης ουσίας, ο αριθμός των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου (OH·) μειώνεται αφού στις ενεργές θέσεις του TiO₂ προσροφώνται μόρια της ουσίας ανταγωνιστικά με τα μόρια του νερού και κατά συνέπεια μειώνεται και η πιθανότητα οξειδωσης της ουσίας.

2.6.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη

Είναι λογικό και αναμενόμενο το γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει συνεχώς με αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη, λόγω της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας και των περισσότερων κενών ενεργών κέντρων που υπάρχουν, με αποτέλεσμα την προσρόφηση περισσότερης ουσίας πάνω στο TiO₂. Παρόλα αυτά όμως, οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι για μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, ο ρυθμός της ταχύτητας παραμένει σταθερός ή/και μειώνεται. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στη

βιβλιογραφία, που αναφέρονται σε φωτοκαταλύτη σε μορφή σκόνης, διεσπαρμένης μέσα σε διάλυμα, αλλά και ακινητοποιημένου πάνω σε στερεά υποστρώματα.

Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνει η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, αυξάνει και ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του και κατά συνέπεια, περισσότερη ουσία μπορεί να προσροφηθεί. Όταν όμως η ποσότητα αυτή είναι πολύ μεγάλη, είναι πιθανό να μειώνεται ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, λόγω της αδυναμίας διείσδυσης του φωτός μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα το διασκορπισμό του σε αυτό. Η συγκέντρωση αυτή είναι μια ενδεικτική τιμή και μπορεί να ισχύει για πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει με συγκεκριμένο τρόπο. Η κρίσιμη τιμή, πάνω από την οποία ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται εξαρτάται από το φωτοκαταλυτικό σύστημα που πρόκειται να μελετηθεί, το είδος του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιείται καθώς και τη φύση της ακτινοβολίας.

Από την άλλη, η μεταβολή της μάζας του φωτοκαταλύτη στην περίπτωση χρήσης ακινητοποιημένου TiO₂ σε μορφή υμενίων, πραγματοποιείται με αύξηση του πάχους των υμενίων αυτών, δηλαδή του αριθμού των επιστρώσεων φωτοκαταλύτη πάνω στη στερεή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, στη φωτοκαταλυτική αντίδραση συμμετέχει όλη η μάζα του φωτοκαταλύτη, δηλαδή η εξωτερική επιφάνεια αλλά και η εσωτερική μάζα. Μέχρι έναν αριθμό στρώσεων του φωτοκαταλύτη, η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνει λόγω της αύξησης της πιθανότητας απορρόφησης των φωτονίων [19] ενώ σε περιπτώσεις μεγάλου αριθμού στρώσεων, δηλαδή αύξησης του πάχους του φωτοκαταλύτη, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού μειώνεται. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση του αριθμού ενεργών καταλυτικών κέντρων που πραγματοποιείται λόγω της συσσωμάτωσης πάνω στη στερεή επιφάνεια. Και στην περίπτωση του ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη, ο ορισμός του βέλτιστου πάχους εξαρτάται από το είδος του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται και το είδος της ακτινοβολίας, καθώς και τα χαρακτηριστικά της, όπως είναι το βάθος διείσδυσης στο εσωτερικό του υλικού.

2.6.3 pH του διαλύματος

Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι το pH του διαλύματος [19-23]. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH επηρεάζει τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, δηλαδή η μεταβολή του ρυθμού λόγω της αύξησης ή μείωσης του pH του διαλύματος αφορά κυρίως στην επιφάνεια του TiO₂. Το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (OH[·]) εκτός από τις επιφανειακές ιδιότητες του TiO₂. Οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται από την αντίδραση των φωτοπαραγόμενων οπών με ιόντα υδροξυλίου (OH⁻). Όπως είναι αναμενόμενο, σε χαμηλές τιμές του pH δεν σχηματίζονται εύκολα οι ρίζες υδροξυλίου. Σε αλκαλικά διαλύματα και επειδή η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου (OH⁻) στην επιφάνεια του TiO₂ είναι σαφώς μεγαλύτερη, σχηματίζονται πολλές ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

2.6.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές εντάσεις της ακτινοβολίας (έως 20 mW/cm²) ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από την ένταση. Σε ενδιάμεσες τιμές της έντασης (20-25 mW/cm²) ο ρυθμός είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο ρυθμός παραμένει ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών έναντι στο σχηματισμό τους. Για παράδειγμα, σε χαμηλές τιμές έντασης, επικρατεί ο σχηματισμός των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [24,25]. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο σχηματισμός αυτός ανταγωνίζεται την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [26].

Επίσης, οι ιδιότητες και η φύση του TiO₂ επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Χαρακτηριστικά όπως είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η μέθοδος παρασκευής του TiO₂ οδηγούν σε σημαντικά συμπεράσματα για τη μεγιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι νανοσωματίδια TiO₂ δίνουν πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς απ' ότι μεγαλύτερα σωματίδια ενώ η κρυσταλλική μορφή του ανατάση είναι περισσότερο δραστική από αυτή του ρουτηλίου.

2.6.5 Προσμίξεις μετάλλων

Τα μέταλλα, όπως είναι ο Pt, Au, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂ [27] και αυξάνουν το ρυθμό παραγωγής H₂ και κατά συνέπεια την κβαντική απόδοση του συστήματος. Η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται σε συστήματα όπου χρησιμοποιείται ο φωτοκαταλύτης Pt/TiO₂ [27,28]. Επίσης, η ερευνητική ομάδα των Bamwenda et al. [29] καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ο Pt στην επιφάνεια του TiO₂ αυξάνει τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα περισσότερο απ' ότι ο Au, μετά από μελέτη της δραστικότητάς τους σε συστήματα υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης. Η παρουσία των μετάλλων παρεμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, σε άλλες περιπτώσεις περισσότερο και σε άλλες λιγότερο, ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες του κάθε μετάλλου. Μια περίπτωση ακόμα, είναι αυτή της προσθήκης μεταλλικού οξειδίου στην επιφάνεια του TiO₂, όπως είναι το RuO₂ [30] μόνο του ή σε συνδυασμό με κάποιο μέταλλο (Pt). Με τη χρήση του υλικού αυτού δεσμεύονται οι οπές σε έναν ιδιαίτερα ικανοποιητικό βαθμό, εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και αυξάνοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος. Εκτός από το TiO₂ έχουν μελετηθεί κι άλλα συστήματα φωτοκαταλυτών, κυρίως ημιαγωγοί σε μορφή οξειδίων. Τα οξείδια είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί φωτοκαταλύτες κυρίως λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και της μεγάλης φωτοχημική τους σταθερότητας. Ένα από αυτά τα οξείδια, που έχει μελετηθεί σαν φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H₂ είναι το Cu₂O, που

παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική, λόγω του μικρού ενεργειακού του χάσματος (2.2 eV) [31].

2.7 Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροχημική Παραγωγή Υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου από την αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών με την παρουσία ενός φωτοκαταλύτη μπορεί να διακριθεί σε δύο σημαντικές κατηγορίες:

(1) Φωτοκαταλυτική (PC) παραγωγή υδρογόνου:

Με τον όρο αυτό, εμείς συνήθως εννοούμε την παραγωγή του υδρογόνου με ετερογενή φωτοκάλυση χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτες σε μορφή σκόνης ή ακινητοποιημένους φωτοκαταλύτες. Όπως φαίνεται στο σχήμα(3)Α, ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται με απορρόφηση των φωτονίων, τα οποία δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν την φωτοδιασπώμενη ουσία, είτε άμεσα είτε μέσω ενδιάμεσων ριζών, συνήθως •OH. Η οξείδωση απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου, τα οποία μπορούν να αναχθούν από φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, παράγοντας μοριακό υδρογόνο. Η φωτοδιασπώμενη ουσία μπορεί απλά να είναι το νερό, ωστόσο, το προϊόν της οξείδωσης του ύδατος είναι οξυγόνο, το οποίο αλληλεπιδρά με υδρογόνο αναπαράγοντας νερό. Έτσι, είναι δύσκολη η παραγωγή υδρογόνου από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, δεδομένου ότι το υδρογόνο και το οξυγόνο θα πρέπει να είναι χωρικά διαχωρισμένα. Αυτό μπορεί μόνο να επιτευχθεί σε μια PEC κυψελίδα, όπως θα εξηγηθεί παρακάτω. Στην πραγματικότητα, προκειμένου να ανιχνευθεί φωτοκαταλυτικά παραγόμενο υδρογόνο, είναι αναγκαίο να εφαρμοσθούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Έτσι η φωτοκαταλυτική παραγωγή του υδρογόνου συνήθως παρακολουθείται με τη ροή αδρανούς αερίου.

(2) Φωτοηλεκτροχημική Παραγωγή Υδρογόνου:

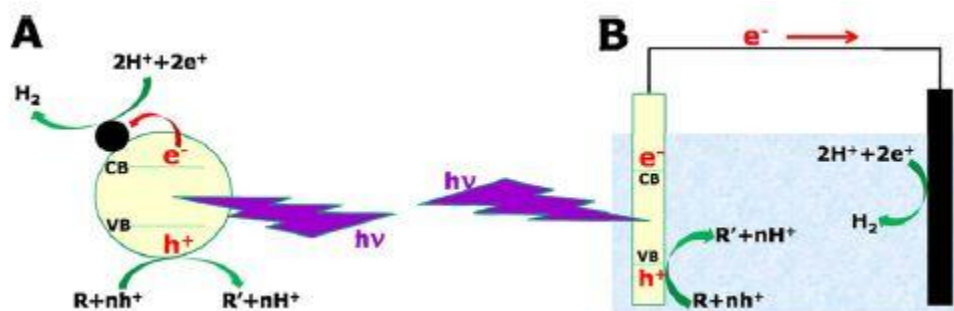
Στην περίπτωση αυτή, το υδρογόνο παράγεται σε μια PEC κυψελίδα. Οι ακόλουθες τρεις συνιστώσες είναι τα κύρια συστατικά μιας κυψελίδας PEC:

- Το ηλεκτρόδιο ανόδου, το οποίο φέρει τον φωτοκαταλύτη και έτσι ονομάζεται φωτοάνοδος. Όταν ο φωτοκαταλύτης είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός, που είναι σχεδόν η αποκλειστική περίπτωση, η φωτοάνοδος παράγει ηλεκτρόνια, δηλαδή είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα στην φωτοάνοδο.
- Το ηλεκτρόδιο καθόδου, το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή ένα υλικό, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την υγρή φάση. Αναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην

- κάθοδο, όπως για παράδειγμα η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο.
- Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος προστίθεται με σκοπό να αυξηθεί η αγωγιμότητα και να καθοριστεί το pH. Η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου απεικονίζεται σχηματικά στο *Σχήμα(3)B* Τα φωτόνια απορροφούνται από τη φωτοάνοδο παράγοντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν την φωτοδιασπώμενη ουσία, όπως παραπάνω, ελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου, που διαχέονται στην υγρή φάση. Τα ηλεκτρόνια διοχετεύονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο, όπου ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου, παράγοντας μόρια υδρογόνου. Έτσι, η παραγωγή του υδρογόνου συνοδεύεται από τη ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα. Το υδρογόνο φυσικά, ανιχνεύεται εν απουσία οξυγόνου. Διαφορετικά, στην παρουσία του οξυγόνου, το υδρογόνο οδηγεί στο σχηματισμό νερού. Η διάσπαση του νερού σε μια κυψελίδα PEC οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου, δεδομένου ότι το σημείο οξειδωσης, δηλαδή η φωτοάνοδος είναι χωροταξικά διαχωρισμένη από τη θέση αναγωγής (κάθοδος), έτσι ώστε το O₂ και το H₂ να μπορούν να διαχωριστούν εύκολα.[32]

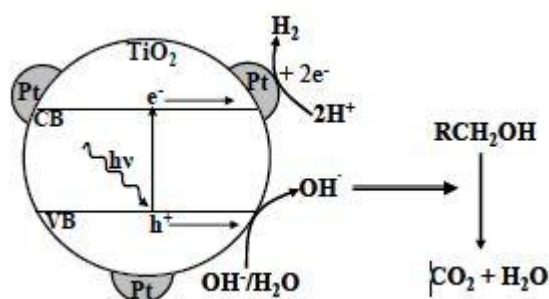
2.8 Φωτοκυψέλη καυσίμου (PFC)

Με την παρουσία του οξυγόνου, για παράδειγμα, το υδρογόνο δεν μπορεί να ανιχνευθεί. Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα μπορεί ακόμα να ρέει στο εξωτερικό κύκλωμα της PEC κυψελίδας. Τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στην κάθοδο ανάγουν το O₂. Τότε η κυψελίδα δρα ως φωτοκυψέλη καυσίμου (PFC). Ο όρος αυτός, σε αυτή ή σε ελαφρώς τροποποιημένη μορφή, κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος. Μια PFC καταναλώνει μία οργανική ουσία, δηλαδή το καύσιμο, και χρησιμοποιεί ενέργεια φωτός για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παρούσα εργασία μελετά την λειτουργία μιας τέτοιας κυψελίδας η οποία κατασκευάστηκε στο εργαστήριο και αποτελεί αρκετά υποσχόμενη εφαρμογή για το μέλλον.



Σχήμα(3) Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής (A) και της φωτοηλεκτροχημικής (B) παραγωγής υδρογόνου. Ο μαύρος κύκλος στο (A) παριστά ένα καταλυτικό CO (συνήθως ένα νανοσωματίδιο ευγενούς μετάλλου). Το καταλυτικό CO απορροφά τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Στο (B), το ηλεκτρόδιο ανόδου είναι στην αριστερή πλευρά ενώ της καθόδου στη δεξιά πλευρά. Η οξείδωση και η αναγωγή μπορούν να γίνουν μόνο όταν το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών διαθέτει το απαραίτητο οξειδοαναγωγικό δυναμικό. [32]

Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό της αντίδρασης, αρχικά η ρίζα του υδροξυλίου διαχωρίζει το κατιόν του υδρογόνου από την υπόλοιπη ένωση, σπάζοντας το δεσμό που υπάρχει στην υδροξυλική ρίζα της. Από τα προϊόντα, το κατιόν του υδρογόνου ανάγεται από τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο μέταλλο, προς μοριακό υδρογόνο, ενώ η προσροφημένη και διαχωρισμένη ένωση (αρνητικά φορτισμένη) χρησιμοποιεί μια θετικά φορτισμένη οπή και οξειδώνεται δημιουργώντας μια ρίζα RCH₂O[·]. Η ρίζα αυτή αντιδρά με ένα μόριο ακόμα της ένωσης και το ηλεκτρόνιο της ρίζας της μεταφέρεται στο άτομο του C του καινούριου μορίου και δημιουργείται ένωση της μορφής R'CHOH, η οποία οξειδώνεται από τις οπές και ακολουθείται μια παρόμοια διαδικασία μέχρι τον τελικό σχηματισμό του ιοντικού [R'COOH]⁻. Η αποκαρβοξυλίωση του τελευταίου γίνεται μέσω της αντίδρασης photo-Kolbe και τα προϊόντα είναι R'H και CO₂. Το προϊόν R'H μπορεί να περιέχει και αυτό άλλες υδροξυλικές ομάδες μέσα στη δομή του, οπότε η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι την πλήρη οξείδωση του οργανικού μορίου, ενώ σε όλη τη διεργασία τα κατιόντα υδρογόνου που παράγονται ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πάνω στο Pt, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μοριακού υδρογόνου.

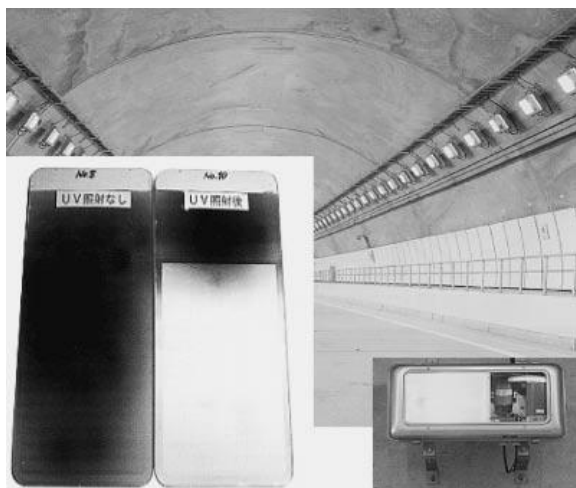


Σχήμα(4) Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής αναμόρφωσης οργανικών ενώσεων, με χρήση φωτοκαταλύτη Pt/TiO₂ [33]

Κεφάλαιο 3 Τεχνολογικές εφαρμογές του TiO_2

3.1 Φωτοκαταλυτικός καθαρισμός σε υλικά επικαλυμμένα με TiO_2

Υπάρχουν συνήθως αρκετές εκατοντάδες $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV ακτινοβολίας ακόμη και σε σκιά εξωτερικού χώρου στη διάρκεια της ημέρας. Αυτό είναι χαμηλό επίπεδο από άποψη της ενεργειακής πυκνότητας, αλλά αντιστοιχεί σε περίπου 10^{15}



Σχήμα(5) Γυάλινα καλύμματα σε φωτιστικά υπόγειας σήραγγας μαυρισμένα από καυσαέρια των αυτοκινήτων χωρίς TiO_2 ενώ διατηρούνται καθαρά με TiO_2 .

φωτόνια/ cm^2 για κάθε δευτερόλεπτο, και αρκετές φορές είναι κατά πολύ μεγαλύτερος συγκριτικά με τον ρυθμό εναπόθεσης οργανικών ουσιών σε μια επιφάνεια. Ένα από τα πρώτα προϊόντα που διατέθηκαν στο εμπόριο με αυτό το αποτέλεσμα ήταν το αυτοκαθαριζόμενο γυαλί για την κάλυψη φωτιστικών των σηράγγων. Στις περισσότερες σήραγγες στην Ιαπωνία, χρησιμοποιούνται λαμπτήρες νατρίου που εκπέμπουν κίτρινο φως για φωτισμό, όπου ένα από τα πιο σοβαρά προβλήματα αποτελεί η μείωση της έντασης του φωτός που οφείλεται σε δημιουργία στρώματος από ενώσεις εκπεμπόμενων καυσαερίων. Ένας

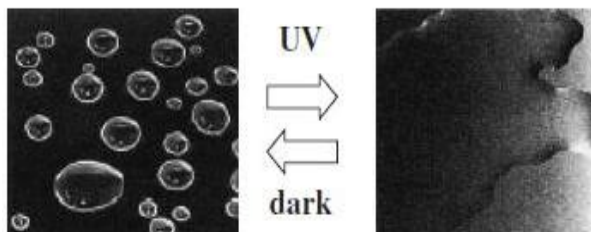
λαμπτήρας νατρίου υψηλής πίεσης, εκπέμπει υπεριώδες φως περίπου $3\text{mW}/\text{cm}^2$ στη θέση που τοποθετείται το γυάλινο κάλυμμα. Αυτό το υπεριώδες φως δεν αποτελεί αρχικό σκοπό του φωτισμού, αλλά είναι επαρκής για να κρατήσει την επιφάνεια καθαρή όταν το γυάλινο κάλυμμα είναι επικαλυμμένη με το φωτοκαταλύτη TiO_2 Σχήμα(4). Η φωτοκαθαρισμός βασίζεται στην δράση φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης και χρησιμοποιείται τώρα σε πολλά εμπορικά προϊόντα, όπως περσίδες παραθύρων. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η λειτουργία αυτή είναι αποτελεσματική μόνο όταν ο αριθμός των φωτονίων είναι πολύ μεγαλύτερος από εκείνο των μορίων που φθάνουν στην επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου. Με άλλα λόγια, η λειτουργία δεν είναι αποτελεσματική όταν η ροή των φωτονίων είναι ανεπαρκής σε σύγκριση με εκείνη των οργανικών ουσιών, ακόμη και αν ο φωτοκαταλύτης TiO_2 είναι ένα πολύ αποτελεσματικός. [34]

3.2 Φωτοκαταλυτική αντιβακτηριακή επίδραση εναποθετημένου φίλμ TiO₂ σε φύλλο από χαλκό και ασήμι

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση διάσπασης μπορεί να εφαρμοστεί και σε μικροοργανισμούς. Στην πραγματικότητα, κύτταρα *Escherichia coli* (*E. coli*) μπορούν να εξαφανιστούν εντελώς με φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση TiO₂ μετά από περίπου μία εβδομάδα υπό την υπεριώδη ακτινοβολία ισχύος 1 mW/cm². Η απενεργοποίηση κυττάρων μπορεί να επιτευχθεί σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα ακτινοβολίας, αλλά εξακολουθεί να διαρκεί περίπου μια ώρα σε εξωτερικό χώρο υπό τη υπεριώδες ακτινοβολία του φωτός της μέρας.[35] Σε αντίθεση, η τυπική εσωτερική ένταση φωτός UV είναι περίπου αρκετές εκατοντάδες nW/cm², η οποία είναι σχεδόν περίπου τρεις τάξεις μεγέθους ασθενέστερη από την εξωτερική. Ως εκ τούτου, η φωτοκαταλυτική απενεργοποίηση του μικροοργανισμού απαιτεί πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε συνθήκες κλειστού χώρου συγκριτικά με τα υπαίθρια. Ωστόσο, η αντιβακτηριακή λειτουργία του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη έχει βελτιωθεί σημαντικά, ακόμη και με ασθενή UV ακτινοβολία, χρησιμοποιώντας ένα λαμπτήρα φθορισμού και υπόστρωμα από ασήμι ή χαλκό [36] το οποίο είναι αβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε πειράματα που διεξήχθησαν τα κύτταρα *E. coli* επιζούν κάτω από συνθήκες σκότους. Ωστόσο, όταν η μεμβράνη Cu/TiO₂ ακτινοβολείται με πολύ αδύναμη υπεριώδες ακτινοβολία, το ποσοστό επιβίωσης αρχίζει να μειώνεται. Αυτό επιδεικνύει φωτοκαταλυτική αντιβακτηριακή δραστηριότητα ακόμη και με ασθενές υπεριώδες φως που λαμβάνεται από τον εσωτερικό φωτισμό λαμπτήρων φθορισμού. Επίσης έχει παρατηρηθεί ενίσχυση της αντιβακτηριδιακής δράσης υπό ασθενές υπεριώδες φως όταν το TiO₂ εναποτίθεται σε άργυρο (Ag) ο οποίος παρουσιάζει την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από κάθε άλλο στοιχείο. Η αντιβακτηριδιακή αυτή τεχνική είναι ασφαλής και αποτελεσματική. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός των βακτηρίων επί των τοιχωμάτων μειώνεται στο μηδέν μετά την εγκατάσταση των φωτοκαταλυτικών πλακιδίων σε ένα χειρουργείο. Επιπλέον, ο αριθμός των βακτηρίων στον αέρα μειώθηκε σημαντικά. Τα αντιβακτηριδιακά κεραμικά πλακίδια επικαλυμμένα με φωτοκαταλύτη TiO₂ που περιέχει Cu ή/και Ag μπήκαν σε παραγωγή από την TOTO Ltd το 1995, και η τεχνολογία της εξαγόταν ευρέως σε δυτικές χώρες.

3.3 Υδροφιλικότητα

Ενώ διεξαγόταν έρευνες για την καινούργια τότε έννοια του φωτοκαθαρισμού μέσω υλικών επικαλυμμένων με φωτοκαταλυτικό φίλμ TiO₂ υπό ασθενές υπεριώδες φως στη δεκαετία του 1990, το 1995 βρέθηκε κατά τύχη ότι σημειώνεται

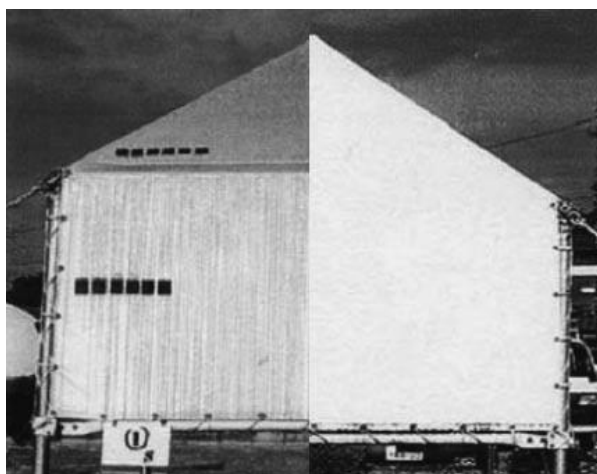


αλλαγή στην διαβρεξιμότητα νερού της επιφάνειας TiO₂ πριν και μετά την υπεριώδη

ακτινοβολήση φωτός. Με την ανακάλυψη αυτού του φαινομένου, το εύρος εφαρμογής επικαλύψεων TiO_2 έχει διευρυνθεί σε μεγάλο βαθμό, όπως θα αναφερθεί λεπτομερώς αργότερα. Η επιφανειακή διαβρεξιμότητα αξιολογείται γενικά από τη γωνία επαφής με το νερό (CA). Η CA ορίζεται ως η γωνία μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και της εφαπτομένης του υγρού στη διαχωριστική επιφάνεια της στερεάς-υγρής-αερίας φάσης. Μια λεπτή μεμβράνη TiO_2 εμφανίζει μια αρχική CA πολλών δεκάδων μοιρών, ανάλογα με τις συνθήκες της επιφάνειας, κυρίως επιφάνεια-τραχύτητα. Όταν αυτή η επιφάνεια εκτίθεται σε υπεριώδες φως, το νερό αρχίζει να παρουσιάζει μείωση στην CA, δηλαδή, τείνει να εξαπλωθεί στο επίπεδο αντί να "στέκεται". [37, 38] Τελικά η CA φτάνει σχεδόν μηδέν. Σε αυτό το στάδιο, η επιφάνεια καθίσταται εντελώς μη-υδατο-απωθητική και ονομάζεται " Εξαιρετικά υδρόφιλη". Η επιφάνεια διατηρεί την CA των λίγων μοιρών για μια ή δύο ημέρες υπό την κατάσταση περιβάλλοντος χωρίς να εκτίθενται σε υπεριώδες φως. Στη συνέχεια, η CA αυξάνει αργά, και η επιφάνεια τείνει στην αρχική κατάσταση δηλαδή σε λιγότερο υδρόφιλη. Σε αυτό το σημείο, η υψηλή υδροφιλικότητα μπορεί να ανακτηθεί απλώς εκθέτοντας την επιφάνεια και πάλι στο φως. Εν συντομία, τα υμένα TiO_2 είναι το μόνο υλικό που είναι γνωστό ότι έχει εξαιρετική υδρόφιλικότητα ευστάθεια και επαναλήψιμες ιδιότητες. Έχουν γίνει πολλές μελέτες αναζητώντας απαντήσεις για το φαινόμενο αυτό αναλύοντας το από πολλές οπτικές.[37-41]

3.4 Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες με χρήση υμενίων TiO_2 ως αποτέλεσμα της υδροφιλικότητας

Η διαπίστωση της φωτο-επαγόμενης υδροφιλικότητας διεύρυνε σημαντικά το εύρος εφαρμογής των λεπτών υμενίων TiO_2 . [42] Δηλαδή, οι λεκέδες που απορροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 μπορούν εύκολα να πλυθούν με νερό, γιατί απορροφούν το νερό μεταξύ του λεκέ και της εξαιρετικά υδρόφιλης επιφάνειας TiO_2 . Με άλλα λόγια, έτσι αφαιρέθηκε ο περιορισμός του καθαρισμού του TiO_2 λειτουργώντας ως φωτοκατάλυτης, δηλαδή, η λειτουργία δεν περιορίζεται από τον αριθμό των φωτονίων. Ακόμη και αν ο αριθμός των φωτονίων δεν είναι επαρκής για να διασπάσουμε τους προσροφημένους λεκέδες, η επιφάνεια διατηρείται καθαρή, όταν παρέχεται νερό. Έτσι, τα υλικά που επικαλύπτονται με υμένα TiO_2 και χρησιμοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους όπου εκτίθενται σε βροχοπτώσεις εμφανίζουν μια πολύ αποτελεσματικό αυτο-

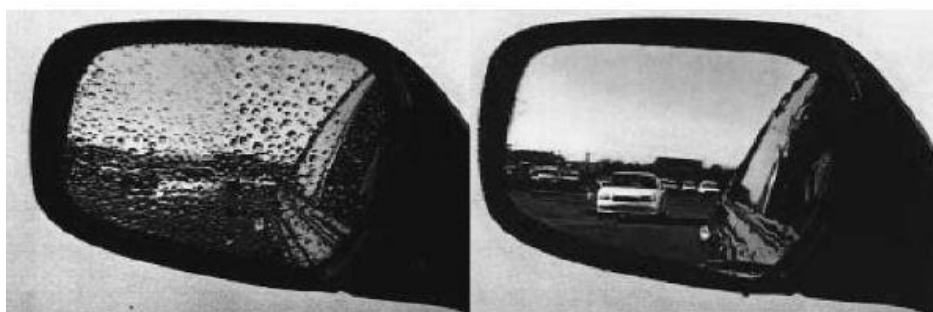


Σχήμα(6) Συμβατικό υλικό τέντας (αριστερά) και επικαλυμμένο με TiO_2 (δεξιά).

καθαρισμό. Δηλαδή, λεκέδες αποσυντίθεται εν μέρει από τη συμβατική φωτοκαταλυτική αντίδραση καθώς και πλένονται μέσω των όμβριων υδάτων. Τέτοια υλικά, τα ονομάζουμε "φωτοκαταλυτικά οικοδομικά υλικά" π.χ., πλακάκια εξωτερικών χώρων, γυαλιά, τοίχους αλουμίνιου, και PVC ύφασμα *Σχήμα(6)* και έχουν ήδη αρχίσει να εμπορευματοποιούνται. Για παράδειγμα, το εξωτερικό φωτοκαταλυτικό τζάμι με έκταση 20.000 m² που εγκαταστάθηκε στο τερματικό κτίριο του Διεθνούς Αεροδρόμιου της Τσούμπου στην Ιαπωνία που άνοιξε το 2005.

3.5 Αντιθαμβωτικές Ιδιότητες

Μια άλλη ιδιότητα που ευνοείται με τη φωτο-προκαλούμενη υδρόφιλικότητα είναι η αντι-θαμβωτική λειτουργία. Η θόλωση των επιφανειών κατόπτρων και των γυαλιών λαμβάνει χώρα όταν ο ατμός ψύχεται σε αυτές τις επιφάνειες για να σχηματίζει πολλά σταγονίδια νερού. Σε μια εξαιρετικά υδρόφιλη επιφάνεια, δεν σχηματίζονται σταγόνες νερού. Αντί αυτού, μια ομοιόμορφη λεπτή μεμβράνη ύδατος σχηματίζεται πάνω στη επιφάνεια. Αυτό το ομοιόμορφο φιλμ νερού εμποδίζει το θάμπωμα. Αρχικά η επιφάνεια μετατρέπεται σε εξαιρετικά υδρόφιλη κατάσταση, έπειτα παραμένει αμετάβλητη για αρκετές ημέρες ή και μία εβδομάδα. Έτσι, αναμένουμε ότι τα διάφορα προϊόντα από γυαλί, καθρέπτες και γυαλιά οράσεως, για παράδειγμα, μπορούν να αποκτήσουν αντιθαμβωτικές λειτουργίες χρησιμοποιώντας τη τεχνολογία αυτή, με απλή επεξεργασία και με χαμηλό κόστος. Έτσι ιαπωνικά αυτοκίνητα είναι εξοπλισμένα με άκρως υδρόφιλες επιφάνειες στους καθρέπτες προκειμένου να βελτιώνεται η ορατότητα. *Σχήμα(7)*



Σχήμα(7) Αντιθαμβωτική δράση σε πλαϊνό καθρέπτη αυτοκινήτου: συμβατικός καθρέπτης (αριστερά), επικαλυμμένος με TiO_2 (δεξιά)

3.6 Φωτοκαταλυτική διάσπαση ρύπων

Η ρύπανση του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένου του νερού, του αέρα και του εδάφους είναι ολοένα και πιο σοβαρά προβλήματα σήμερα. Έχουν υπάρξει πολλές αναφορές που αποσκοπούν στην εφαρμογή φωτοκατάλυσης TiO_2 για τον καθαρισμό ρυπαντών από το 1970. Ωστόσο, ο καθαρισμός τριών διαστάσεων με φωτοκατάλυση είναι πολύ πιο δύσκολος από αυτόν σε δισδιάστατες επιφάνειες σε οικοδομικών υλικών. Αυτό οφείλεται στους εξής δύο λόγους: Αφενός η φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι αντιδράσεις επιφάνειας και έτσι τα αντιδραστήρια πρέπει να συλληφθούν από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, και αφετέρου το συνολικό ποσό του αντιδραστήριου είναι, σε γενικές γραμμές, υψηλότερο σε τρισδιάστατο χώρο από ό, τι σε μια δισδιάστατη επιφάνεια, υποδεικνύοντας ότι η πιο φωτεινή ενέργεια είναι αναγκαία για τον καθαρισμό του τρισδιάστατου χώρου. Ωστόσο, έχει πρόσφατα



επιτευχθεί η κατασκευή πρακτικών συστημάτων καθαρισμού υγρών λυμάτων που προέρχονται από γεωργικές εργασίες μολυσμένα έδαφη και από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Τα συστήματα αυτά βασίζονται σε φωτοκαταλύτες TiO_2 και χρησιμοποιούν μόνο ηλιακό φως.

Σημαντικά κλειδιά για τις επιτυχίες αυτές είναι (1) η αξιοποίηση των νανοδωμημένων κόνεων TiO_2 σε υποστρώματα με εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια και (2) η ευρεία διασπορά τους στο έδαφος για να συλλέγουν το ηλιακό φως.

Επειδή οι συγκεντρώσεις των περιβαλλοντικών ρύπων είναι χαμηλές σε γενικές γραμμές, το υπεριώδες φως που περιέχεται στο ηλιακό φως είναι επαρκώς ισχυρό για να αποσυντεθούν από φωτοκαταλύτες TiO_2 , αν μπορούσαμε να συλλέξουμε το φως από μια ευρεία περιοχή.

Ιδιαίτερα αποδοτικές έχουν αποδειχτεί οι εξελιγμένες μέθοδοι οξειδωσης, όπως είναι και η ετερογενής φωτοκατάλυση, μέσω της οποίας καταστρέφονται τα οργανικά απόβλητα με χρήση φωτοκαταλύτη, κυρίως TiO_2 , οξυγόνου και ηλιακής ακτινοβολίας. Παραδείγματα τέτοιων οργανικών ρυπαντών είναι η φαινόλη, η 4-χλωροφαινόλη, ουσίες που είναι διαλυτές στο νερό, η βενζίνη [43-45], όπως επίσης και διάφορες χρωστικές ενώσεις, για παράδειγμα τα αζωχρώματα [46-48], που συναντώνται σε απόβλητα κυρίως βιομηχανιών χρωμάτων και υφαντουργίας (Methylene Blue, Acid Orange 7, Basic Blue 41, Crystal Violet κ.α.) καθώς και φυτοφάρμακα [49, 50], τα οποία αποτελούν τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα βιομηχανιών φαρμάκων και είναι δύσκολα αποικοδομήσιμα. Η οξειδωση και διάσπαση των παραπάνω ενώσεων γίνεται εφικτή με την τεχνολογία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ιδιαίτερα δημοφιλής σε ερευνητικές ομάδες διεθνώς σαν μέθοδος διάσπασης των

Σχήμα(8) Φωτογραφία ενός πρωτότυπου παραβολικού συλλέκτη (CPCs) (100m²) για φωτοκατάλυση στη βιομηχανία Hidrocen (Arganda del Ray, Madrid, Spain) [50]

ανεπιθύμητων ουσιών, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό σε βιομηχανική κλίμακα. Μια πρακτική εφαρμογή που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση τοξικών οργανικών ουσιών με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην Ισπανία [51][76] όπου χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό ηλιακοί παραβολικοί συλλέκτες Σχήμα(8).

Κεφάλαιο 4 Κυκλική Βολταμετρία

4.1 Σημασία της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

Ανάμεσα στις ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία κατέχει εξέχουσα θέση στη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια, π.χ. υγρό μέταλλο (σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, ίνες άνθρακα, κ.α.) όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια.

Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltametry), εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ημι-ποσοτικά χαρακτηριστικά. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι παρόλο που η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, παρόλα αυτά, όμως, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει:

- την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού
- την αντιστρεπτότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης
- τη διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια
- την πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων
- αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης
- αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης
- αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

4.2 Αρχή της Κυκλοβολταμετρικής Μεθόδου

Βολταμετρία είναι μία από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές ηλεκτροχημείας ώστε να διερευνηθούν ηλεκτρολυτικοί μηχανισμοί.

Υπάρχουν πολλές μορφές της βολταμετρίας

- Βηματικής Τάσης (Potential Step)
- Γραμμικής Σάρωσης (Linear sweep)
- Κυκλικής Βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry)

Η μέθοδος η οποία θα μελετηθεί εκτενέστερα στην παρούσα εργασία είναι αυτή της Κυκλικής Βολταμετρίας. Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη (σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη

των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης (καμπύλες E-I).[54]

Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του O_2 και καθοδικής έκλυσης του H_2 σε υδατικά τουλάχιστον διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτόν, η ηλεκτροδιακή επιφάνεια αναγεννάτε και ενεργοποιείται συνεχώς, αφού τα κατάλοιπα των ενδιάμεσων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων απομακρύνονται / αντιδρούν με την έκλυση των αερίων H_2 και O_2 .

Η γραμμική μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο, αποτελεί έναν τριγωνικό παλμό και εξαιτίας της τριγωνικής μεταβολής η μέθοδος αυτή λέγεται και ποτενσιοστατική μέθοδος τάσης (potentiostatic voltage method).

Η πυκνότητα ρεύματος (ένταση ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας) που διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου. Αυτό συμβαίνει επειδή η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού (potential scanning ή sweep rate) δηλ. η παράγωγος $dE/dt=u$ (V/s ή mV/s) απαιτείται να είναι σταθερή.

- Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι μικρή (0,1 μέχρι 1 mV/ sec) το ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι βρίσκεται κάτω από περίπου σταθερή τιμή δυναμικού για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Τότε, λέμε ότι η αντίδραση διεξάγεται κάτω από συνθήκες ισορροπίας. Σε αυτήν ανήκει κατεξοχήν η απλή (συνήθης) μέθοδος της πολαρογραφίας.

- Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι σχετικά μεγάλη, μεγαλύτερη από 10 mV/s τότε το ηλεκτρόδιο λέμε ότι βρίσκεται κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας.



Σχήμα (9) Ποτενσιοστάτης Autolab PGSTAT

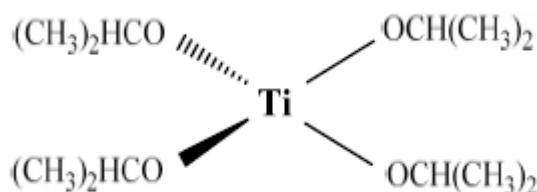
Η εφαρμοζόμενη στο ηλεκτρόδιο εργασίας τριγωνική τάση παρέχεται από μια γεννήτρια τάσης. Σχήμα (9) Για να είναι αυστηρά γραμμική η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο, πρέπει αδιάκοπα να συγκρίνεται και να εξισώνεται η πραγματική διαφορά δυναμικού (E_a), ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE), με την ονομαστική τιμή δυναμικού (E_n) που προμηθεύει στο ηλεκτρόδιο εργασίας η γεννήτρια. Η εξίσωση αυτή των δυναμικών E_a και E_n γίνεται διαμέσου του ποτενσιοστάτη με ένα χρόνο απόκρισης μικρότερο από 10^{-5} sec. Οι καμπύλες τάσης - έντασης που καταγράφονται λέγονται κυκλικά βολταμογράφηματα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του

ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στο διάστημα που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουν ως συνέπεια την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Συγκεκριμένα κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο βολταμογράφημα μπορεί να αντιστοιχηθεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση. Η ένταση του ρεύματος είναι ενδεικτική για το ρυθμό της αντίδρασης (αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ρεύματος) [58-59].

Κεφάλαιο 5 Πειραματικό Μέρος

5.1 Παρασκευή λεπτών υμενίων TiO₂

Στην παρούσα μελέτη, η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή υμενίων TiO₂ ήταν η μέθοδος sol-gel. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με ιδιαίτερα εύκολες διεργασίες, σε συνθήκες περιβάλλοντος και με την κατάλληλη χρήση εύκολα προσβάσιμων και σχετικά χαμηλού κόστους αντιδραστηρίων. Με τη μέθοδο αυτή, παρασκευάζονται λεπτά, μεσοπορώδη υμένια από θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε σχεδόν σε όλες τις μεθόδους ήταν το ισοπροποξειδίο του τιτανίου (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), ο συντακτικός τύπος του οποίου είναι:

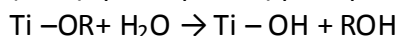


Σχήμα(10) συντακτικός τύπος ισοπροποξειδίου του τιτανίου

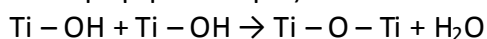
Χρησιμοποιήθηκε επίσης και εμπορική τιτάνια, Degussa P25, και αναπτύχθηκαν τεχνικές για την εναπόθεσή της υπό μορφή υμενίων

5.1.1 Μέθοδος υδρόλυσης - πολυμερισμού (sol-gel)

Η μέθοδος μετατροπής λύματος (κolloειδούς διαλύματος) σε πήκτωμα (sol-gel) είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες χημικές διεργασίες παρασκευής οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στηρίζεται στον ανόργανο πολυμερισμό χρησιμοποιώντας το ισοπροποξειδίο του τιτανίου, ως πρόδρομη ένωση, το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή του νερού και οδηγεί σε μεγάλους ρυθμούς των ταχυτήτων υδρόλυσης και πολυμερισμού. Η επαφή του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του και άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου (TiOH), σύμφωνα με την αντίδραση (αναφέρεται μόνο η μια ομάδα του ισοπροποξειδίου):



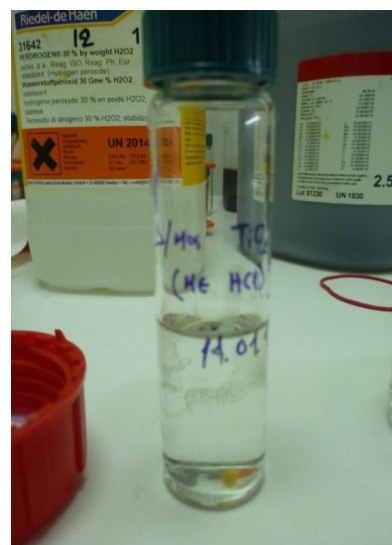
Το παραγόμενο υδροξείδιο του τιτανίου πολυμερίζεται, με βάση την αντίδραση:



Ένας τρόπος ελέγχου της υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου είναι η χημική τροποποίηση με προσθήκη οργανικών οξέων, αντί για νερό. Η πορεία της αντίδρασης της υδρόλυσης του Ti(OR)₄ εξαρτάται από τη φύση της ένωσης του αλκοξειδίου. Στη βιβλιογραφία έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην αντίδραση της υδρόλυσης. Το συμπέρασμα που

εξάγεται από τις μελέτες αυτές είναι ότι το ισοπροποξειδίο του τιτανίου είναι λιγότερο δραστικό στην προσβολή του από το νερό, σε σχέση με άλλα αλκοξείδια που έχουν χρησιμοποιηθεί. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχετικά μεγάλο μήκος της ανθρακικής του αλυσίδας, καθώς και τη συντακτική του δομή, καθώς πρόκειται για μια τριτοταγή αλκοξυομάδα του τιτανίου. Για την περαιτέρω μείωση της ταχύτητας υδρόλυσης και αύξησης του χρόνου μετατροπής του διαλύματος σε πήκτωμα πραγματοποιείται η χημική τροποποίηση με προσθήκη οργανικών οξέων. Το οξύ που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των φωτοκαταλυτών TiO_2 , στην παρούσα εργασία, είναι το υδροχλωρικό οξύ HCl . Η παρουσία του οξέος στο διάλυμα, απουσία υδάτινου περιβάλλοντος, μειώνει την πιθανότητα σχηματισμού ιζήματος της μορφής TiOH ενώ αυξάνει και το χρόνο μετατροπής του διαλύματος σε πήκτωμα. Το οξύ αυτό δρα σαν καταλύτης, στην αντίδραση.

Μέσα σε 25 ml αιθανόλης (καθαρότητας 99.8% του οίκου Sigma-Aldrich) προστέθηκε 2.8 ml ισοπροποξειδίο του τιτανίου (Ti(OR)_4 καθαρότητας 99.999% του οίκου Aldrich). Το διάλυμα παρέμεινε σε κλειστό δοχείο, χωρίς να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, για περίπου 15 min, υπό ταυτόχρονη συνεχή ανάδευση και θέρμανση στους 60°C (Η τιμή του PH σε αυτό το σημείο είναι 8.5-9). Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl , 37% του οίκου Sigma-Aldrich) και μετρήσαμε το PH 1.25-1.75). Το διάλυμα αναδεύτηκε για 20 min στους 60°C σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο το διάλυμα παρέμεινε ομογενές και διαυγές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η ανάδευση συνεχίστηκε κλείνοντας την πηγή θέρμανσης μέχρις ότου η θερμοκρασία του διαλύματος να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα(11) Διαυγές διάλυμα TiO_2

Ταυτόχρονα με την παρασκευή του διαλύματος, προετοιμάστηκε και το στερεό υπόστρωμα, στο οποίο γίνεται η εναπόθεση του υμενίου. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν γυαλιά Corning 7059 για την κατασκευή της πρώτης σειράς δειγμάτων και αγώγιμα υποστρώματα ITO για την κατασκευή της δεύτερης σειράς δειγμάτων. Τα υποστρώματα corning βυθίστηκαν σε διάλυμα θεικού οξέος και υπεροξειδίου με αναλογίες 30ml H_2SO_4 και 10ml H_2O_2 με σκοπό την απομάκρυνση ξένων στοιχείων. Αφού έφτασαν ξανά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τα στεγνώθηκαν με ρίψη αζώτου. Τα υποστρώματα ITO αρχικά ξεπλύθηκαν ήπια με ισοπροπανόλη έπειτα βυθίστηκαν σε διάλυμα ισοπροπανόλης και παρέμειναν για 10 min σε λουτρό υπερήχων. Τέλος ακολούθησε θέρμανση και ξήρανση



Σχήμα(12) Λουτρό υπερήχων

στους 120 °C ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες οργανικές ακαθαρσίες που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνειά τους.

Η εναπόθεση των υμενίων στην επιφάνεια του γυαλιού έγινε με τη μέθοδο φυγοκέντρισης (spin coating) όπως παριστάνεται και στο σχήμα(13) ακολουθώντας τα εξής βήματα:

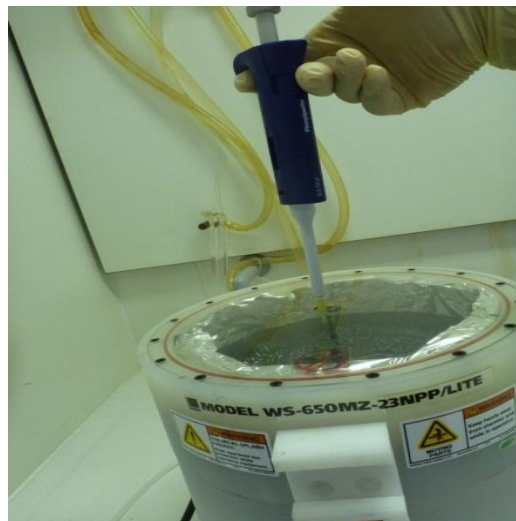


Σχήμα(13) Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου spin coating

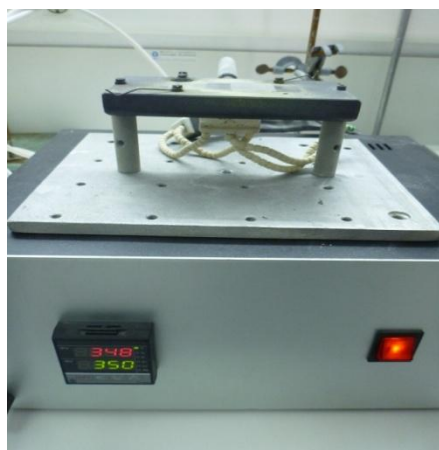
- Μια σταγόνα διαλύματος όγκου 50μL τοποθετήθηκε στο κέντρο του υποστρώματος και τα δείγματα περιστράφηκαν με ταχύτητα 2500 rpm για 30 sec
- Τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 350°C για 10 min προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαγθούν από τυχόν υπολείμματα.
- Επαναλήφθηκαν τα παραπάνω βήματα όσες φορές χρειάστηκε προκειμένου να παραλάβουμε δείγματα με τον επιθυμητό αριθμό στρώσεων
- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωληνωτό φούρνο προκειμένου να επιτευχθεί το στάδιο της ανόπτησης σε θερμοκρασίες 400-600°C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας να ρυθμίζεται σε 5°C/min και 2°C/min αντίστοιχα.



Σχήμα (14) spin coater



Σχήμα(15) απόθεση του υλικού στο υπόστρωμα



Σχήμα (16) Θερμαντική πλάκα



Σχήμα (17) Σωληνωτός φούρνος απόπτωσης

Με τον τρόπο αυτό, προέκυψαν διαφανή και οπτικά ομοιόμορφα νανοδομημένα υμένια TiO_2 . Τα υμένια TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αυτή αποτελούνται από ένα δύο και τέσσερα διαδοχικά στρώματα (Layers), ενώ η επιφάνεια που καλύπτεται πάνω σε κάθε γυαλί είναι 6.25 cm^2 .

5.1.2 Παρασκευή υμενίων TiO_2 εμπορικής τιτάνιας

Η διαδικασία εναπόθεσης κόνεων σε στερεά υποστρώματα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά σκόνης TiO_2 (Degussa P25) σε κολλοειδή αιωρήματα και εξάτμιση του διαλύτη. Η επίστρωση του υλικού μπορεί να γίνει πάνω σε οποιοδήποτε στερεό υπόστρωμα, ανεξαρτήτως γεωμετρίας. Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθείται, παρασκευάζεται ένα διάλυμα το οποίο προκύπτει από την προσθήκη 1g σκόνης Degussa P25 σε 20ml υπερκάθαρου νερού (MilliQ water, $18.4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) δημιουργώντας έτσι ένα αιώρημα 5% (w/v) Degussa P25 σε νερό. Το αιώρημα αναδεύτηκε για 30 min και έτσι δημιουργείται ένα παχύρρευστο, αδιαφανές και γαλακτώδες αιώρημα, απ' το οποίο προστέθηκε μια σταγόνα όγκου 50μL στο κέντρο του υποστρώματος και τα δείγματα περιστράφηκαν με ταχύτητα 3000rpm για 30 sec. Έπειτα τα δείγματα ξεπλύθηκαν ήπια με νερό και τα ξηράθηκαν στους 80°C για 60 min.

Επαναλάβαμε τα δυο παραπάνω βήματα όσες φορές χρειάστηκε προκειμένου να παραλάβουμε δείγματα ικανού πάχους.

Τα υμένια που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν αρκετά μεγάλο πάχος και είναι αδιαφανή. Για το λόγο αυτό, η επίστρωση πραγματοποιείται μόνο από τη μια πλευρά του γυαλιού, αλλά επίσης καθότι χρησιμοποιήσαμε ITO υποστρώματα, το υλικό επιστρώνεται μόνο στην αγωγίμη πλευρά του γυαλιού όπως συνέβη και κατά την παρασκευή ηλεκτροδίων με ισοπροποξείδιο του τιτανίου.



Σχήμα(18) Συσκευή υπερκάθαρου νερού

5.2 Σειρές δειγμάτων που κατασκευάστηκαν

Συνοπτικά τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν καθ' όλη την διεξαγωγή του πειράματος με τις μεθόδους που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα είναι:

Με ισοπροποξείδιο του τιτανίου:

1^η Σειρά σε υπόστρωμα Corning 2.5cmx2.5cm → 1,2 και 4 layer στους 400°C, 500 °C και 600 °C. Τα δείγματα αυτά δεν χρησιμοποιήθηκαν διότι δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις λόγω μη αγωγιμότητας του δείγματος.

2^η Σειρά σε υπόστρωμα ITO 2.5cm x 2.5cm → 1,2 και 4 layer στους 500 °C και 600 °C. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, αμπερομετρίας και απορρόφησης ορατού/ υπεριώδους φωτός.

3^η Σειρά σε υπόστρωμα ITO 2.5cm x 2.5cm → 1,2 και 4 layer στους 500 °C και 600 °C Τα δείγματα αυτά κατασκευάστηκαν για πιθανή περαιτέρω μελέτη και χαρακτηρισμό των υμενίων TiO₂ λόγω καταστροφής της προηγούμενης σειράς από διάβρωση κατά την πραγματοποίηση μετρήσεων σε όξινο περιβάλλον

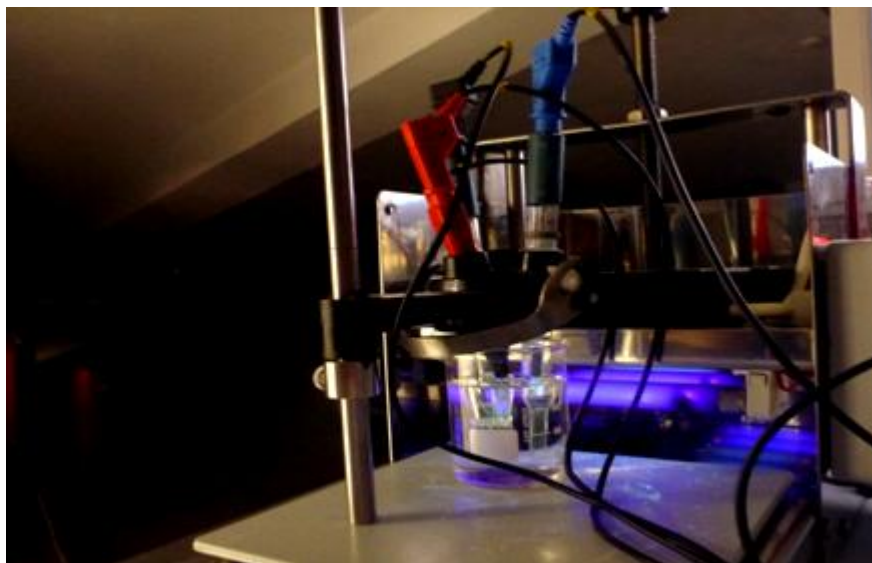
Με εμπορική τιτάνια Degussa-P25:

4^η Σειρά σε υπόστρωμα ITO 2.5cm x 2.5cm → 1,2 και 4 layer στους 80 °C Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, και απορρόφησης ορατού/ υπεριώδους φωτός.

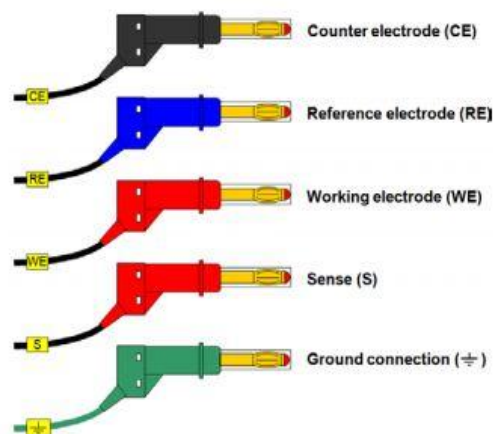


Σήμα(19) Δείγματα που κατασκευάστηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος

5.3 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

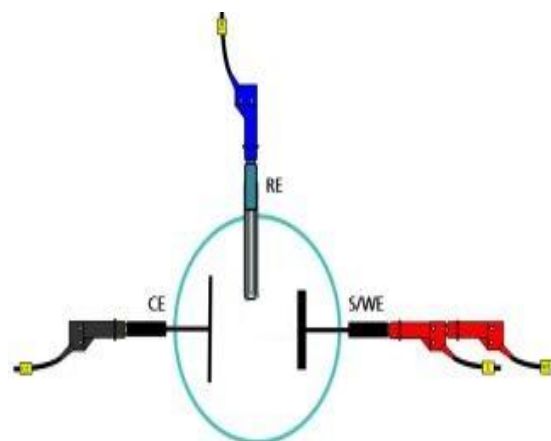


Υπολογισμός των καμπυλών ρεύματος-τάσης (I-V χαρακτηριστικών) των φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων σε προσομοιωμένο φως (και υπό σκότος) πραγματοποιήθηκε μέσω της κυκλικής βολταμετρίας με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s. Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με χρήση του ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT ο οποίος χειριζόταν από έναν προσωπικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος GPES. Το καλώδιο που συνδέει το Autolab έχει τους εξής πέντε ακροδέκτες Σχήμα(34): Ηλεκτρόδιο εργασίας WE, ηλεκτρόδιο μέτρησης CE, ηλεκτρόδιο αναφοράς RE, αισθητήριο S και ηλεκτρόδιο γείωσης. Το δυναμικό μετριέται πάντα μεταξύ του RE και S και το ρεύμα μετριέται πάντα μεταξύ του WE και CE. Το βύσμα γείωσης χρησιμοποιείται για τη σύνδεση εξωτερικών συσκευών στην ίδια γείωση του Autolab. Στην δικιά μας περίπτωση η σύνδεση που ακολουθήσαμε είναι και η πιο κοινή για εφαρμογές ηλεκτροχημείας και ηλεκτροχημικών κελιών και απεικονίζεται στο Σχήμα(35). Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα ρέει μεταξύ του CE και του WE. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του WE και του CE και μετριέται μεταξύ του RE και S το οποίο διατηρείται σε επαφή με το WE. Αυτή η διαμόρφωση επιτρέπει τον έλεγχο του δυναμικού, σε όλη τη ηλεκτροχημική διεπαφή του WE, σε σχέση με το RE. [54-57]

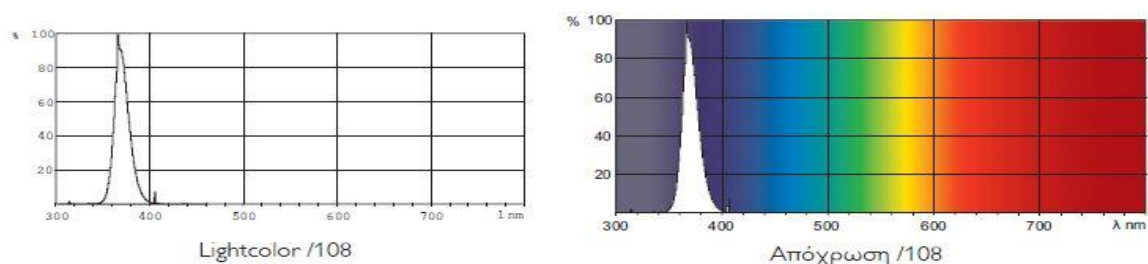


Σχήμα(34) Ακροδέκτες του ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT

Η κυψελίδα αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 100ml το οποίο περιέχει τον ηλεκτρολύτη και από μία ειδική βάση στήριξης των τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αργύρου χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl), το ηλεκτρόδιο μέτρησης από φύλλο πλατίνας (Pt sheet) και το ηλεκτρόδιο εργασίας από τα δείγματα TiO_2 επιφάνειας $\approx 1\text{cm}^2$. Τον ηλεκτρολύτη αποτελούσαν διαλύματα μεθανόλης και αιθανόλης σε αλκαλικό αλλά και όξινο περιβάλλον. Τα αλκαλικά διαλύματα είχαν βάση το καυστικό νάτριο (NaOH) ενώ τα όξινα το θεικό οξύ (H_2SO_4). Για τις πειραματικές μετρήσεις υπό την επίδραση ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια συστοιχία από 4 λάμπες φθορισμού τύπου black light της Philips TL 4W οι οποίες ήταν προσαρμοσμένες σε ένα σιδερένιο κουτί ώστε να αντανakλάτε η ακτινοβολία μέσα σε αυτό. Αυτοί οι λαμπτήρες είναι κατασκευασμένοι από σκούρο μπλε γυαλί, το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία UV-A, αλλά παρέχει μόνο ελάχιστο ορατό φως[60]. Το φάσμα του φωτός που παρέχει η παραπάνω λάμπα απεικονίζεται στο Σχήμα(36) Λόγω του όγκου της κυψελίδας δεν ήταν δυνατό να τοποθετηθεί μέσα στο κουτί αυτό και έτσι τοποθετήθηκε όσο το δυνατόν πιο κοντά και σε θέση τέτοια ώστε η φωτοάνοδος να ακτινοβολείται κάθετα από τη μία λάμπα και χωρίς να προκύπτει σκίαση από κάποιο άλλο ηλεκτρόδιο. Η ένταση της ακτινοβολίας στο σημείο αυτό μετρήθηκε ίση με $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ και η απόσταση της φωτοάνοδου από την λάμπα στα 7cm. Ύστερα από δοκιμές προέκυψε ότι είναι η βέλτιστη θέση στην οποία μπορούσαμε να τοποθετήσουμε την κυψελίδα έτσι ώστε να πετυχαίνουμε τα μεγαλύτερα δυνατά φωτορεύματα.



Σχήμα(35) Διάταξη ηλεκτροδίων στην κυψελίδα

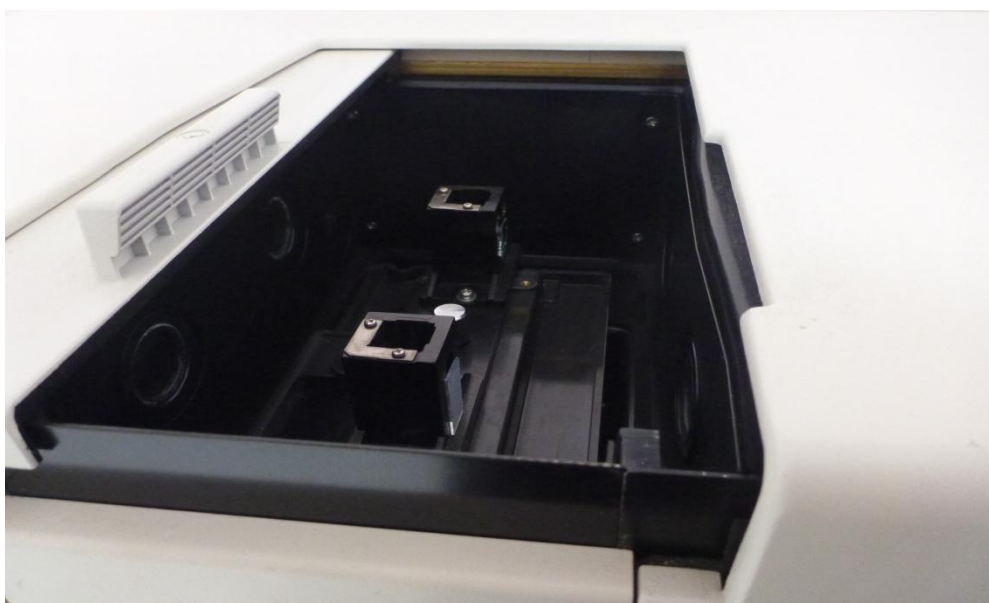


Σχήμα(36) Φάσμα φωτός που παρέχει η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη [60].

Κεφάλαιο 6 Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, αμπερομετρίας και απορρόφησης ορατού/ υπεριώδους φωτός. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου παρασκευής του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, οδηγεί στη δημιουργία του υλικού που διαθέτει τα επιθυμητά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες, που αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική του ενεργότητα. Η πειραματική διαδικασία καθίσταται περισσότερο αξιοποιήσιμη όταν πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος και με τη χρήση σχετικά χαμηλού κόστους αντιδραστηρίων. Στην ενότητα αυτή, αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των υμενίων που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους που έχουν ήδη αναφερθεί. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών.

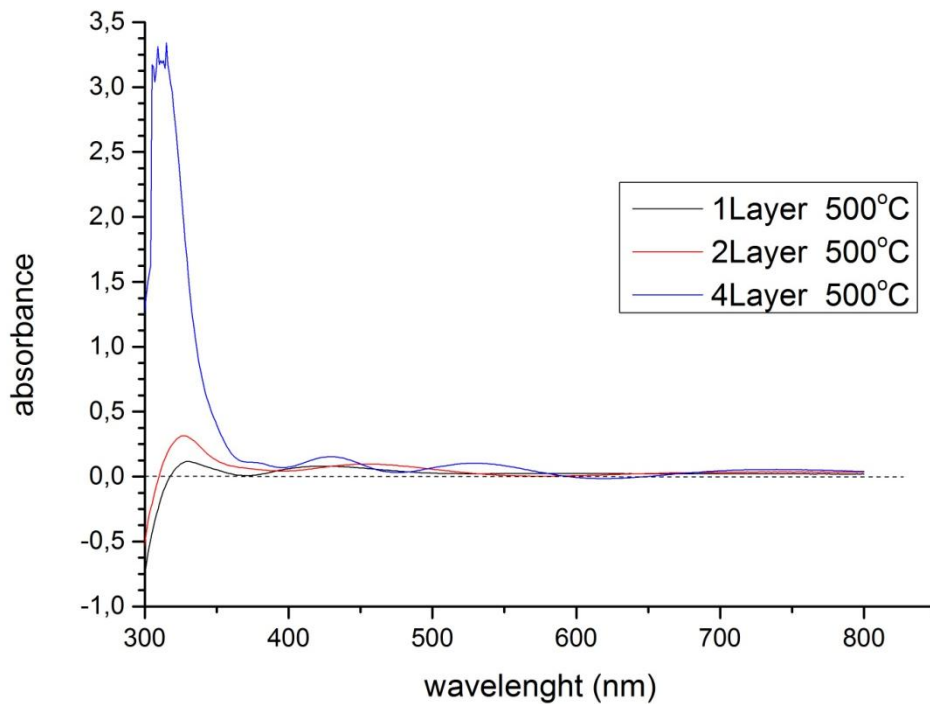
6.1 Μέτρηση απορρόφησης ορατού/υπεριώδους των υμενίων TiO₂



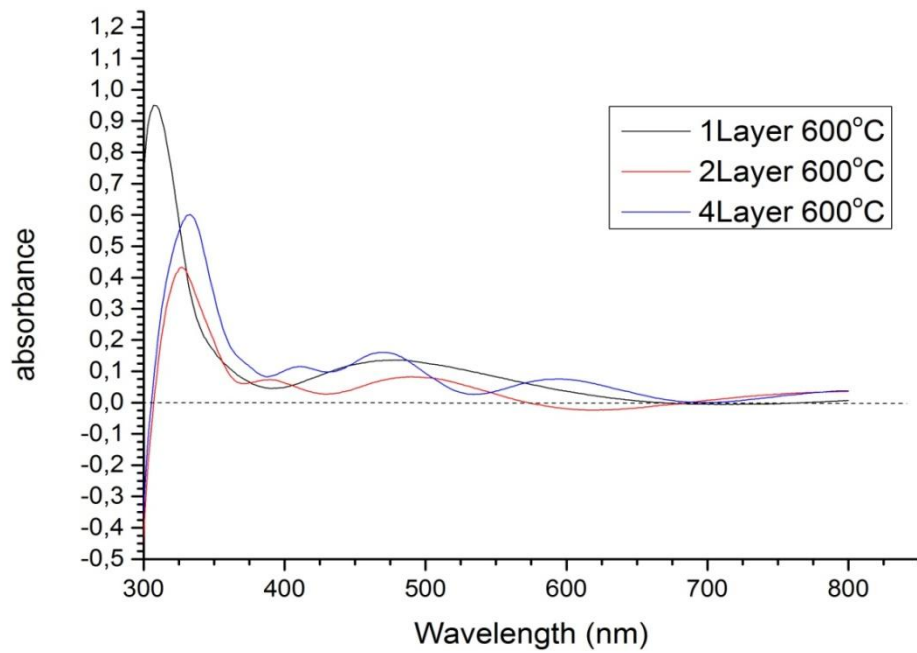
Σχήμα(20) Εσωτερική όψη θαλάμου του φασματογράφου UV-2401PC της Shimadzu

Οι μετρήσεις της απορρόφησης ενός υλικού γίνονται μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, που είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική, από την οποία εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τους χρησιμοποιούμενους ημιαγωγούς, στη συγκεκριμένη περίπτωση το TiO₂. Ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο UV-2401PC της Shimadzu Σχήμα(20). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιούνται με χρήση της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους δίνουν αρκετές πληροφορίες για το ενεργειακό χάσμα του υλικού και

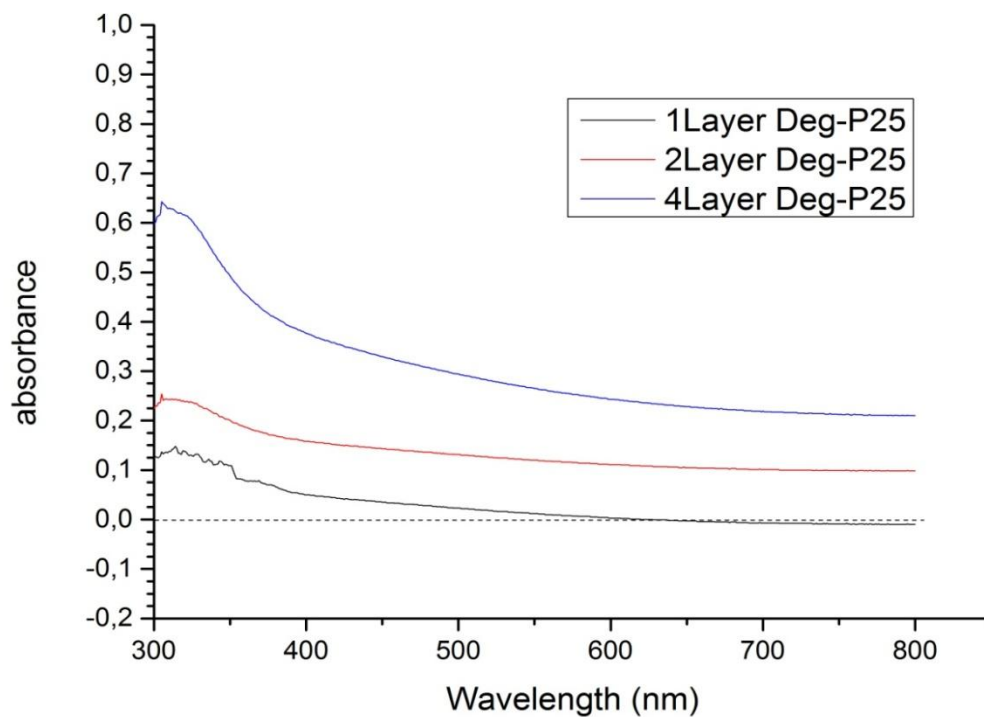
το πάχος του υμενίου. Οι μετρήσεις της απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε υμένια TiO_2 που ήταν εναποτεθειμένα σε ΙΤΟ υποστρώματα υάλου, με διαφορετικό αριθμό στρώσεων και διαφορετική θερμοκρασία ανόπτησης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του TiO_2 ήταν η μέθοδος sol-gel παρουσία οξικού οξέος, η οποία περιγράφηκε λεπτομερώς στην προηγούμενη ενότητα. Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης ορατού/υπεριώδους για κάθε δείγμα TiO_2 σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Από τα φάσματα απορρόφησης, υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού όπως θα εξηγηθεί παρακάτω[61,75].



Σχήμα (21) Φάσματα απορρόφησης υμενίων παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel 1,2 και 4 επιστρώσεων TiO_2 στους 500°C

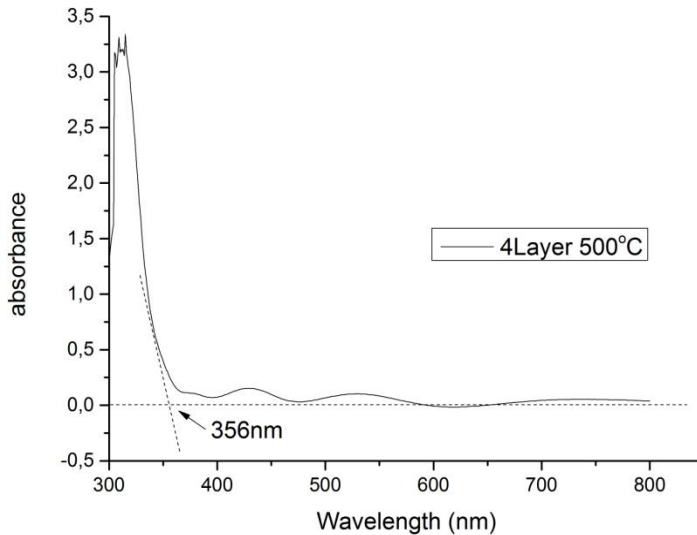


Σχήμα (22) Φάσματα απορρόφησης υμενίων παρασκευασμένων με τη μέθοδο *sol-gel* 1,2 και 4 επιστρώσεων TiO₂ στους 600°C



Σχήμα(23) Φάσματα απορρόφησης υμενίων TiO₂ παρασκευασμένων από τη σκόνη εμπορικής τιτάνιας Degussa P25, 1,2 και 4 επιστρώσεων.

Από την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης, μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά η τιμή του ενεργειακού χάσματος (E_{bg}) του παρασκευαζόμενου TiO_2 . Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται με την εύρεση του σημείου τομής μεταξύ δύο εφαπτόμενων ευθειών [62]. Η μία ευθεία εφάπτεται στο κατώφλι απορρόφησης του TiO_2 (onset) και η άλλη εφάπτεται στην περιοχή μήκους κύματος, όπου εμφανίζεται η μικρότερη τιμή απορρόφησης, όπως παρατηρείται στο Σχήμα (24)

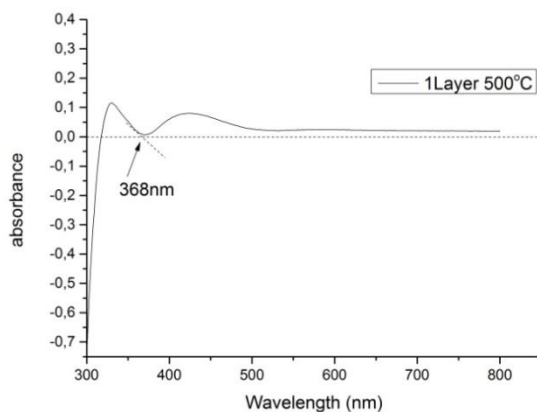


Σχήμα (24) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 εμπορικής τιτάνιας Degussa-P25 τεσσάρων επιστρώσεων

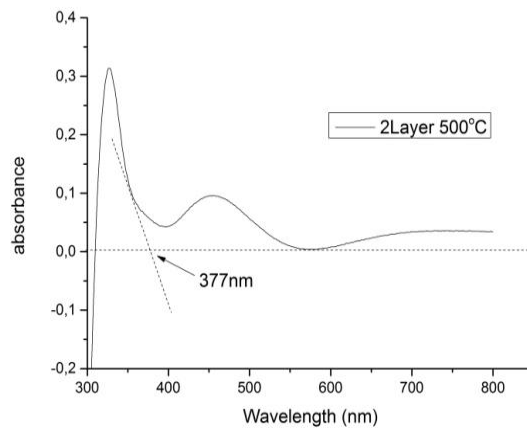
Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η τιμή του μήκους κύματος στο οποίο τέμνονται οι δύο ευθείες βρέθηκε ίση με 356nm. Από την τιμή αυτή και με βάση την εξίσωση :

$$Eg = \frac{1240}{\lambda_g \text{ (nm)}}$$

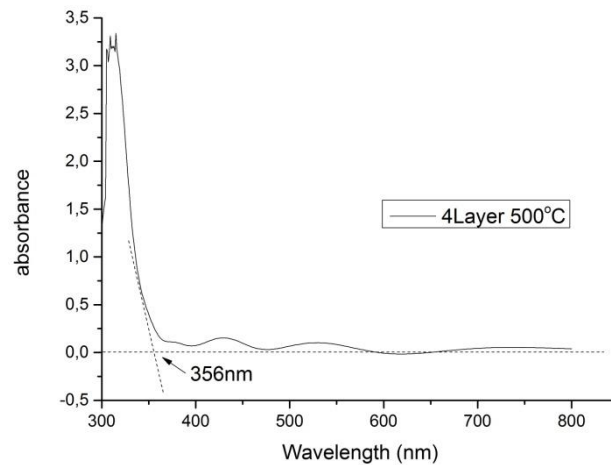
υπολογίζεται η τιμή του ενεργειακού χάσματος, που είναι ίση με 3.48eV. Αντίστοιχα και για την περίπτωση των 500°C για τα 3 δείγματα που απεικονίζονται στο Σχήμα, οι τιμές του μήκους κύματος στο σημείο τομής βρέθηκαν να είναι μεταξύ 356nm και 377nm, που αντιστοιχούν σε ενεργειακό χάσμα με τιμές μεταξύ 3.48eV και 3.29eV.



Σχήμα (25) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 μιας επιστρώσεως κατασκευασμένο στους 500° C

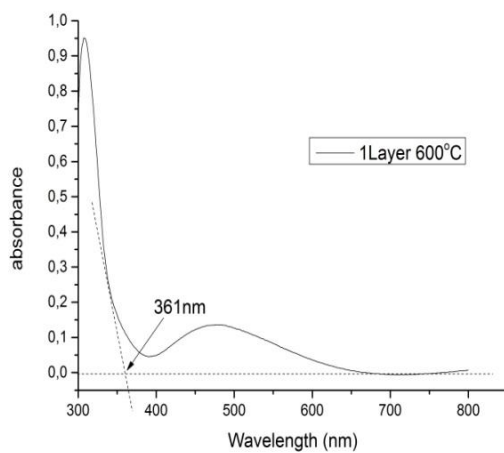


Σχήμα (26) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 δυο επιστρώσεων κατασκευασμένο στους 500° C

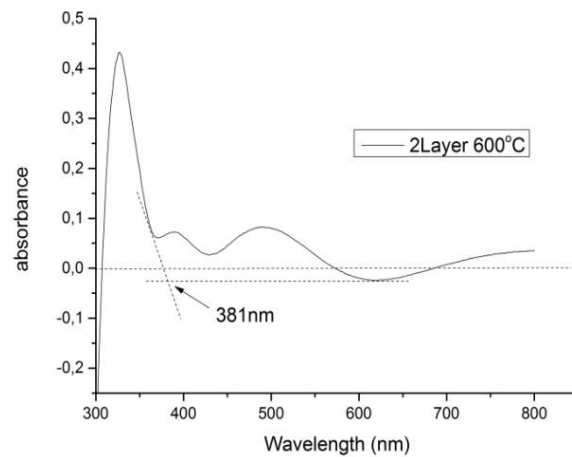


Σχήμα (27) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 τεσσάρων επιστρώσεων κατασκευασμένο στους $500^\circ C$

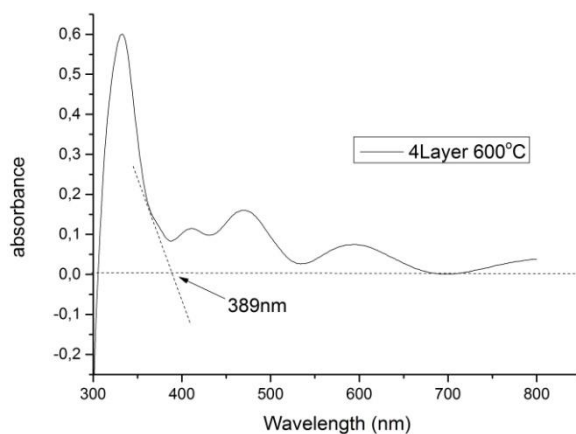
Για τα 3 δείγματα των $600^\circ C$ για που απεικονίζονται στο Σχήμα(22), οι τιμές του μήκους κύματος στο σημείο τομής βρέθηκαν να είναι μεταξύ 361nm και 389nm, που αντιστοιχούν σε ενεργειακό χάσμα με τιμές μεταξύ 3.43eV και 3.18eV.



Σχήμα (28) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2

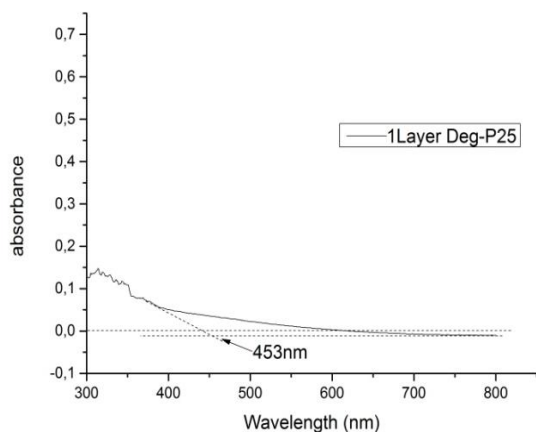


Σχήμα (29) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 δυο επιστρώσεων κατασκευασμένο στους $600^\circ C$

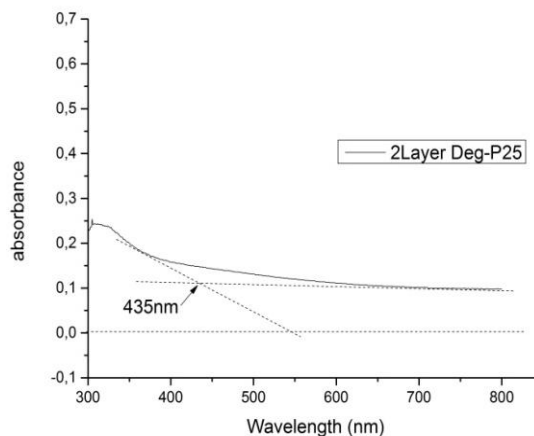


Σχήμα (30) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 τεσσάρων επιστρώσεων κατασκευασμένο στους 600°C

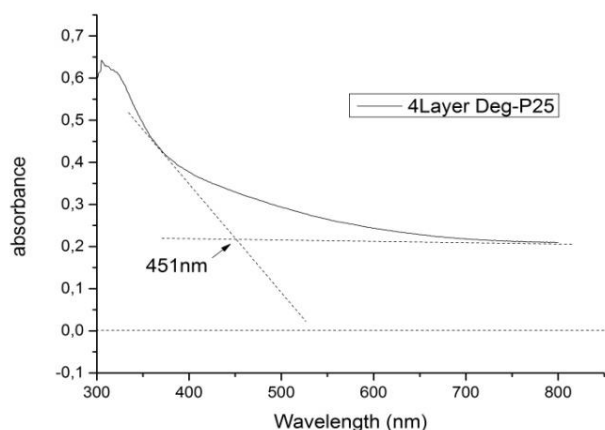
Τέλος για την περίπτωση των δειγμάτων εμπορικής τιτάνιας για τα 3 δείγματα που απεικονίζονται στο Σχήμα(23), οι τιμές του μήκους κύματος στο σημείο τομής βρέθηκαν να είναι μεταξύ 435nm και 453nm, που αντιστοιχούν σε ενεργειακό χάσμα με τιμές μεταξύ 2.85eV και 2.74eV.



Σχήμα (31) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 εμπορικής τιτάνιας Degussa-P25 τεσσάρων επιστρώσεων



Σχήμα (32) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 εμπορικής τιτάνιας Degussa-P25 τεσσάρων επιστρώσεων



Σχήμα (33) Φάσμα απορρόφησης δείγματος TiO_2 εμπορικής τιτάνιας Degussa-P25 τεσσάρων επιστρώσεων

Οι τιμές αυτές όσων αφορά τα δείγματα που κατασκευάστηκαν από ισοπροποξείδιο του τιτανίου βρίσκονται σε πολύ καλή αντιστοιχία, σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, σύμφωνα με τα οποία το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 σε μορφή ανατάση είναι $E_g = 3.26\text{eV}$ [68]. Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με την σκόνη εμπορικής τιτάνιας παρουσιάζουν μικρότερες τιμές ενεργειακού χάσματος με ελάχιστη τιμή τα 2.74eV .

Στα φάσματα απορρόφησης, παρατηρείται ότι σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτά στα οποία εμφανίζεται το κατώφλι απορρόφησης του TiO_2 , εμφανίζεται μια περιοχή ταλάντωσης, που είναι ενδεικτική της ύπαρξης κροσσών συμβολής. Από τους κροσσούς αυτούς μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του υμενίου καθώς και ο δείκτης διάθλασης του TiO_2 . Για τη μέτρηση και τον υπολογισμό του δείκτη διάθλασης, έχει αναπτυχθεί μια θεωρία, σύμφωνα με την οποία όταν μια φωτεινή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό (π.χ. υμένιο TiO_2), ένα μέρος της ανακλάται και απομακρύνεται ενώ το υπόλοιπο διαπερνά το υλικό. Γενικά, θεωρείται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των κροσσών συμβολής που εμφανίζονται σε ένα φάσμα απορρόφησης, τόσο μεγαλύτερο είναι και το πάχος του υμενίου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η αύξηση των επιστρώσεων του TiO_2 οδηγεί σε σημαντική αύξηση του πάχους του υμενίου.

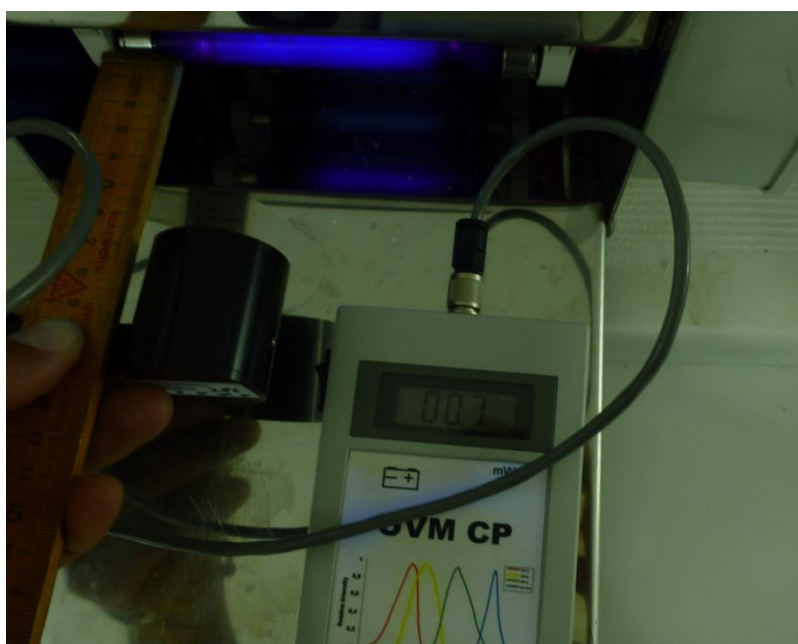
6.2 Μέτρηση έντασης ακτινοβολίας με χρήση ψηφιακού ακτινομέτρου



Σχήμα (37) όργανο μέτρησης της έντασης ακτινοβολίας UV

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία της κυψελίδας μετρήθηκε με τη χρήση του ψηφιακού ακτινομέτρου UV Radiation Meter UVM-CP, το οποίο καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας. Τα βασικά μέρη του οργάνου είναι ένας αισθητήρας ο οποίος ανιχνεύει την ακτινοβολία και ένας ψηφιακός καταγραφέας στον οποίο αποτυπώνεται η μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε mW/cm^2 . Ο αισθητήρας του ανιχνευτή έχει άμεση απόκριση στο φως και το εύρος του μήκους

κύματος της μετρούμενης έντασης μπορεί να ποικίλει χρησιμοποιώντας διαφορετικό αισθητήριο το οποίο συνδέεται σε κατάλληλο υποδοχέα. Με τη βοήθεια αυτού του οργάνου μετρήθηκε η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πάνω στον φωτοκαταλύτη, τοποθετώντας τον αισθητήρα σε απόσταση 7cm από την λάμπα, η οποία απόσταση αντιστοιχεί στην θέση που βρισκόταν ο καταλύτης κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων υπό ακτινοβολή. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα (38) η ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε ίση με $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$



Σχήμα (38) Μέτρηση της έντασης ακτινοβολίας UV

6.3 Συνοπτική αναφορά στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το AutoLab

Κατά την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας καθώς και αμπερομετρίας για διαλύματα μεθανόλης και αιθανόλης σε αλκαλικό αλλά και όξινο περιβάλλον. Τα αλκαλικά διαλύματα είχαν βάση το καυστικό νάτριο (NaOH) ενώ τα όξινα το θειικό οξύ (H_2SO_4). Μετρήσεις υπό την επίδραση ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν μόνο για διαλύματα μεθανόλης για όλη την σειρά δειγμάτων των 500 και 600° C και για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με Degussa-P25. Η μέθοδος της αμπερομετρίας πραγματοποιήθηκε για τα όλα τα δείγματα υπό σκότος παρουσία μεθανόλης και αιθανόλης και υπό τάση -0.85V ενώ υπό την επίδραση φωτός πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνο για τα δείγματα των τεσσάρων στρώσεων στους 500 και 600° C μόνο υπό παρουσία μεθανόλης, υπό τάση 0.85V. Η μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για 7200sec. Έτσι μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη αλλά και η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης κατά τα κατασκευαστικό στάδιο. Η επιφάνεια όλων των ανόδων που βυθιζόταν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν $\approx 1\text{cm}^2$ αλλά δεν υπάρχει απόλυτη ακρίβεια καθώς κατά την κοπή των δειγμάτων ορισμένα τεμαχίστηκαν σε άμορφα σχήματα.

6.4 Μέτρηση I-V χαρακτηριστικών με τη μέθοδο κυκλικής βολταμετρίας

Η μέτρηση τάσης/έντασης αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού οξειδοαναγωγικών συστημάτων και δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την κινητική και το μηχανισμό μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας. Πρόκειται για διαγράμματα δυναμικού/ρεύματος που εξάγονται καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται με συγκεκριμένο ρυθμό. Η διακύμανση του δυναμικού προκαλεί τη ροή ρεύματος εξαιτίας της πραγματοποίησης μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Ένα διάγραμμα λαμβάνεται μετρώντας το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού από μία αρχική τιμή μέχρι ένα προκαθορισμένο όριο. Με την ανάλυση των διαγραμμάτων μπορεί να μετρηθεί η απόδοση (και ο παράγοντας πλήρωσης) κάθε συστήματος.

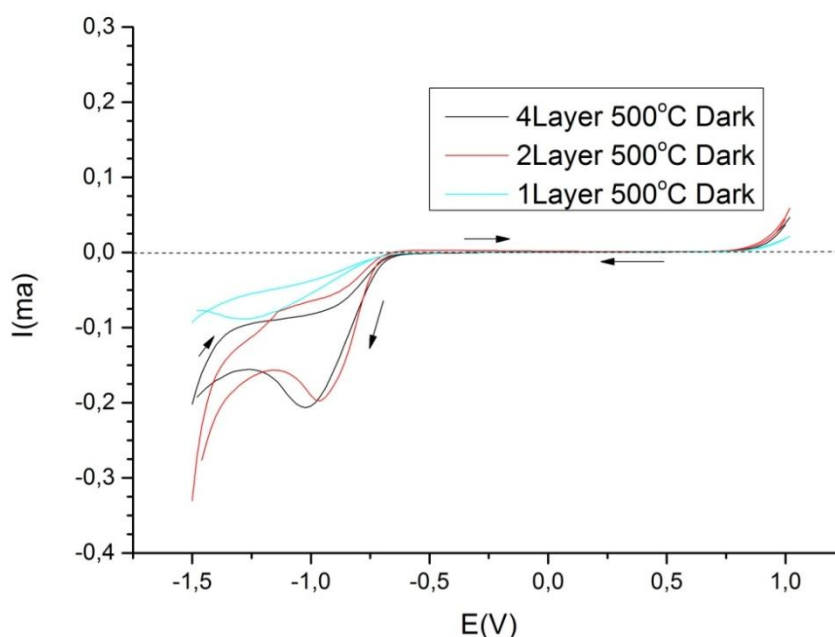
Όπως διαπιστώθηκε κατά την ακτινοβόληση της κυψελίδας με φως του οποίου η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από το διάκενο ζώνης του ημιαγωγών, παρατηρείται διέγερση της φωτοανόδου στην οποία ηλεκτρόνια από την στοιβάδα σθένους (VB) μεταπηδούν προς την αγώγιμη ζώνη (CB) διαχωρίζοντας έτσι οπές (στην VB) και ηλεκτρόνια (στην CB). Τα διαχωρισμένα φορτία μπορούν προκαλέσουν οξειδωτικές και αναγωγικές αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα. Δηλαδή αν οι οπές είναι κατάλληλης ενεργειακής στάθμης προκαλούν την οξείδωση οργανικών ενώσεων στην άνοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια επίσης κατάλληλης ενέργειας αναγάγουν τα υδρογονοκατιόντα στην κάθοδο.

6.4.1 Μετρήσεις παρουσία μεθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον

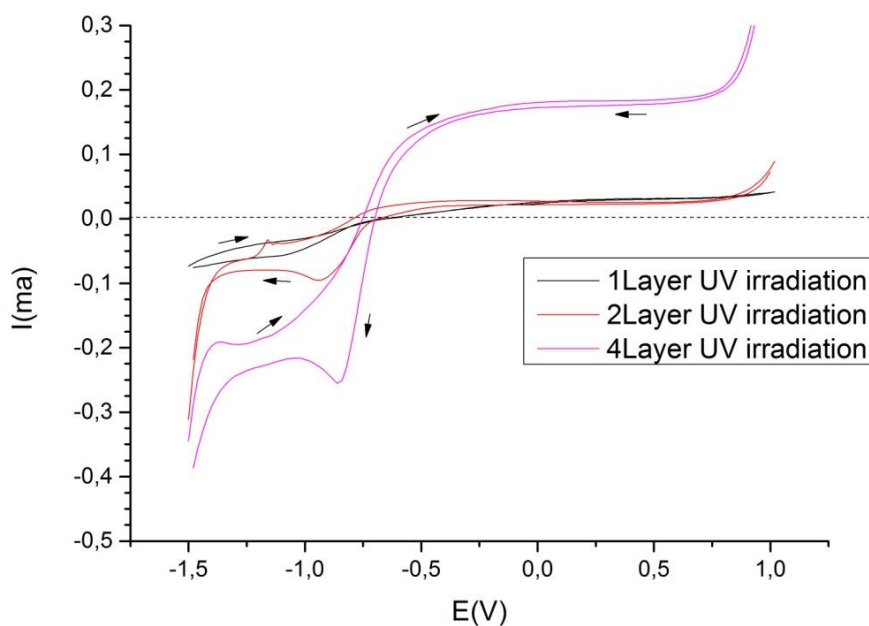
6.4.1.1 Δείγματα κρυσταλλικής τιτάνιας κατασκευασμένα στους 500 °C

6.4.1.1.1 Επίδραση φωτοβόλησης του TiO₂ συναρτήσει της μεταβολής του πάχους

Αρχικά παρουσιάζονται μετρήσεις που λήφθηκαν σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης (CH₃OH) σε θερμοκρασία δωματίου (25° C), με τη χρήση υμενίου TiO₂ κατασκευασμένο από ισοπροποξειδίο του τιτανίου σε συνδυασμό με κάθοδο πλατίνας (Pt) με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το διάγραμμα απεικονίζεται στο Σχήμα(40) όπου ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς για διαφορετικό αριθμό επιστρώσεων ενώ στο Σχήμα(39) παρουσιάζεται το ίδιο κυκλικό βολταμογράφημα υπό σκότος. Υπό την επίδραση φως, είναι σαφής η ύπαρξη φωτοανοδικών ρευμάτων. Παρά το γεγονός ότι το φωτορεύμα αυξάνεται σταδιακά με το χρόνο, φθάνει σε μια σταθερή τιμή. Αυτή η αύξηση του φωτορεύματος παρατηρείται συχνά και σε άλλες ενώσεις, η οποία θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως άμεση έγχυση ηλεκτρονίων στην αγώγιμη ζώνη του TiO₂. Οι καμπύλες παρουσιάζουν κάποια υστέρηση, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε ορισμένα αργά στάδια μεταξύ των φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών.

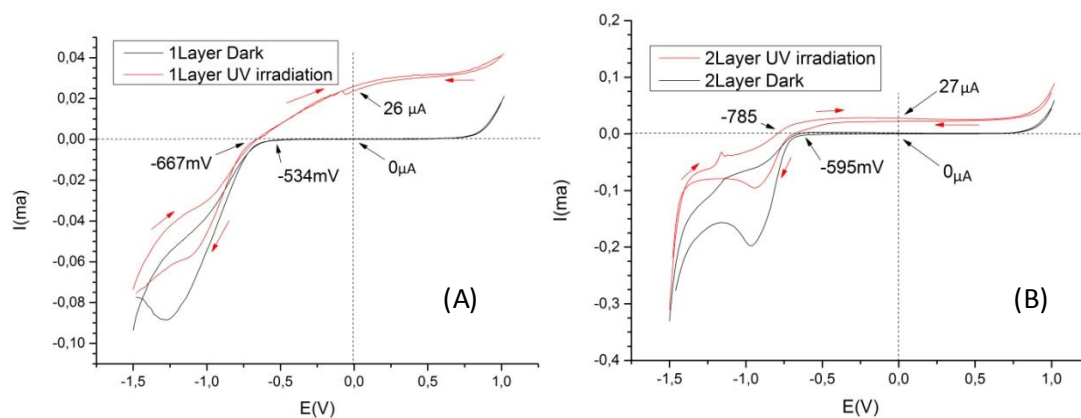


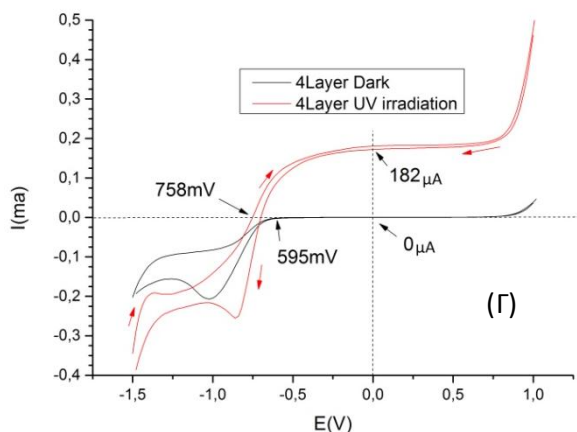
Σχήμα(39) Κυκλικό βολταμογράφημα σε υδατικό διάλυμα 0,5 M CH₃OH / 0,25 M NaOH με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO₂ 1, 2 και 4άρων επιστρώσεων κατασκευασμένο στους 500°C και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C. Η καμπύλη έχει ληφθεί χωρίς ακτινοβόληση της κυψελίδας με ταχύτητα σάρωσης 20 mV /sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά -1,5V→1V→-1,5V. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.



Σχήμα(40) Κυκλικό βολταμογράφημα σε υδατικό διάλυμα $0,5\text{ M CH}_3\text{OH} / 0,25\text{ M NaOH}$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 , 1, 2 και 4άρων επιστρώσεων, κατασκευασμένο στους 500°C και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C . Η καμπύλη έχει ληφθεί υπό UVA ακτινοβολία έντασης 0.7 mW/cm^2 , με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά $-1,5\text{V} \rightarrow 1\text{V} \rightarrow -1,5\text{V}$. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.

Παρακάτω απεικονίζονται οι συγκρίσεις των καμπυλών για κάθε δείγμα ξεχωριστά υπό την επίδραση της ακτινοβολίας και υπό σκοτάδι, ώστε να γίνει καλύτερα αντιληπτή η φωτοδιέγερση της ανόδου που λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβολία της κυψελίδας. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές στα διαγράμματα υποδεικνύουν τις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης (I_{sc})





Σχήμα(41) Κυκλικά βολταμογράφηματα σε υδατικό διάλυμα 0,5 M CH₃OH / 0,25 M NaOH με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO₂, κατασκευασμένα στους 500°C και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C. Οι καμπύλες με κόκκινο χρώμα έχουν ληφθεί υπό UVA ακτινοβολία έντασης 0.7 mW/cm² ενώ οι καμπύλες με μαύρο έχουν ληφθεί υπό σκότος, με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά -1,5V→1V→-1,5V. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφημάτων στο χρόνο. Α)μιας επίστρωσης Β) δυο επιστρώσεων Γ)τεσσάρων επιστρώσεων.

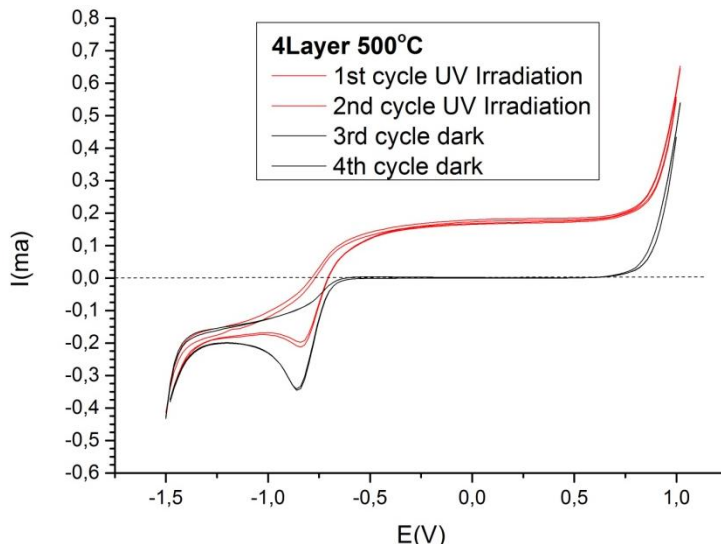
Διακρίνουμε λοιπόν πως τα δείγματα ενός και δυο στρώσεων δεν παρουσιάζουν μεγάλη φωτοενεργότητα με το φωτόρευμα στο δείγμα μιας στρώσης να είναι μόλις 26μΑ και στο δείγμα δυο στρώσεων 27μΑ. Αντιθέτως στο δείγμα τεσσάρων στρώσεων το φωτόρευμα παρουσιάζει σημαντική αύξηση αγγίζοντας τα 182μΑ.

Η αύξηση του φωτορεύματος με αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη οφείλεται στην ολοένα και μεγαλύτερη απορρόφηση των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη, ενώ στις δύο πρώτες περιπτώσεις ο αριθμός των φωτονίων που απορροφώνται είναι σχεδόν ο ίδιος. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι τα υμένια είναι διαφανή, με αποτέλεσμα να επιτρέπουν την απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων σε όλη τη μάζα του υλικού και έτσι η φωτοκαταλυτική διεργασία δεν πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνειά του, κάτι που δεν θα δούμε να συμβαίνει στα δείγματα που κατασκευάστηκαν με την σκόνη Degussa P-25 η οποία είναι αδιαφανής. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται με βάση το γεγονός ότι η αύξηση του πάχους συνεπάγεται και αύξηση του πορώδους του υλικού και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού των καταλυτικών ενεργών κέντρων στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια του TiO₂.

Για όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, όπως προαναφέρθηκε, τα φωτορέυματα αυξάνουν με το χρόνο ακτινοβολήσης έως ότου φτάσουν σε μια σταθερή μέγιστη τιμή (plateau), η οποία είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση [63]. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό αριθμό στρωμάτων σε υποστρώματα ITO διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη όχι μόνο οδηγεί σε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αλλά παρατηρείται και μετατόπιση του σημείου έναρξης του οριακού ρεύματος προς σε θετικότερα δυναμικά *Σχήμα (41)* Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή οριακού ρεύματος, το οποίο εμφανίζεται σε δυναμικά θετικότερα των -400mV, επιβεβαιώνοντας το συμπέρασμα πως η

δημιουργία του οριακού ρεύματος σχετίζεται άμεσα με τον κορεσμό των ενεργών θέσεων του καταλύτη άρα και με την μάζα του.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα για το δείγμα τεσσάρων επιστρώσεων στους 500° C στο οποίο έχουν πραγματοποιηθεί



Σχήμα(42) εναλλαγή από κατάσταση ακτινοβόλησης σε κατάσταση σκότους (On-off) για το δείγμα των τεσσάρων επιστρώσεων κατασκευασμένο στους 500° C

την επίδραση ακτινοβολίας. Παρατηρούμε επίσης πως η υστέρηση που εμφανίζεται υπό σκότος στις αρνητικές τάσεις μικραίνει κατά πολύ, καθώς η προσφερόμενη ενέργεια από την προσπίπτουσα ακτινοβολία επιταχύνει τις φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα. Το μέγιστο φωτόρευμα βρίσκεται και πάλι κοντά στα 200μΑ όπου και δημιουργεί πλατό για όλες τις θετικές τιμές της τάσης μέχρι τα 700mV. Αντίστοιχα το πλατό για τους κύκλους υπό σκότος δημιουργείται πολύ γρηγορότερα σε μηδενικές τιμές ρεύματος από τα -700mV και εκτείνεται αντιστοίχως μέχρι τα 700mV. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γίνει αντιληπτό πως η προγενέστερη έναρξη της οξειδωσης στους 2 πρώτους κύκλους (υποδεικνύεται από μετατοπισμένο προς τα αρνητικά δυναμικό κατά την σάρωση από τα αρνητικά στα θετικά και ένα μετατοπισμένο προς τα θετικά δυναμικό κατά την αντίστροφη σάρωση) συνεπάγεται ότι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα γίνονται διαθέσιμα νωρίτερα για οξείδωση [63]. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στο δυναμικό έναρξης της αντίδρασης (onset potential) των γραφημάτων δηλαδή στα δυναμικά μεταξύ -1V και -0,7V.

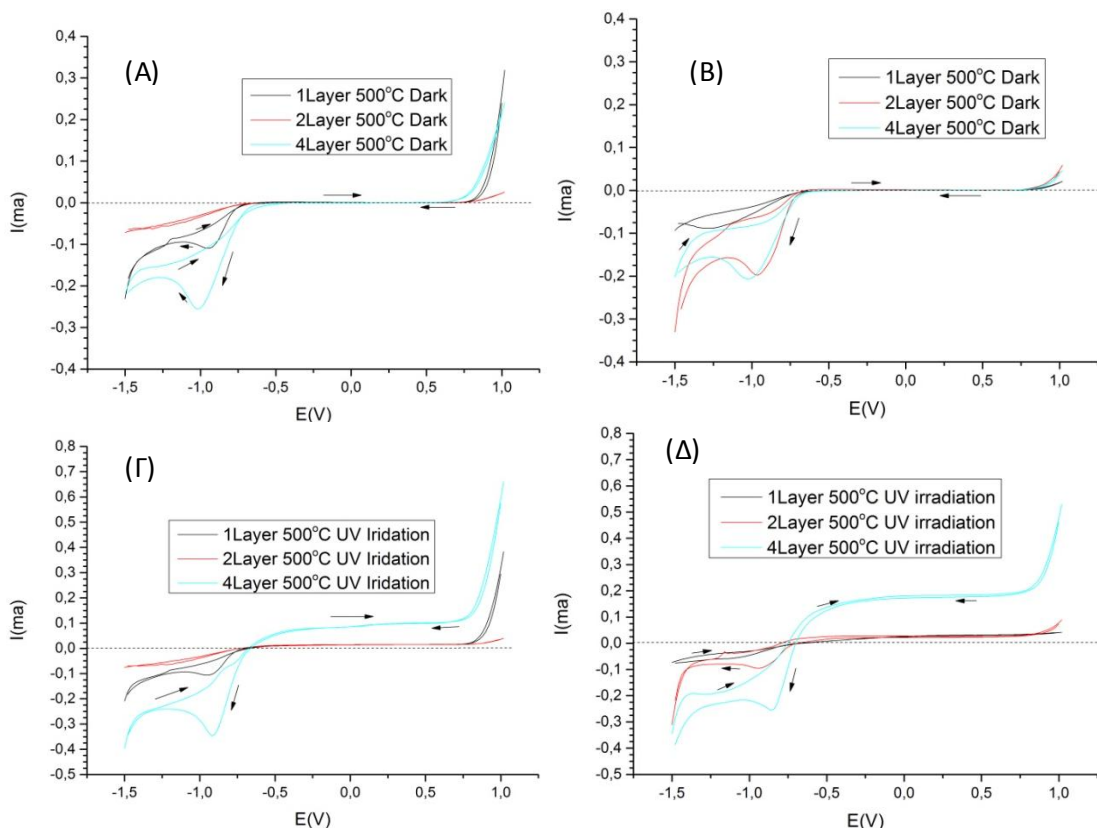
Σε συνθήκες σκότους, το μετρούμενο ρεύμα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μηδενικό. Οι φωτοαποικοδομούμενες ουσίες σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία, δρουν ως «θυσιαστήριες» ενώσεις για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Η οξείδωση της μεθανόλης, απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου, τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), ή νερό (υπό αερόβιες συνθήκες). Το τελικό αποτέλεσμα είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση (αποικοδόμηση) οργανικών χημικών

τέσσερις διαδοχικοί κύκλοι εκ των οποίων οι δυο πρώτοι είναι υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας και οι δύο τελευταίοι υπό σκότος. Επειδή στην συγκεκριμένη δοκιμή η μοναδική μεταβολή στις συνθήκες της κυψελίδας είναι αυτή της ύπαρξης ή μη φωτός χωρίς μεσολάβηση χρόνου ενδιάμεσα των μετρήσεων, μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτή η μετακίνηση της καμπύλης σε μεγαλύτερα ρεύματα υπό

ουσιών, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εξαιτίας τις κίνησης των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσων του εξωτερικού κυκλώματος [65,68].

6.4.1.1.2 Επίδραση προσθήκης μεθανόλης σε κατάσταση σκότους και ακτινοβόλησης

Στο Σχήμα (43) παρουσιάζονται διαγράμματα για τα ίδια δείγματα που εξετάσαμε και προηγουμένως απουσία και παρουσία μεθανόλης. Δηλαδή οι μετρήσεις για τα γραφήματα που βρίσκονται στα αριστερά έχουν πραγματοποιηθεί σε ηλεκτρολύτη καυστικού νατρίου με συγκέντρωση 0.25M NaOH ενώ τα γραφήματα που βρίσκονται στα δεξιά έχουν πραγματοποιηθεί στον ίδιο ηλεκτρολύτη παρουσία μεθανόλης με συγκέντρωση 0.25M NaOH/ 0.5M CH₃OH.



Σχήμα(43) Συγκρίσεις δειγμάτων κατά την προσθήκη μεθανόλης μιας ,δύο και τεσσάρων επιστρώσεων, κατασκευασμένων στους 500 °C. Α) υπό σκότος σε NaOH 0.25M, Β) υπό σκότος σε NaOH 0.25M / CH₃OH 0.5M Γ) υπό ακτινοβόληση UVA ισχύος 0.7 mW/cm² σε διάλυμα NaOH 0.25M Δ) υπό ακτινοβόληση UVA ισχύος 0.7 mW/cm² σε διάλυμα NaOH 0.25M / CH₃OH 0.5M

Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη παράγραφο, σε περιβάλλον σκότους, το ρεύμα που διέρχεται από τη διεπιφάνεια TiO₂/ηλεκτρολύτη, είναι πρακτικά μηδέν Σχήμα(43)(A&B). Αντιθέτως, κατά την ακτινοβόληση, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτονίων, παράγονται ηλεκτρόνια και οπές, ο διαχωρισμός των οποίων επιτυγχάνεται, χάρις στη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, αλλά και στην αύξηση της αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ιόντων στο

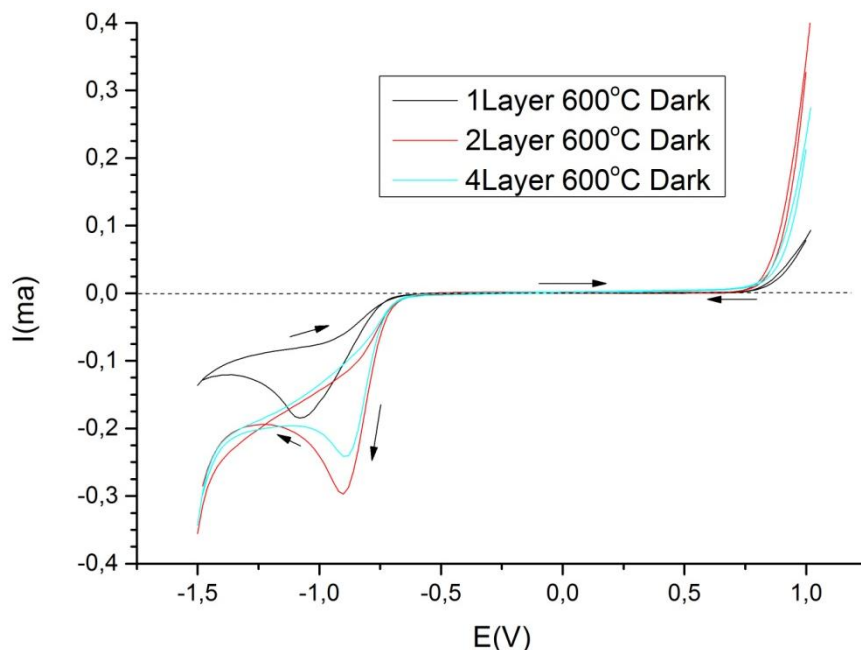
διάλυμα Σχήμα(43)(Γ&Δ). Το φωτοπαραγόμενο ρεύμα υπό την ύπαρξη μεθανόλης εμφανίζει ακριβώς τις διπλάσιες τιμές ρευμάτων. Με την προσθήκη της αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, οι φωτοπαραγόμενες οπές την οξειδώνουν, είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω των ιόντων υδροξυλίου. Τα ιόντα υδροξυλίου παγιδεύουν τις οπές και δίνουν δραστικές ρίζες υδροξυλίου με ισχυρή οξειδωτική δράση, μεγάλες ιοντικές αγωγιμότητες και κατά συνέπεια έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας[66].

Ακόμη παρατηρήθηκε πως με αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια αύξηση του pH, παρατηρούμε αύξηση της έντασης του ρεύματος, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίου, όπως επίσης και την μετακίνηση του δυναμικού προς αρνητικότερες τιμές (δεν παρουσιάζεται σε γράφημα).

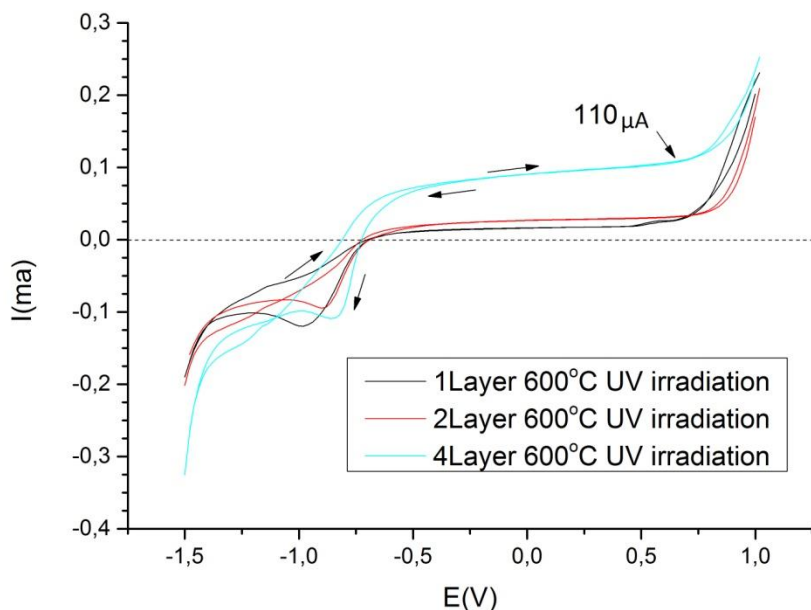
6.4.1.2 Δείγματα κρυσταλλικής τιτάνιας κατασκευασμένα στους 600 °C

6.4.1.2.1 Επίδραση φωτοβολήσης των δειγμάτων TiO₂ συναρτήσει της μεταβολής του πάχους

Παρακάτω γίνεται σύγκριση των γραφημάτων I-V, για δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 600°C, σε συνθήκες απουσίας φωτός αλλά και υπό ακτινοβολία UVA ακτινοβολίας ισχύος 0.7 mW/cm². Ο Ηλεκτρολύτης αποτελεί υδατικό διάλυμα μεθανόλης και καυστικού νατρίου. Είναι εύκολα διακριτό πως υπό σκότος το ρεύμα διατηρεί μηδενικές τιμές όπως συνέβαινε και με τα δείγματα των 500°C που εξετάστηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, ενώ παράγονται φωτορεύματα κατά την ακτινοβολή τα οποία υποδηλώνουν την έναρξη φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Όπως ήταν αναμενόμενο υπάρχει συσχέτιση του πάχους του καταλύτη με την δημιουργία φωτορευμάτων καθώς όσο αυξάνει ο αριθμός των επιστρώσεων άρα και της ειδικής επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερα ρεύματα παρατηρούνται [68]. Η υστέρηση που εμφανίζεται σε αρνητικές τιμές τάσης φαίνεται να σχετίζεται με την διεπιφάνεια και το πορώδες του υλικού. Για τις μετρήσεις υπό σκότος το δείγμα των δυο επιστρώσεων παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερο δυναμικό από αυτό των τεσσάρων ενώ την μικρότερη υστέρηση εμφανίζει το δείγμα με το λιγότερο εναποτεθειμένο υλικό δηλαδή αυτό της μιας επίστρωσης. Κατά την ακτινοβολή η υστέρηση αυτή μικραίνει λόγω επιτάχυνσης των ηλεκτροχημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, με το δείγμα που παρουσίαζε την μεγαλύτερη υστέρηση να εμφανίζει την μικρότερη και αυτό με την μικρότερη να εμφανίζει μεγαλύτερη υστέρηση και εν συνέπεια την μικρότερη μεταβολή δυναμικού κατά την εναλλαγή από την κατάσταση σκότους σε ακτινοβολή Σχήμα(44)(45). Έτσι καταλήγουμε πως η αύξηση των επιστρώσεων οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού και κατά συνέπεια σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων που βρίσκονται προσκολλημένα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Υπερβολικά μεγάλη ειδική επιφάνεια θα μπορούσε να σημαίνει και μείωση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης λόγω αυξημένης πιθανότητας επανασύνδεσης οπών-ηλεκτρονίων

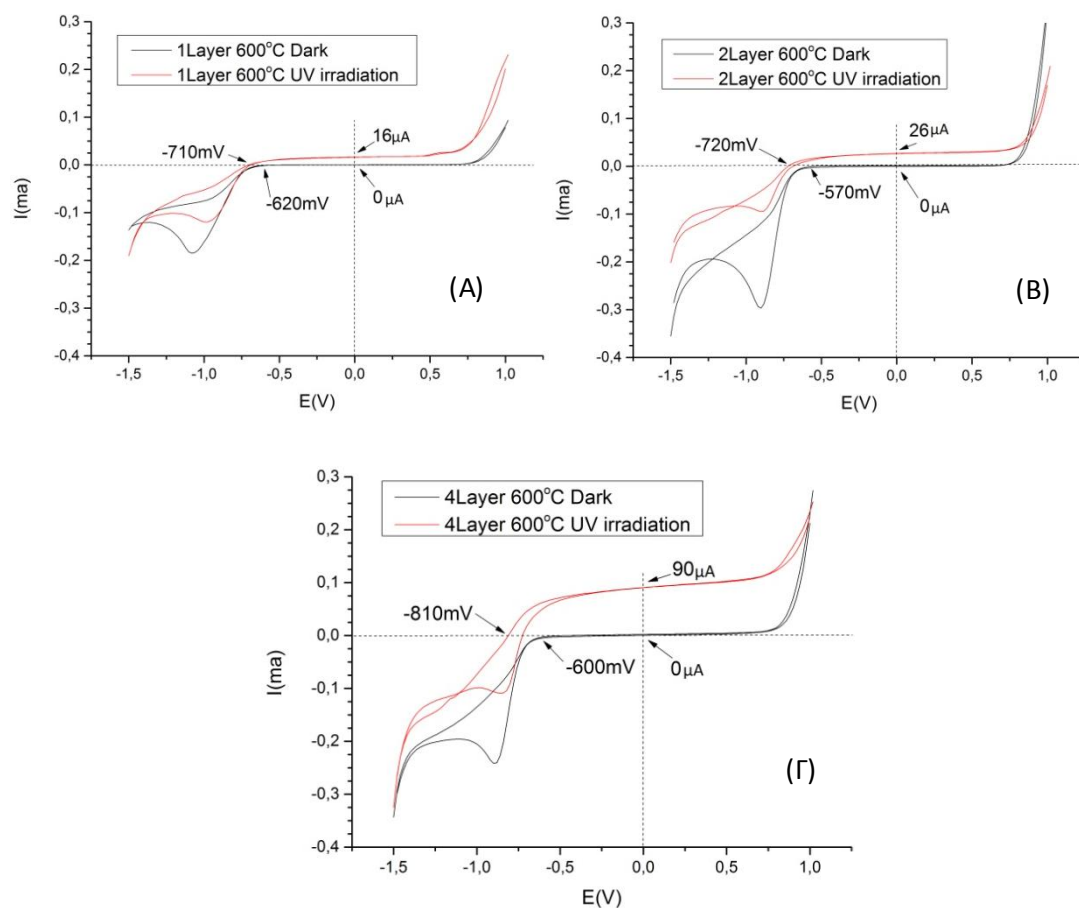


Σχήμα(44) Κυκλικό βολταμογράφημα σε υδατικό διάλυμα $0,5\text{ M CH}_3\text{OH} / 0,25\text{ M NaOH}$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 , 1, 2 και 4άρων επιστρώσεων κατασκευασμένο στους 600°C και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C . Η καμπύλη έχει ληφθεί υπό σκότος, με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και με την εξής επιβαλλόμενη τάση $-1,5\text{V} \rightarrow 1\text{V} \rightarrow -1,5\text{V}$. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.



Σχήμα (45) Κυκλικό βολταμογράφημα σε υδατικό διάλυμα $0,5\text{ M CH}_3\text{OH} / 0,25\text{ M NaOH}$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 , 1, 2 και 4άρων επιστρώσεων, κατασκευασμένο στους 600°C και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση, στους 25°C . Η καμπύλη έχει ληφθεί υπό UVA ακτινοβολία, έντασης $0,7\text{ mW/cm}^2$, με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και με την εξής επιβαλλόμενη τάση $-1,5\text{V} \rightarrow 1\text{V} \rightarrow -1,5\text{V}$. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.

Στο Σχήμα(46) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας για κάθε δείγμα ξεχωριστά προκειμένου να γίνουν πιο εύκολα αντιληπτές οι μεταβολές που υφίσταται η κυψελίδα. Σε κάθε γράφημα απεικονίζεται ένα δείγμα και γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς της κυψελίδας υπό ακτινοβολία και υπό σκότος. Ακόμη επισημαίνονται οι τάσεις ανοιχτοκύκλωσης V_{oc} οι οποίες βοηθούν στην περαιτέρω ερμηνεία των αποτελεσμάτων.



Σχήμα(46) Κυκλικά βολταμογράφηματα σε υδατικό διάλυμα 0,5 M CH_3OH / 0,25 M $NaOH$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 , κατασκευασμένα στους $500^\circ C$ και ηλεκτρόδιο μέτρησης Pt, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους $25^\circ C$. Οι καμπύλες με κόκκινο χρώμα έχουν ληφθεί υπό UVA ακτινοβολία έντασης $0.7 mW/cm^2$ ενώ οι καμπύλες με μαύρο έχουν ληφθεί υπό σκότος, με ταχύτητα σάρωσης $20 mV/sec$ και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά $-1,5V \rightarrow 1V \rightarrow -1,5V$. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφημάτων στο χρόνο. Α)μιας επίστρωσης Β) δυο επιστρώσεων Γ)τεσσάρων επιστρώσεων.

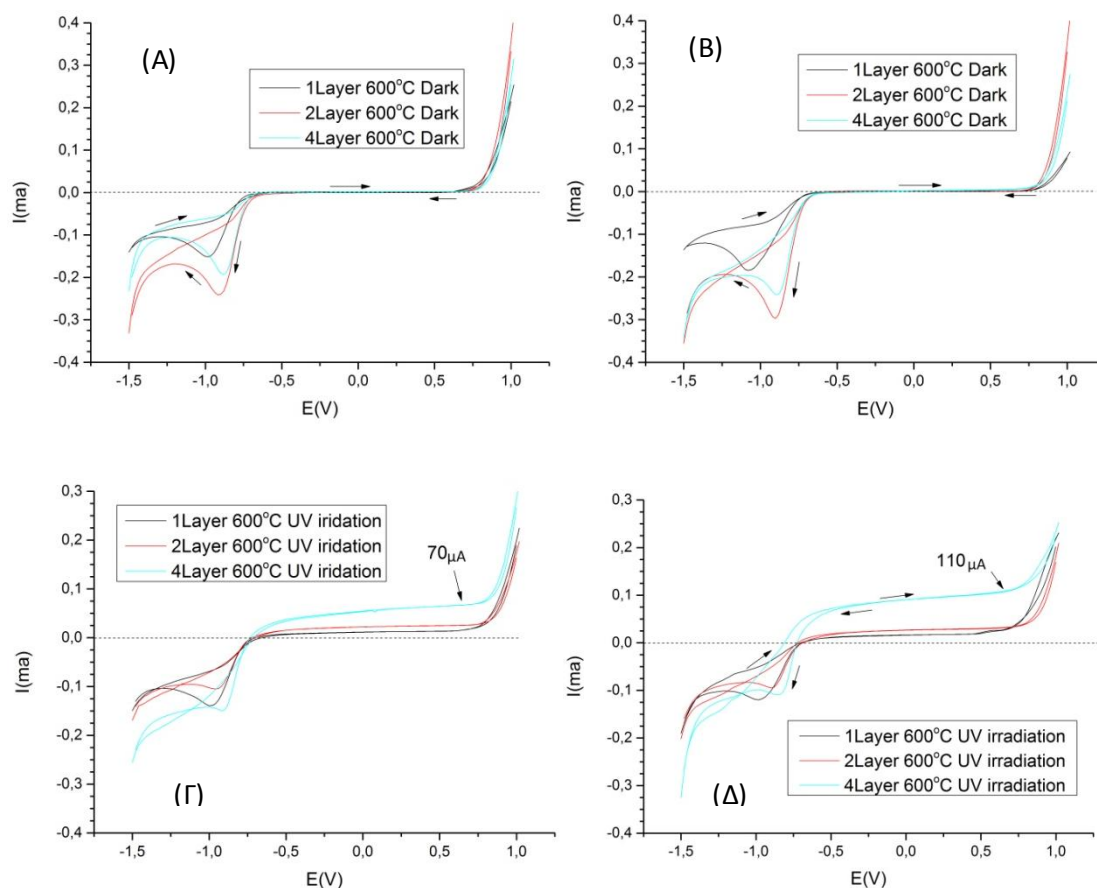
Για τιμές επιβαλλόμενου δυναμικού θετικότερες του V_{oc} παρατηρείται ροή ρεύματος που υποδηλώνει την ύπαρξη φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση εμφανίζει το δείγμα τεσσάρων επιστρώσεων με μέγιστο ρεύμα $90 \mu A$, ακολουθεί αυτό των δυο επιστρώσεων με ρεύμα $26 \mu A$ και τέλος αυτό της μιας επίστρωσης με ρεύμα μόλις $16 \mu A$. Έτσι επαληθεύουμε πως αύξηση της μάζας συνεπάγεται αύξηση των απορροφούμενων φωτονίων, αύξηση του πορώδους του υλικού και εν τέλει αύξηση του φωτοπαραγόμενου ρεύματος.

Το ρεύμα αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβολήσης μέχρις ότου δημιουργηθούν πλατό όμοια με αυτά που συναντήσαμε στα δείγματα των 500°C. Στο *Σχήμα(46)* εύκολα διακρίνουμε τη μετατόπιση των καμπυλών προς θετικότερα ρεύματα καθώς και προς αρνητικότερα δυναμικά κατά την σάρωση από τα αρνητικά προς τα θετικά. Χαρακτηριστική είναι η μετατόπιση της τάσης ανοιχτοκυκλώματος $V(oc)$ η οποία ορίζεται από το σημείο τομής της καμπύλης με τον άξονα των τάσεων για μηδενική τιμή ρεύματος. Για τον καταλύτη τεσσάρων επιστρώσεων η $V(oc)$ έχει τιμή -600mV υπό σκότος και -810mV υπό ακτινοβολήση δηλαδή υφίσταται μετατόπιση 210mV προς αρνητικά δυναμικά. Η μετατόπιση του δυναμικού, κατά την φωτοβολήση, σε αρνητικότερες τιμές δείχνει την ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση της τιτάνιας καθώς και την δυνατότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος να παράγει υδρογόνο αυθόρμητα στην κάθοδο υπό καθεστώς απουσίας οξυγόνου. Παρομοίως αλλά σε μικρότερη κλίμακα υφίστανται μετατόπιση και οι $V(oc)$ των δειγμάτων, μιας και δυο επιστρώσεων με συνολική μετατόπιση 90 και 150mV αντίστοιχα *Σχήμα(46)*.

6.4.1.2.2 Επίδραση προσθήκης μεθανόλης σε κατάσταση σκότους και ακτινοβολήσης

Παρακάτω θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν σε θερμοκρασία 600°C στο βασικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα καυστικού νατρίου αλλά και υπό την παρουσία μεθανόλης σε κατάσταση σκότους καθώς και υπό ακτινοβολήση *Σχήμα(47)*. Αριστερά βρίσκονται τα δυο διαγράμματα σε καυστικό νάτριο σε συγκέντρωση 0.25M (Α & Γ) και δεξιά με προσθήκη μεθανόλης σε συγκέντρωση 0.5M (Β & Δ).

Οι καμπύλες υπό σκότος δεν παρουσιάζουν ευδιάκριτες μεταβολές, αντίθετα με τις φωτοκαμπύλες που οι διαφορές γίνονται εύκολα αντιληπτές. Το φωτοπαραγόμενο ρεύμα υπό την ύπαρξη μεθανόλης είναι λίγο λιγότερο από το διπλάσιο συγκριτικά με αυτό του βασικού ηλεκτρολύτη για όλα τα δείγματα. Με την προσθήκη της αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, οι φωτοπαραγόμενες οπές την οξειδώνουν, είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω των ιόντων υδροξυλίου με αποτέλεσμα να παράγονται μεγαλύτερα ρεύματα. Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι ίδιος με αυτόν που περιγράφηκε σε αντίστοιχες καμπύλες που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενες παραγράφους. Η αύξηση του ρεύματος παρουσία ενός καυσίμου, έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ενός σημαντικού ποσοστού φωτοδημιουργούμενων οπών, μειώνοντας την πιθανότητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και αυξάνοντας το ρεύμα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η οξειδωτική φωτοδιάσπαση του ηλεκτροδίου μπορεί να παρεμποδιστεί παρουσία «θυσιαστήριων» ενώσεων [65][77].



Σχήμα(47) Συγκρίσεις δειγμάτων κατά την προσθήκη μεθανόλης μιας ,δύο και τεσσάρων επιστρώσεων, κατασκευασμένων στους 600 °C. A) υπό σκότος σε NaOH 0.25M, B) υπό σκότος σε NaOH 0.25M / CH₃OH 0.5M Γ) υπό ακτινοβολία UVA ισχύος 0.7mW/cm² σε διάλυμα NaOH 0.25M Δ) υπό ακτινοβολία UVA ισχύος 0.7mW/cm² σε διάλυμα NaOH 0.25M / CH₃OH 0.5M.

6.4.1.3 Μελέτη της απόδοσης της φωτοηλεκτροκαταλυτικής κυψελίδας παρουσία φωτοαποικοδομούμενων αλκοολών

Για να μετρηθεί η απόδοση ενός φωτοηλεκτροχημικού συστήματος, συνήθως χρησιμοποιείται το μέγιστο το γινόμενο ρεύματος και δυναμικού, $P_{max}=(IV)_{max}$ προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (P_{in}). Η σχέση που δίνει την απόδοση αυτή είναι η (6.1). Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί πληθώρα διαφορετικών μεθόδων υπολογισμού της απόδοσης [65,78].

$$\eta\% = \frac{(IV)_{max}}{P_{in}} \times 100\% \quad (6.1)$$

- Εξωτερική κβαντική απόδοση (External Quantum Efficiency, EQE) και απόδοση μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα (Incident Photon to Current conversion Efficiency, IPCE). Η εξωτερική κβαντική απόδοση ενός κελιού είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγονται στο κελί προς τον αριθμό των φωτονίων που

προσπίπτουν στο κελί. Η απόδοση μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα είναι μία μέθοδος μέτρησης της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης και προκύπτει από τη σχέση (6.2) :

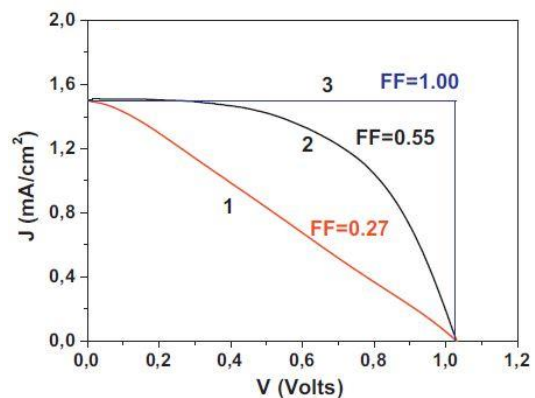
$$IPCE \% = \frac{1240 \times J_{sc}(mA/cm^2)}{\lambda(nm) \times P(mW/cm^2)} \times 100\% \quad (6.2)$$

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

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος για τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα είναι ο **παράγοντας πλήρωσης (fill factor, FF)**, ο οποίος χαρακτηρίζει την ικανότητα ενός συστήματος να μετατρέψει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τη σχέση (6.3):

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (6.3)$$

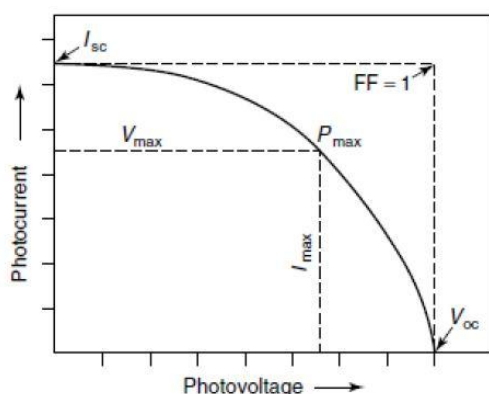
Το εύρος τιμών στο οποίο μπορεί να κυμαίνεται ο FF είναι μεταξύ 0 και 1. Σε μία ιδανική περίπτωση ο παράγοντας πλήρωσης ισούται με 1 (όπως φαίνεται και στο Σχήμα (48)). Η τάση εξόδου του συστήματος εξαρτάται από την αντίσταση του εξωτερικού φορτίου το οποίο διαρρέεται από ρεύμα. Όσο αυξάνεται η αντίσταση τόσο αυξάνεται και η τάση. Για άπειρη αντίσταση (πολύ μεγάλη τιμή), η τάση ισοδυναμεί με την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), ενώ για μηδενική αντίσταση, η τάση είναι επίσης μηδέν και το ρεύμα παίρνει τη μέγιστη τιμή που ισοδυναμεί με το ρεύμα βραχυκύκλωσης (J_{sc}). Η ιδανική καμπύλη (3) παρουσιάζει ένα μέγιστο ρεύμα, σταθερό και ανεξάρτητο από το μέγεθος του εξωτερικού φορτίου, σε αντίθεση με τις πραγματικές μετρήσεις (καμπύλες 1, 2) στις οποίες φαίνεται το ρεύμα να μειώνεται όσο η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου αυξάνεται, δηλαδή όσο αυξάνεται η τάση εξόδου [32].



Σχήμα(48) Γραφική παράσταση απεικόνισης του FF [32]

Στον πίνακα του σχήματος (49) αναγράφονται οι τιμές της τάσης ανοιχτοκύκλωσης για όλα τα δείγματα υπό σκότος ενώ στον πίνακα του σχήματος (50) αναγράφονται οι τιμές της τάσης ανοιχτοκυκλώσεως, της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης καθώς γίνονται και οι υπολογισμοί απόδοσης της κυψελίδας ($\eta\%$), του παράγοντα πλήρωσεως (FF) καθώς και της απόδοσης μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) για καταστάσεις ακτινοβολίας. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι για όλα τα δείγματα ίση με $0.7mW/cm^2$ και το εκπεμπόμενο μήκος κύματος λ ίσο με

365nm. Η μέγιστη ισχύς προκύπτει από το γινόμενο μέγιστου ρεύματος και μέγιστης τάσης όπως φαίνεται στο σχήμα (49)



Σχήμα (49) Υπολογισμός της μέγιστης ισχύος P_{max}

Δείγματα	$V_{oc}(V)$
<i>Dark</i>	
1 Layer	
500° C	0.534
600° C	0.620
2 Layer	
500° C	0.595
600° C	0.570
4 Layer	
500° C	0.595
600° C	0.600

Σχήμα (50) Τάσεις ανοιχτοκυκλώσεως υπό σκότος σε διάλυμα $NaOH$ 0.25M / CH_3OH 0.5M

Δείγματα	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$\eta\%$	FF	IPCE%
<i>UV Irradiation:</i>					
1 Layer					
500° C	0.667	0.026	0.7%	0.29	1.3%
600° C	0.710	0.016	0.8%	0.51	7.8%
2 Layer					
500° C	0.785	0.027	1.9%	0.63	13.1%
600° C	0.720	0.026	1.4%	0.53	12.6%
4 Layer					
500° C	0.758	0.182	10%	0.51	88.3%
600° C	0.810	0.090	5.6%	0.54	43.7%

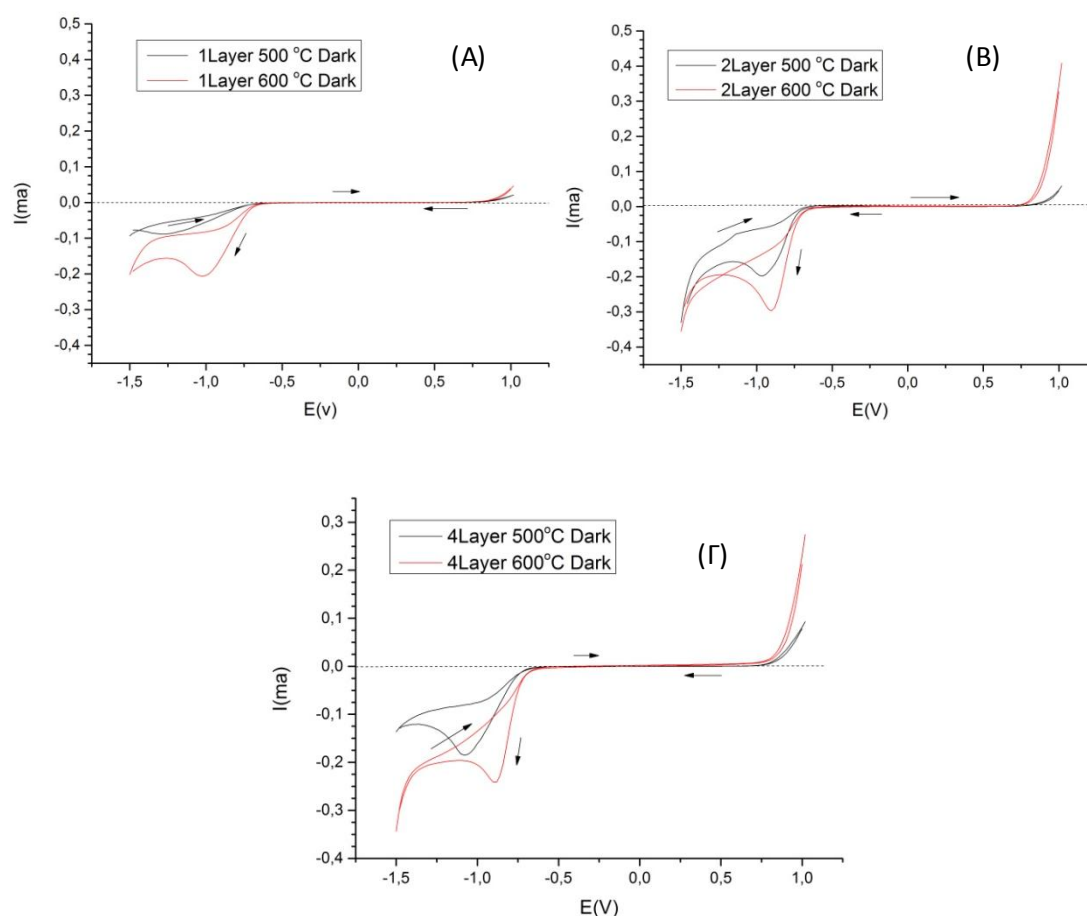
Σχήμα (51) Υπολογισμοί αποδόσεων $\eta\%$, FF, και IPCE για κατάσταση ακτινοβολήσεως της κυψελίδας σε ηλεκτρολύτη $NaOH$ 0.25M / CH_3OH 0.5M

Όπως παρατηρούμε την μεγαλύτερη απόδοση $\eta\%$ καθώς και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης εμφανίζει το δείγμα των τεσσάρων επιστρώσεων στους 500° C με συνολική απόδοση 10% και αμέσως μετά ακολουθεί το δείγμα των τεσσάρων επιστρώσεων στους 600° C με απόδοση σχεδόν υποδιπλάσια αυτού των 500° C ίση με 5.6%. Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE), η οποία είναι ίση με την αναλογία των εξερχόμενων ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο/εισερχομένων φωτονίων ανά δευτερόλεπτο, εκφράζεται μέσω της IPCE % απόδοσης. Για την απόδοση μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα (IPCE%) ισχύει η ίδια αναλογία όπου το δείγμα των 500° C δίνει απόδοση 88.3% ενώ αυτό των 600° C δίνει απόδοση 43.7%. Η τιμή 88.3% είναι αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό και μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το δείγμα αυτό έχει υψηλή ικανότητα μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Ο παράγοντας πληρώσεως για τα περισσότερα δείγματα κυμαίνεται στα 0.5 με εξαίρεση το δείγμα 2 επιστρώσεων 500° C

που έχει τιμή ίση με 0.63 και το δείγμα μιας επίστρωσης που εμφανίζει την μικρότερη τιμή ίση με 0.29. Γενικά παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται το πάχος του TiO_2 τόσο αυξάνονται οι αποδόσεις της κυψελίδας με το δείγμα των τεσσάρων επιστρώσεων στους 500°C να υπερτερεί όλων.

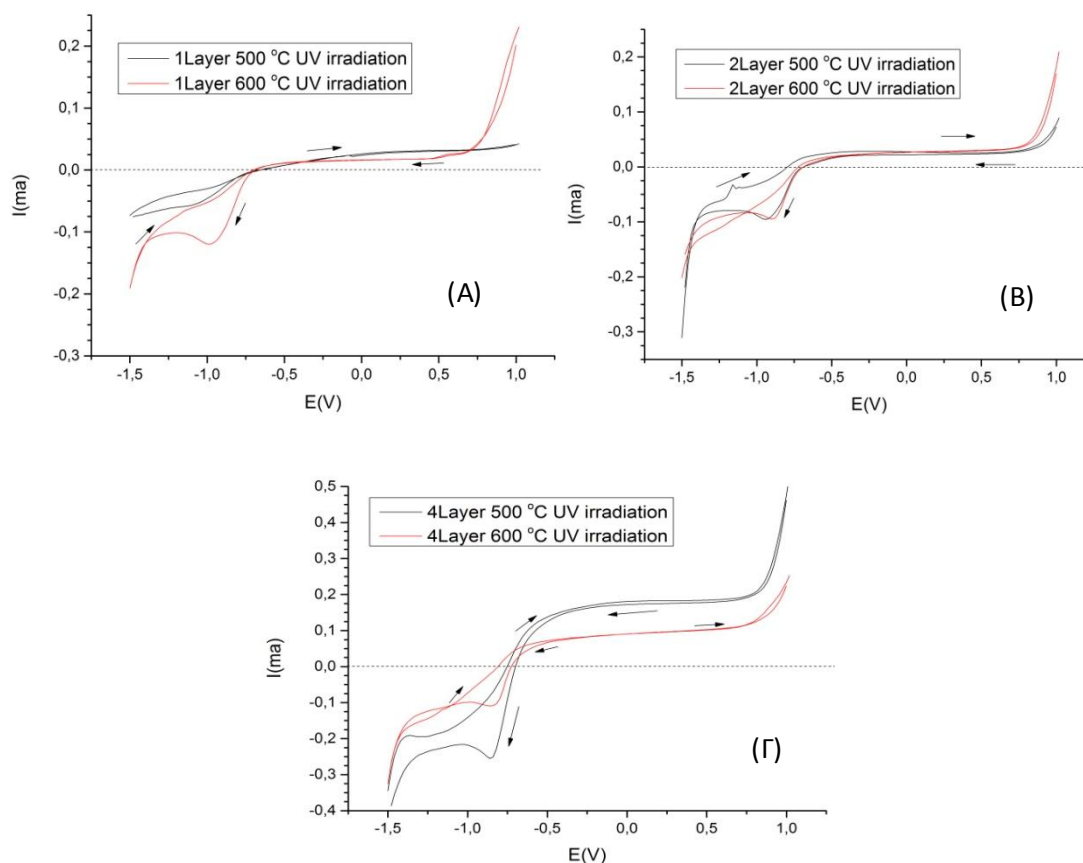
6.4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης υπό συνθήκες σκότους και ακτινοβολήσης

Στη συνέχεια εξετάζουμε πως συσχετίζονται οι πειραματικές μετρήσεις για τα δείγματα των 500°C σε σχέση με αυτά των 600°C για τις δυο περιπτώσεις σκότους και ακτινοβολήσης σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου-μεθανόλης που μελετήθηκαν προηγουμένως προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την απόδοσή τους ως προς την φωτοκαταλυτική δράση που αναπτύσσουν.



Σχήμα(52) συγκρίσεις καμπύλων σκότους για τα δείγματα 500°C και 600°C σε υδατικό διάλυμα $0,5\text{ M CH}_3\text{OH} / 0,25\text{ M NaOH}$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 Α)μιας επίστρωσης Β)δυο επιστρώσεων και Γ)τεσσάρων επιστρώσεων, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C . Ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά $-1,5\text{V} \rightarrow 1\text{V} \rightarrow -1,5\text{V}$. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.

Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με ανόπτηση στους 600 °C παρουσιάζουν μετατόπιση της τάσης ανοιχτοκυκλώματος $V(oc)$ προς θετικότερες τιμές τάσεων συγκριτικά με αυτά που κατασκευάστηκαν στους 500 °C ενώ αντίστοιχα απαιτείται μικρότερο δυναμικό τάσης προκειμένου να εμφανιστεί το ρεύμα που διακρίνουμε στα δυναμικά από 0.65-0.75V, του οποίου ο ρυθμός αύξησης εμφανίζεται μεγαλύτερος αυτού των 500 °C.

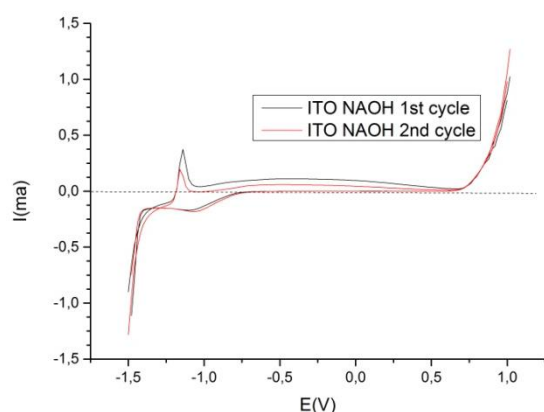


Σχήμα(53) Συγκρίσεις καμπύλων υπό UVA ακτινοβολία έντασης $0.7mW/cm^2$ για τα δείγματα 500°C και 600°C σε υδατικό διάλυμα 0,5 M CH_3OH / 0,25 M $NaOH$ με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO_2 Α)μιας επίστρωσης Β)δυο επιστρώσεων και Γ)τεσσάρων επιστρώσεων, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C. Ταχύτητα σάρωσης 20 mV /sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη σειρά -1,5V→1V→-1,5V. Τα βέλη δείχνουν την πορεία του γραφήματος στο χρόνο.

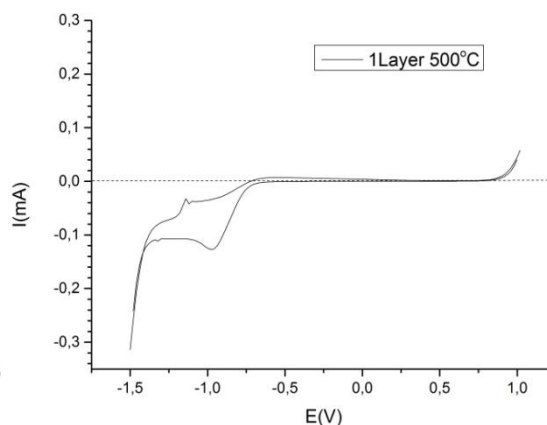
Από τις συγκρίσεις των φωτοκαμπύλων διακρίνουμε πως για τα δείγματα μιας επίστρωσης και τεσσάρων επιστρώσεων ως προς την δημιουργία φωτορευμάτων υπερτερούν αυτά των 500 °C με το φωτοπαραγόμενο ρεύμα στους 500 °C να είναι σχεδόν διπλάσιο στις τέσσερις επιστρώσεις, ενώ τα δείγματα δυο επιστρώσεων φαίνεται να μην εμφανίζουν σημαντικές διαφορές.

6.4.1.5 Επίδραση υποστρώματος στην καταλυτική διαδικασία

Παρακάτω θα δούμε πως αντιδρά το υπόστρωμα ITO χρησιμοποιώντας το ως ηλεκτρόδιο ανόδου χωρίς κανένα επιστρωμένο υλικό για την περίπτωση διαλύματος καυστικού νατρίου-μεθανόλης σε δυο διαδοχικούς κύκλους. Παρατηρήθηκε πως έπειτα από κάθε κύκλο η κορυφή που εμφανίζεται σε τάση -1.2V μικραίνει έως ότου εξαφανιστεί εντελώς μαζί με τα ρεύματα που εμφανίζονται στην προς τα θετικά σάρωση. Η σταδιακή αυτή εξασθένιση των ρευμάτων ταυτίζεται με την σταδιακή καταστροφή της αγώγιμης επιφάνειας έπειτα από μερικούς κύκλους όπου το υπόστρωμα από διάφανο αποκτά ένα καστανό χρώμα. Την κορυφή αυτή την συναντάμε σε πολύ μικρότερη κλίμακα και σε επιστρωμένα δείγματα με TiO_2 που προφανώς παρουσίαζαν ασυνέχεια στην δομή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα στο Σχήμα(55) όπου η ασυνέχεια στην επιφάνεια του υλικού ήταν ευδιάκριτη ακόμη και με γυμνό μάτι.



Σχήμα(54) κυκλικό βολταμογράφημα υποστρώματος ITO σε διάλυμα NaOH 0.25M και ταχύτητα σάρωσης 20mV/sec

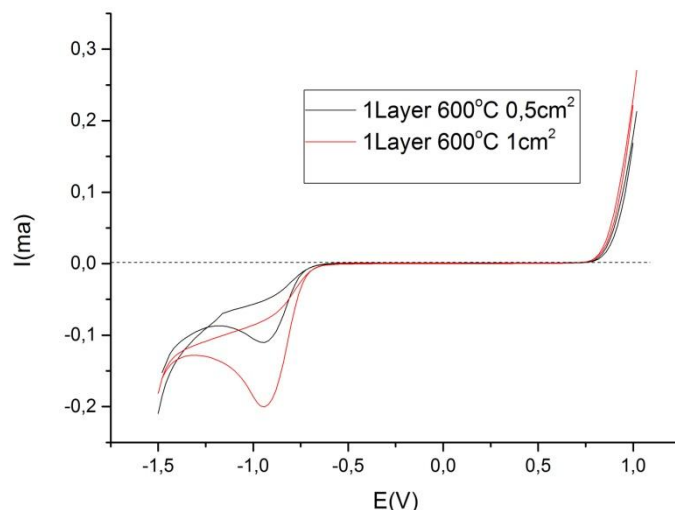


Σχήμα(55) δείγμα μιας επίστρωσης στους 500° C με ασυνέχεια στην επιφάνειά του σε διάλυμα NaOH 0.25M /CH₃OH 0.5M και ταχύτητα σάρωσης 20mV/sec

6.4.1.6 Επίδραση της επιφάνειας του καταλύτη

Κατά πόσο σχετίζεται η επιφάνεια του καταλύτη που συμμετέχει στην ηλεκτροκαταλυτική διαδικασία με την μεταβολή του κυκλικού βολταγραφήματος διακρίνεται στο Σχήμα(56) όπου για την πρώτη περίπτωση η επιφάνεια δεν ξεπερνά τα 0.5cm² ενώ για στην δεύτερη το δείγμα έχει επιφάνεια 1cm². Έτσι παρατηρούμε ότι όσο αυξάνουμε την επιφάνεια τόσο αυξάνεται και η υστέρηση που εμφανίζεται σε αρνητικές τάσεις υποδηλώνοντας έτσι μεγαλύτερη ηλεκτροχημική δραστηριότητα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου άρα και μεγαλύτερα ρεύματα.

Αυτό συνέβαινε και κατά την αύξηση των επιστρώσεων η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους του υλικού και εν συνεχεία την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του δείγματος. Το γράφημα έχει ληφθεί σε διάλυμα αιθανόλης-καυστικού νατρίου.

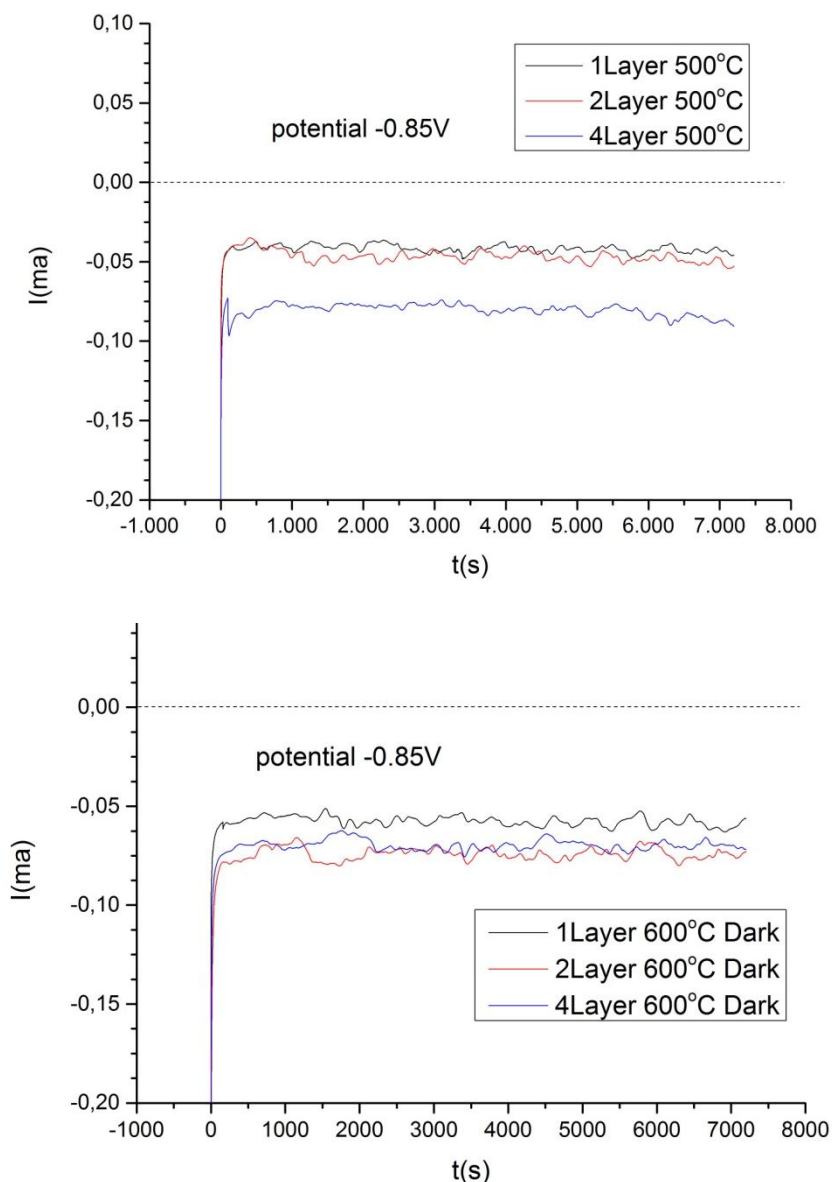


Σχήμα (56) γράφημα μιας επίστρωσης στους 600° C για επιφάνεια καταλύτη 0.5cm² και 1cm² σε διάλυμα NaOH 0.25M /C₂H₅OH 0.5M

6.4.1.7 Εφαρμογή μεθόδου της αμπερομετρίας

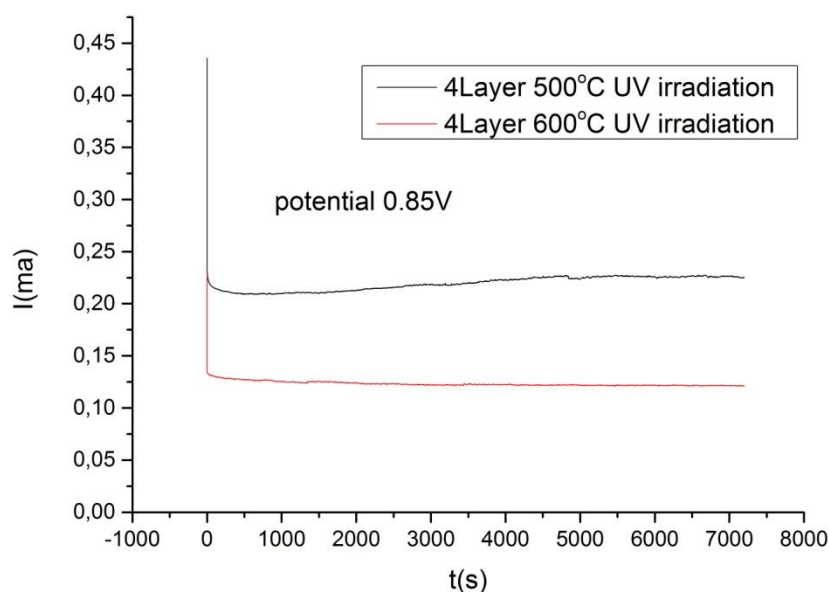
Περαιτέρω έρευνες διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αμπερομετρίας προκειμένου να παρακολουθηθεί το ρεύμα στο σκοτάδι και κάτω από υπεριώδη φωτισμό σε δυναμικό -0.85V και 0.85V αντίστοιχα και για χρόνο 7200 sec. Η κυψελίδα περιείχε υδατικό διάλυμα 0.25 M NaOH / 0.5M CH₃OH. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Σχήμα(57).

Όπως και στις καμπύλες ρεύματος τάσης, υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος επετεύχθησαν στα δείγματα με μεγαλύτερο αριθμό επιστρωμένου υλικού. Σαν απόρροια της φωτοαποικοδόμησης της μεθανόλης θα περιμέναμε την σταδιακή μείωση του ρεύματος στην κυψελίδα καθώς μειώνεται η συγκέντρωσή της στο διάλυμα κάτι που δεν συμβαίνει στις καμπύλες που λήφθηκαν στο σκοτάδι. Κατά την ακτινοβολήση οι καμπύλες ρεύματος χρόνου πραγματοποιήθηκαν υπό τάση 0.85V μόνο για τα δείγματα των τεσσάρων επιστρώσεων[74]. Το δείγμα των 600 °C παρουσιάζει σταδιακή μείωση του φωτοπαραγόμενου ρεύματος που πιθανώς να υποδηλώνει την μείωση της συγκέντρωσης της μεθανόλης στο διάλυμα ή την αύξηση της αντίστασης της κυψελίδας από μη προβλέψιμο παράγοντα.



Σχήμα(57) Καμπύλες ρεύματος-χρόνου υπό σκότος των δειγμάτων μιας, δύο και τεσσάρων επιστρώσεων α) στους 500° C και β) στους 600° C σε διάλυμα 0.25 M NaOH / 0.5M CH₃OH, σταθερή τάση -0.85V

Το ηλεκτρόδιο εργασίας φωτίζεται με υπεριώδες ακτινοβολία και το φωτόρευμα καταγράφεται στο επόμενο διάγραμμα. Το δείγμα των 500° C εκτός από τις μεγαλύτερες τιμές ρεύματος παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα έπειτα από τις ίδιες ώρες φωτοβολήσης παρουσία μεθανόλης.

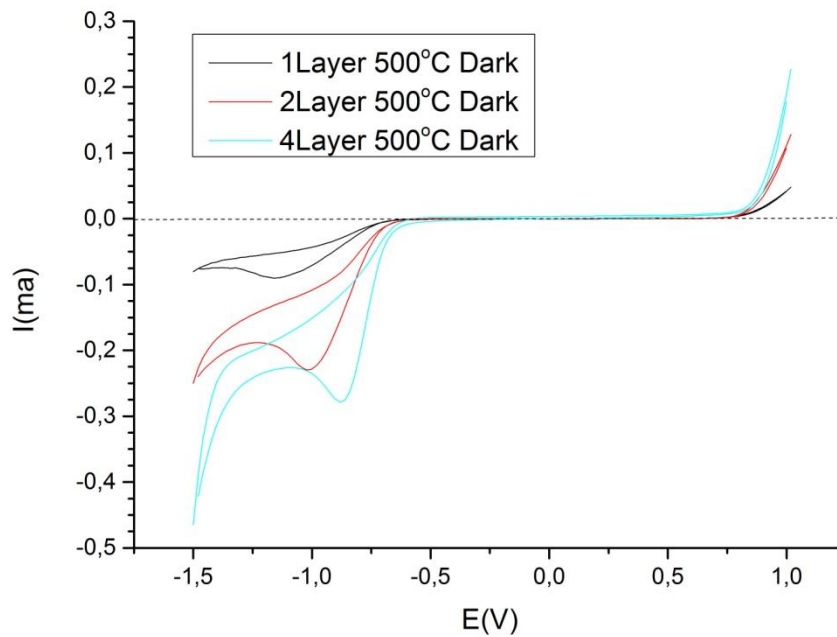


Σχήμα(58) Καμπύλη ρεύματος-χρόνου υπό υπεριώδη ακτινοβολήση των δειγμάτων τεσσάρων επιστρώσεων στους 500° C και 600° C σε διάλυμα 0.25 M NaOH / 0.5M CH₃OH, σταθερή τάση 0.85V και ένταση ισχύος προσπίπτουσας ακτινοβολίας ίση με 0,7 mW/cm²

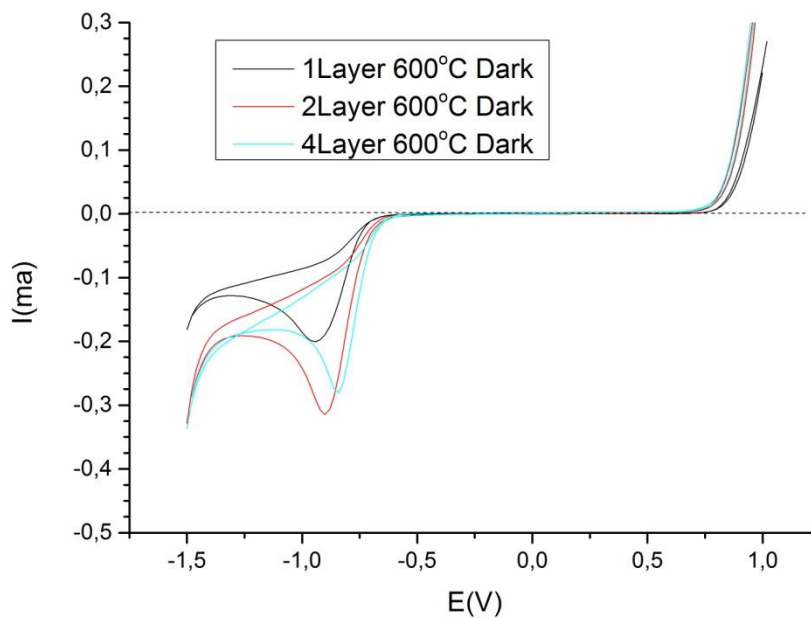
6.4.2 Μετρήσεις παρουσία αιθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον

6.4.2.1 Επίδραση μεταβολής του πάχους των υμενίων

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν πειραματικά αποτελέσματα για μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για κυψελίδα που περιέχει υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου-αιθανόλης σε συγκέντρωση NaOH 0.25M / C₂H₅OH 0.5M . Στο Σχήμα(59)(60) απεικονίζονται τα γραφήματα προκύπτουν από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα τρία δείγματα των 500° C υπό σκότος. Παρατηρούμε πως ο μηχανισμός της καταλυτικής διαδικασίας ακολουθεί το ίδιο μοτίβο όπως και κατά την παρουσία μεθανόλης [70]. Τα δυναμικά δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές σε σχέση με αυτά της μεθανόλης ενώ η μετακίνηση των καμπύλων σε συνάρτηση της μεταβολής του αριθμού των επιστρώσεων είναι πολύ εμφανής. Όσο αυξάνεται το πάχος του υμενίου τόσο η κορυφή που εμφανίζεται σε αρνητικά δυναμικά μετατοπίζεται από τα -1.2V για το δείγμα μιας επίστρωσης, προς χαμηλότερα δυναμικά έως τα -0.8V για το δείγμα τεσσάρων επιστρώσεων, καθώς επίσης αυξάνεται προς αρνητικότερες τιμές και το ρεύμα που ρέει μεταξύ του CE και του WE. Στα δείγματα των 600° C εμφανίζεται και πάλι η ιδιομορφία στις δυο και στις τέσσερις επιστρώσεις όπου το ρεύμα στις δυο εμφανίζει υψηλότερες τιμές αυτού των τεσσάρων ενώ το δυναμικό στις τέσσερις επιστρώσεις διατηρεί ελαφρώς θετικότερες τιμές παρόλο τη μικρότερη ένταση.



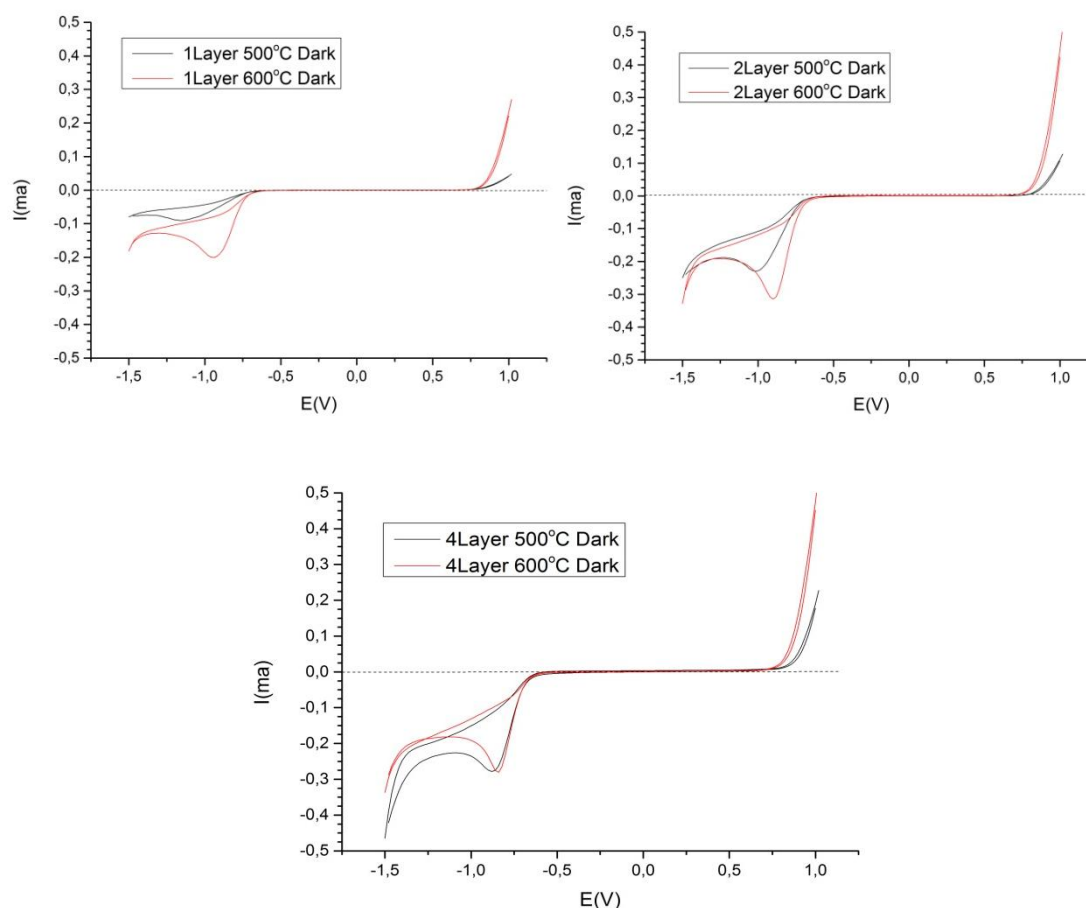
Σχήμα (59) Γράφημα μιας, δυο και τεσσάρων επιστρώσεων στους 500° C υπό σκότος σε διάλυμα NaOH 0.25M /C₂H₅OH 0.5M με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και με εύρος τάσης να ακολουθεί τη εξής σειρά -1,5V→1V→-1,5V



Σχήμα (60) Γράφημα μιας, δυο και τεσσάρων επιστρώσεων στους 600° C υπό σκότος σε διάλυμα NaOH 0.25M /C₂H₅OH 0.5M με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και με εύρος τάσης να ακολουθεί τη εξής σειρά -1,5V→1V→-1,5V

6.4.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης

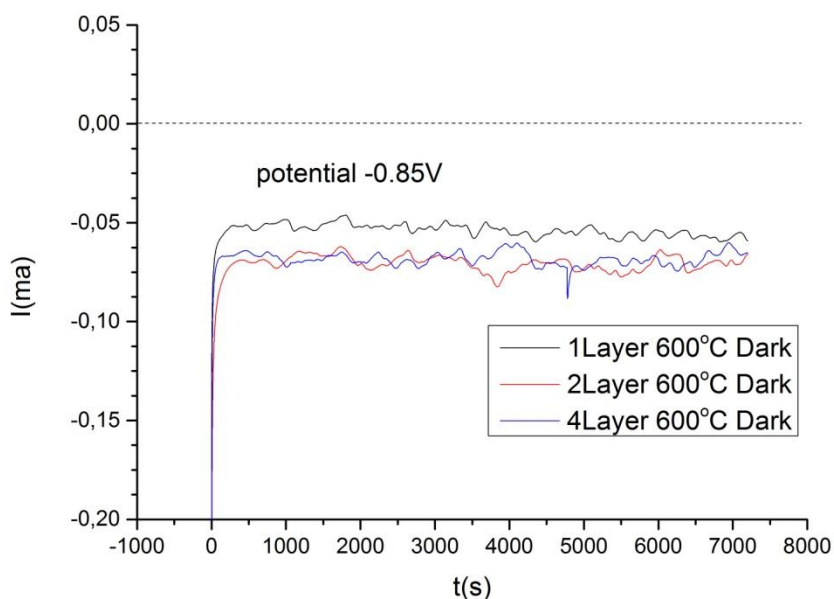
Στην συνέχεια γίνεται σύγκριση των καμπύλων σκότους παρουσία αιθανόλης για τα δείγματα με όμοιο αριθμό επιστρωμένου υλικού προκειμένου να γίνει αντιληπτό κατά πόσο επηρεάζει η θερμοκρασία ανόπτησης κατά το κατασκευαστικό στάδιο τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα [68]. Τα δείγματα των 600°C έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό την μετακίνηση του Voc σε μικρότερα δυναμικά την ανάπτυξη μεγαλύτερων ανάστροφων ρευμάτων καθώς και την ταχύτερη ανάπτυξη ρευμάτων στο οριακό σημείο δυναμικού.



Σχήμα(61) συγκρίσεις καμπύλων σκότους για τα δείγματα 500 °C και 600 °C σε υδατικό διάλυμα 0,5 M C₂H₅OH / 0,25 M NaOH με ηλεκτρόδιο εργασίας νανοκρυσταλλικού φιλμ TiO₂ α)μιας επίστρωσης β)δυο επιστρώσεων και γ)τεσσάρων επιστρώσεων, υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 25°C. Ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec και εύρος τάσης με την ακόλουθη χρονική σειρά -1,5V→1V→-1,5V.

6.4.2.3 Εφαρμογή μεθόδου της αμπερομετρίας

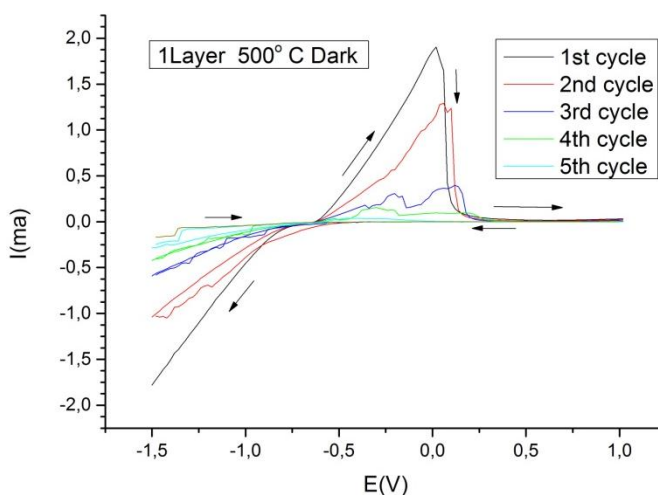
Μετρήσεις ρεύματος-χρόνου λήφθηκαν μόνο για τα δείγματα των 600°C υπό σκότος εφαρμόζοντας τη μέθοδο της αμπερομετρίας για χρόνο 7200 s και υπό τάση -0.85V. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα (62)



Σχήμα(62) Καμπύλες ρεύματος-χρόνου υπό σκότος για τα δείγματα ενός δύο και τεσσάρων επιστρώσεων στους 600°C σε διάλυμα 0.25 M NaOH / 0.5M CH₃OH και υπό σταθερή τάση -0.85V

6.4.3 Μετρήσεις παρουσία μεθανόλης σε όξινο περιβάλλον

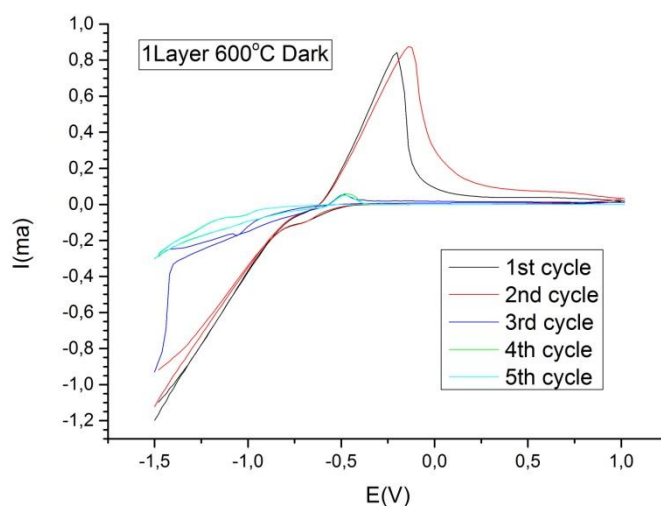
Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε όξινο περιβάλλον παρατηρήθηκε διάβρωση της επιφάνειας της ανόδου με αποτέλεσμα να μην μπορούν τελικά να ληφθούν μετρήσεις από τις οποίες θα μπορούσαν να εξαχθούν συμπεράσματα. Οι πειραματικές μετρήσεις ξεκίνησαν σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέως παρουσία μεθανόλης με αντίστοιχες συγκεντρώσεις 0.5M H₂SO₄ / 0.5M CH₃OH και πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα που κατασκευάστηκαν στους 600 °C ενώ στη συνέχεια ακολούθησαν μετρήσεις σε λιγότερο όξινο περιβάλλον στα δείγματα που κατασκευάστηκαν στους 500 °C με συγκεντρώσεις 0.1M H₂SO₄ / 0.5M CH₃OH. Σε καμία από τις δυο περιπτώσεις δεν διατηρήθηκαν τα δείγματα στη αρχική τους κατάσταση αφού απ' τους πρώτους κύκλους υπήρξε εμφανής η όλο ένα και αυξανόμενη διάβρωση



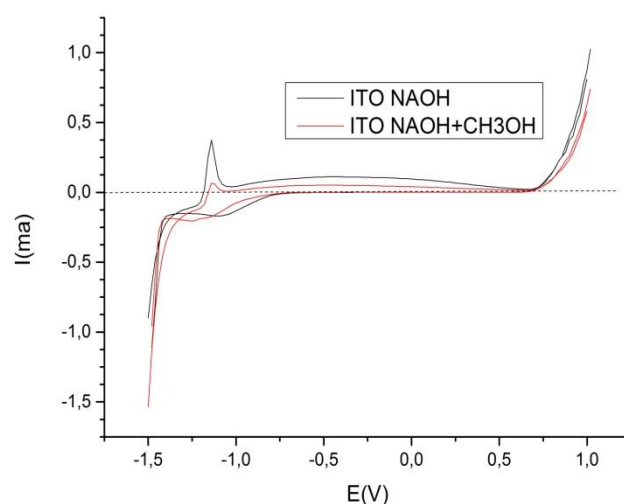
Σχήμα (63) καμπύλη I-V για το δείγμα μιας επιστρώσεως κατασκευασμένο στους 500 ° C, υπό σκότος σε διάλυμα 0.1M H₂SO₄ / 0.5M CH₃OH και με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec.

της επιστρωμένης επιφάνειας. Πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι για κάθε δείγμα απ' τους οποίους διακρίνεται η σταδιακή διάβρωση που υφίστανται αφού η καμπύλες φθίνουν σε κάθε σάρωση μέχρι τον πέμπτο κύκλο όπου το ρεύμα μηδενίζει σχεδόν σε όλο το εύρος τάσεων. Αποτελέσματα παρουσιάζονται μόνο για τα δείγματα μιας επίστρωσης στους 500 και 600 °C.

Είναι χαρακτηριστική η οξειδωτική κορυφή που εμφανίζεται στα -100 mV στο δείγμα μιας επίστρωσης των 500 °C και αντίστοιχα στα -250 mV για το δείγμα των 600 °C αλλά από τον δεύτερο κύκλο και έπειτα δημιουργείται θόρυβος καθώς εντείνεται η καταστρεπτική δράση του θεικού οξέος. Επίσης στο Σχήμα(64) βλέπουμε και πάλι πως το αλληλεπιδρά το διάλυμα θεικού οξέως με το υπόστρωμα ITO καθώς η αγώγιμη επιφάνειά του διαβρώνεται.[72]



Σχήμα (64) καμπύλη I-V για το δείγμα μιας επίστρωσης κατασκευασμένο στους 600 °C, υπό σκότος σε διάλυμα 0.5M H₂SO₄ / 0.5M CH₃OH και με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec .



Σχήμα(65) Καμπύλη I-V για το υπόστρωμα ITO, υπό σκότος σε διάλυμα 0.5M H₂SO₄ / 0.5M CH₃OH και με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec.

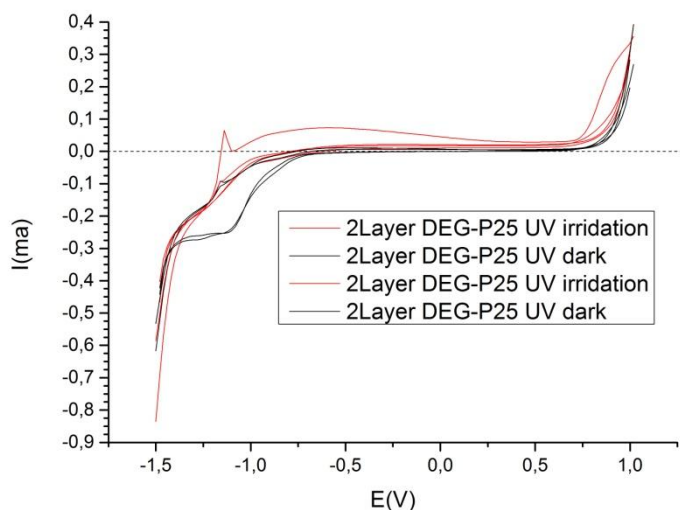
6.4.3 Μετρήσεις σε δείγματα κατασκευασμένα με εμπορική τιτάνια Degussa-P25

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα που κατασκευάστηκαν από σκόνη τιτανίας με την εμπορική ονομασία Degussa-P25 δεν κατάφεραν να δώσουν σαφή και έμπιστα αποτελέσματα καθώς η επικάλυψη του υποστρώματος με το αιώρημα που κατασκευάστηκε δεν ήταν απαλόλυτα ομοιόμορφη όπως φαίνεται στο Σχήμα(66). Το σφάλμα αποδίδεται στο κατασκευαστικό στάδιο μιας και κανένα από τα δείγματα ενός δυο και τεσσάρων επιστρώσεων δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στην καμπύλη I-V του σχήματος (67) πραγματοποιούνται τέσσερις κύκλοι για δείγμα δυο επιστρώσεων, απ' τους οποίους ο πρώτος και ο τρίτος έχουν ληφθεί υπό ακτινοβολία του δείγματος ενώ ο δεύτερος και ο τέταρτος απουσία φωτός. Είναι εμφανής η επίδραση του υποστρώματος κατά



Σχήμα (66) Επιφάνεια δείγματος τεσσάρων επιστρώσεων

τον πρώτο κύκλο καθώς εμφανίζεται η χαρακτηριστική του κορυφή σε τάση $-1.2V$. Διακρίνεται παραγωγή φωτορεύματος αλλά στον πρώτο κύκλο η τιμή του εμφανώς επηρεάζεται από το αγώγιμο υπόστρωμα ενώ στον τρίτο δημιουργείται ένα πλατό σε μικρά θετικά ρεύματα το οποίο υποδηλώνει ομαλή λειτουργία αλλά χωρίς μας επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων. Οι δυο καμπύλες σκότους θυμίζουν αρκετά αυτές των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel καθώς το ρεύμα στην επιφάνεια του δείγματος παραμένει σταθερά μηδενικό από τα -0.6 έως τα $0.75V$



Σχήμα(67) Καμπύλες I-V για δείγμα δυο επιστρώσεων σε διάλυμα NaOH 0.25M /CH₃OH 0.5M με ταχύτητα σάρωσης 20 mV/sec. 1^{ος} κ 3^{ος} κύκλος υπό UVA ακτινοβολία έντασης 0.7 mW/cm² και 2^{ος} και 4^{ος} υπό σκότος.

Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα & προτάσεις για μελλοντική εργασία

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 6 εξάγονται πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται σ' αυτό το κεφάλαιο. Εκτός από τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει, γίνεται μια αναφορά και σε προτάσεις για μελλοντική εργασία και περαιτέρω μελέτη, σαν συνέχεια των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

7.1 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Η αύξηση του φωτορεύματος παρατηρήθηκε πως σχετίζεται με τον αριθμό των επιστρώσεων άρα και με την μάζα του φωτοκαταλύτη. Τα δείγματα μιας και δυο επιστρώσεων TiO_2 εμφάνισαν πολύ μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα συγκριτικά με αυτά των τεσσάρων και για τους 500 και για τους 600° C. Οι παράγοντες που φαίνεται να ευθύνονται για την μεταβολή αυτή είναι η μεγαλύτερη απορρόφηση των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη καθώς και αύξηση του πορώδους του υλικού και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού των καταλυτικών ενεργών κέντρων στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια του TiO_2 . Άρα συνοψίζουμε πως η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τουλάχιστον μέχρι τις τέσσερις επιστρώσεις που μελετήθηκαν. Υπερβολική αύξηση του πάχους θα μπορούσε να σημαίνει και μείωση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης λόγω αυξημένης πιθανότητας επανασύνδεσης οπών-ηλεκτρονίων.
- Αν και το δείγμα τεσσάρων επιστρώσεων στους 500°C εμφάνισε σημαντικά μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα σε σχέση με αυτό των 600°C, δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για το ποια θερμοκρασία είναι η πιο αποτελεσματική για την κατασκευή της φωτοανόδου μιας και θα πρέπει να επαναληφθεί με αρκετές σειρές δειγμάτων ώστε να επαληθευτεί το αποτέλεσμα και να αποκλειστούν τυχαίες μεταβολές από μη προβλέψιμους παράγοντες κατά το κατασκευαστικό στάδιο.
- Οι φωτοαποικοδομούμενες ουσίες σε μια φωτοηλεκτροκαταλυτική διεργασία, δρουν ως «θυσιαστήριες» ενώσεις για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.
- Κατά την ακτινοβολήση τα ενεργά καταλυτικά κέντρα γίνονται διαθέσιμα νωρίτερα για οξείδωση με αποτέλεσμα την επιτάχυνση των καταλυτικών διεργασιών.

- Σε περιβάλλον σκότους, το ρεύμα που διέρχεται από τη διεπιφάνεια TiO_2 /ηλεκτρολύτη, είναι πρακτικά μηδέν. Κατά την ακτινοβολήση, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτονίων, παράγονται ηλεκτρόνια και οπές, ο διαχωρισμός των οποίων επιτυγχάνεται, χάρις στη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, αλλά και στην αύξηση της αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ιόντων στο διάλυμα
- Η προσθήκη των αλκοολών οδηγεί σε αρκετά μεγαλύτερους ρυθμούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ιόντα υδροξυλίου παγιδεύουν τις οπές και δίνουν δραστικές ρίζες υδροξυλίου με ισχυρή οξειδωτική δράση
- Χαρακτηριστική είναι η μετατόπιση της τάσης ανοιχτοκυκλώματος $V(oc)$ σε αρνητικότερα δυναμικά κατά την ακτινοβολήση των δειγμάτων.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός μιας φωτοκυψέλης καυσίμου. Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση μιας τέτοιας κυψελίδας μπορεί να είναι πάρα πολλοί και εξαρτάτε πάντα και από το είδος της εφαρμογής. Το είδος του καυσίμου εκτός από αλκοόλη μπορεί να είναι και ορισμένα προϊόντα βιομάζας ή/και απόβλητα βιομηχανιών πετυχαίνοντας με τον τρόπο αυτό τη διάσπαση των ανεπιθύμητων οργανικών ρυπαντών που ενδεχομένως να μολύνουν υδάτινους πόρους. Ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου θα μπορούσε να συμβεί αν η κάθοδος βρισκόταν υπό την απουσία οξυγόνου ώστε να ανάγει τα ιόντα υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο. Το είδος του ηλεκτρολύτη, το είδος της ανόδου και της καθόδου, η θερμοκρασία, το pH αποτελούν μερικούς από του παράγοντες που θα μπορούσαν να μελετηθούν εκτενέστερα για το πώς μεταβάλλουν την λειτουργία μιας τέτοιας κυψελίδας. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθώς και η πρόσμιξη της ανόδου με μέταλλα και ημιαγωγούς ή και με συνδυασμό οξειδίων με σκοπό την απορρόφηση μεγαλύτερου φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και του μέρος του ορατού φάσματος είναι ένα πεδίο που είδη έχουν γίνει πολλές προσπάθειες αλλά η βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων της ανόδου παραμένει ακόμη πρόκληση για πολλές ερευνητικές ομάδες. Επίσης σημαντική είναι η διερεύνηση μιας αποτελεσματικότερης και φτηνότερης καθόδου σε σχέση με το λευκόχρυσο όπως πχ Pt/C σε Carbon Cloth το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί με πολύ θετικά αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Solar Energy*, 78 (2005) 603-615
- [2] J. R. Bolton, Photochemical Storage of solar energy, *Solar Energy*, 20 (1978) 181- 183
- [3] S. N. Paleocrassas, Review Article: Photocatalytic Hydrogen Production: A Solar Energy Conversion Alternative, *Solar Energy*, 16 (1974) 45-51
- [4] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38
- [5] A. A. Lazou, A. D. Papatsoris, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62 (2000) 411.
- [6] R. W. Gurney, N. F. Mott, *Proc. R. Soc. Lond. A* 164 (1938) 151.
- [7] W. West, *Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 35.
- [8] J. Moser, *Monatsh. Chem.* 8 (1887) 373.
- [9] H. Rigollot, *C. R. Acad. Sci. Paris* 116 (1893) 878.
- [10] S. Namba, Y. Hishiki, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 774.
- [11] K. Hauffe, H. J. Danzmann, H. Pusch, J. Range, H. Volz, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 993.
- [12] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [13] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1216.
- [14] S. K. Deb, S. Chen, H. Witzke, *US Patents* 4117510, 4080488, 4118246 και 4118247 (1978).
- [15] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications* (BKC, Tokyo, 1999).
- [16] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO₂, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 280-283
- [17] Dimitris I. Kondarides, "Photocatalysis", Prepared for the "Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)", UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]
- [17] Z. Wang, U. Helmersson and P.-O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 50-54
- [18] S. Wang, F. Shiraishi and K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 87 (2002) 261-271
- [19] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud, Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 181 (2006) 203-214

- [20] S. Kim and W. Choi, Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n$ + ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 suspension: the role of OH radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2019-2025
- [21] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone, TiO_2 -assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO_2 dispersions under visible light irradiation, *App. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 147- 156
- [22] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96
- [23] D. Robert, B. Dongui and J.-V. Weber, Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO_2 aqueous suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 156 (2003) 195-200
- [24] Y. Luo and D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163 (1996)1-11
- [25] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 1522-1529
- [26] J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (1990)990-996
- [27] Y. Z. Yang, C.-H.-Chang and H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/ TiO_2 catalysts (M=Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B:Environ.*, 67 (2006)
- [28] A. Galinska and J. Walendziewski, Photocatalytic Water Splitting over Pt TiO_2 in the presence of sacrificial reagents, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1143-1147
- [29] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura and M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au- TiO_2 and Pt- TiO_2 , *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89 (1995) 177-189
- [30] A. A. Nada, H. A. Hamed, M. H. Barakat, N. R. Mohamed and T. N. Veziroglu, Enhancement of photocatalytic hydrogen production rate using photosensitized $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-MV}_2^+$, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3264-3269
- [31] S. Somasundaram, C. R. N. Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi and K. Rajeshwar, Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu 2O film and sacrificial melectron donors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4661-4669
- [32] Panagiotis Lianos Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell . The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 575–590
- [33] Dimitris I. Kondarides, "Photocatalysis", Prepared for the "Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)", UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]

- [34] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi IRIE and Akira Fujishima : TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects
- [35] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 726.
- [36] K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto: *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4785
- [37] R. Wang, K. Hashimoto A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Nature* 388 (1997) 431.
- [38] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: *Adv. Mater.* 10 (1998) 135.
- [39] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1028.
- [40] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Chem. Mater.* 12 (2000) 3.
- [41] R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishim, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1984.
- [42] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications* (BKC, Tokyo, 1999).
- [43] A. A. Yawalkar, D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar and A. A. C. M. Beenackers, : Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol, *J. Chemical Techn. Biotechn.*, 76 (2001) 363-371
- [44] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers: Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup, *Water Research*, 37 (2003) 1223-1230
- [45] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez and S. Esplugas, : Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B: Environmental*, 47 (2004) 219-256
- [46] M. Styliidi, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environmental*, 40 (2003) 271-286
- [47] D. Chatterjee and A. Mahata, Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light, *Appl. Catal. B: Environmental*, 33 (2001) 119-125
- [48] S. K. Kansal, M. Singh and D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazardous Materials*, 141 (2007) 581-590
- [49] M. H. Perez, G. Penuela, M. I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, W. Gernjak and S. Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 64 (2006) 272-281
- [50] M. Qamar, M. Muneer and D. Bahnemann, Heterogenous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, tridopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Environmental Management*, 80 (2006) 99-106

- [51] D. Robert and S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *The Science of the Total Environment*, 291 (2002) 85-97
- [52] Ηλεκτροχημεία, Ι. Α. Μουμτζής- Δ. Π. Σαζού, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/κη 1997
- [53] Αρχές και Μέθοδοι Ηλεκτροδιακών Δράσεων, Γεώργιος Ι. Κοκκινίδης, Εκδόσεις Γιαχούλη, Θεσ/κη 1992
- [54] Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση, Ν. Κατσάνος, 2η Έκδοση, Πάτρα 1981
- [55] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, N.Y., 1980
- [56] Ηλεκτροχημεία, Ι. Α. Μουμτζής- Δ. Π. Σαζού, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/κη 1997
- [57] Autolab Application Note EC08. Basic overview of the working principle of a potentiostat/ galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup
- [58] Cyclic Voltammetry Denis Andrienko January 22, 2008
- [59] Spencer E. Hochstetler and R. Mark Wightman Detection of Secretion with Electrochemical Methods
- [60] Philips black light technical char
- [61] Αντωνιάδου Μαρία, Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές 2012\
- [62] K. M. Reddy, S. V. Manorama and A. R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 239-245
- [63] Hirohito Ueno, Junichi Nemoto, Keita Ohnuki, Mizuki Horikawa, Mikio Hoshino, Masao Kaneko J Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode *Appl Electrochem* (2009) 39:1897–1905
- [64] Ανδρέας Σεφερλής, Στυλιανός Νεοφυτίδης, Φωτοηλεκτροχημική Αναμόρφωση αλκοολών για παραγωγή υδρογόνου
- [65] Panagiotis Lianos Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 575–590
- [66] C. Dechakiatkrai¹, J. Chen, C. Lynam, S. Phanichphant and G. G. Wallace Photocatalytic Degradation of Methanol using Titanium Dioxide/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Chiang Mai 50200, Thailand
- [67] R. Fretwell P. Douglas An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film — preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143 (2001) 229–240
- [68] J Buha Solar absorption and microstructure of C-doped and H- co-doped TiO₂ thin films *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 385305 (15pp)
- [69] Kai Ren and Yong X. Gan *Advances in Photoelectrochemical Fuel Cell Research*

- [70] Dao-Jun Guoa,b, Xin-Ping Qiu,a*, Li-Quan Chena, Wen-Tao Zhua Multi-walled carbon nanotubes modified by sulfated TiO₂ – A promising support for Pt catalyst in a direct ethanol fuel cell 47(2009)1680–1685
- [71] Deanna C. Hurum, Alexander G. Agrios, Kimberly A. Gray, Tijana Rajh and Marion C. Thurnauer Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using
EPR *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4545-4549
- [72] C. Cristescu, A. Andronie, S. Iordache, S. N. Stamatina, L. M. Constantinescu, G. A. Rimbub, M. Lordocb, R. Vasilescu-Mireab, I. Iordache, I. Stamatina – TiO₂ nanostructures for fuel cell and sensor Applications *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 10, No. 11, November 2008, p. 2985 – 2987
- [73] Y.Q. Wang, Z.D. Wei, B. Gao, X.Q. Qi, L. Lia, Q. Zhang, M.R. Xia The electrochemical oxidation of methanol on a Pt/TNTs/Ti electrode enhanced by illumination *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1132–1135
- [74] Myung Soon Lee, Ik Chan Cheon, and Yeong Il Kim Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline TiO₂ Film Electrodes *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003, Vol. 24, No. 8 1155
- [75] Vaclav Štengl, Snejana Bakardjieva, Nataliya Murafa Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 217–226
- [76] Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων ΔΡ ΘΡΑΣΥΒΟΥΛΟΥ ΜΑΝΙΟΥ
- [77] C. Hea, X.Z. Lia, N. Grahama, Y. Wang Preparation of TiO₂/ITO and TiO₂/Ti Photoelectrodes by Magnetron Sputtering for Photocatalytic Application Pre-Published Version
- [78] Varghese O.K., Grimes C.A., Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using Titania nanotube array photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 374