

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και υδρογόνου  
από τη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών  
ενώσεων σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα.



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΕΥΑΓΓΕΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ  
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012



## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και υδρογόνου από τη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα.



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΤΣΑΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Κατσαράκη Νικόλαο για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη του σε όποιο πρόβλημα μου παρουσιάστηκε.

Αρωγοί μου στην υλοποίηση της εργασίας ήταν και οι συμφοιτητές μου Κυριακή-Άννα Αλεξίου, Βεϊσάκης Γιώργος και Κυριαζής Χρήστος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξη που είχα όλα αυτά τα χρόνια.

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΓΕΝΙΚΑ.....	9
ΓΙΑΤΙ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ;.....	10
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> : ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ.....	13
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
<a href="#">1.1</a> ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....	14
<a href="#">1.2</a> ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	14
<a href="#">1.3</a> ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	14
<a href="#">1.4</a> ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	15
<a href="#">1.5</a> ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	17
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
<a href="#">2.1</a> ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	17
<a href="#">2.1.1</a> ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	17
<a href="#">2.1.2</a> ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ.....	19
<a href="#">2.2</a> ΒΙΟΜΑΖΑ.....	20
<a href="#">2.2.1</a> ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	20
<a href="#">2.2.2</a> ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	21
<a href="#">2.3</a> ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	21
<a href="#">2.3.1</a> ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ.....	21
<a href="#">2.3.2</a> ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ.....	22
<a href="#">2.3.3</a> ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ.....	25
<a href="#">2.4</a> ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ.....	25
<a href="#">2.5</a> ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	27
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	27
<a href="#">3.1</a> ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΜΟΡΦΗ.....	27
<a href="#">3.2</a> ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΗ.....	28

<a href="#">3.3</a> ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΜΟΡΦΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΤΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ .....	30
<a href="#">3.4</a> ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	33
<a href="#">4.1</a> ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ.....	33
<a href="#">4.2</a> ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	34
<a href="#">4.3</a> ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	36
<a href="#">4.4</a> ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	37
<a href="#">4.5</a> ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ TiO <sub>2</sub> .....	37
<a href="#">4.6</a> ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΣΚΟΝΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(TiO <sub>2</sub> ), P-25 Degussa .....	40
<a href="#">4.7</a> ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ TiO <sub>2</sub> ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	40
<a href="#">4.8</a> ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ .....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> .....	44
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	44
<a href="#">5.1</a> ΟΡΙΣΜΟΙ .....	44
<a href="#">5.1.1</a> ΦΩΤΟ-ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	46
<a href="#">5.2</a> ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEC.....	48
<a href="#">5.3</a> ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣPEC .....	50
<a href="#">5.3.1</a> ΦΩΤΟΑΝΟΔΟΣ .....	50
<a href="#">5.3.2</a> ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΑΝΟΔΟ.....	51
<a href="#">5.3.3</a> ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.....	51
<a href="#">5.3.4</a> ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ .....	52
<a href="#">5.3.5</a> ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	53
<a href="#">5.3.6</a> ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	55
<a href="#">5.3.7</a> Ο ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	56
<a href="#">5.3.8</a> ΚΑΘΟΔΟΣ .....	57

<a href="#">5.3.9</a> ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ .....	58
<a href="#">5.4</a> ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEC.....	61
<a href="#">5.5</a> ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ.....	62
<a href="#">5.5.1</a> ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	62
<a href="#">5.6</a> Η ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PEC ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ .....	63
<a href="#">5.6.1</a> ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ PEC.....	63
<a href="#">5.7</a> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	68

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην συγκεκριμένη εργασία γίνεται αναφορά στη σημασία του υδρογόνου, την παραγωγή και τη χρήση του. Αρχικά γίνεται μία εισαγωγή στον κόσμο του υδρογόνου με στόχο να γνωρίσουμε τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές του. Εν συνεχεία μελετάμε τους τρόπους παραγωγής και αποθήκευσης του υδρογόνου.

Τέλος, γίνεται μία εκτενής αναφορά για τον τρόπο, με τον οποίο θα φτάσουμε στον τελικό μας στόχο ο οποίος είναι η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και υδρογόνου μέσω φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.





## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### ΓΕΝΙΚΑ

Η μελλοντική εξάντληση των ορυκτών καυσίμων μοιάζει αναπόφευκτη και σε συνδυασμό με την έκλυση ρύπων κατά τη χρήση τους για παραγωγή ενέργειας καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για ένα φορέα ενέργειας που θα είναι ευρέως διαθέσιμος, ενώ παράλληλα δεν θα ρυπαίνει. Τέτοιους φορείς ενέργειας θα μπορούσαν να αποτελέσουν ο ηλεκτρισμός, τα βιοκαύσιμα όπως η αιθανόλη ή το υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στη φύση, είναι υψηλής δραστηριότητας και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μορφών καύσης. Εάν δεν έχει παραχθεί από το νερό τότε μπορεί να καεί χωρίς εκπομπές ρύπων. Σήμερα όμως το υδρογόνο δεν αποτελεί επίλεκτο ενεργειακό φορέα γιατί παρουσιάζει και μειονεκτήματα. Πρέπει να παραχθεί κάνοντας χρήση μίας άλλης μορφής ενέργειας, είναι δύσκολο να αποθηκευθεί σε μορφή με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και γενικά θεωρείται επικίνδυνο.

Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για την διαδικασία και εκλύονται συνεπώς αέρια του "θερμοκηπίου". Το πρόβλημα της ρύπανσης υφίσταται και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, διότι η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Όταν όμως η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) τότε κατά την παραγωγή του υδρογόνου δεν εκλύονται ρύποι.

Μέχρι σήμερα το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση ενώ οι ενεργειακές χρήσεις του υδρογόνου αποτελούν ελάχιστο ποσοστό. Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διυλιστήρια το 37%. Τέλος, σημαντικές καταναλώσεις έχει και η βιομηχανία τροφίμων.

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο σε πλήθος τεχνολογιών καύσης όπως καταλυτικούς καυστήρες, λέβητες αερίου, αεροστρόβιλους και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η καύση του υδρογόνου παράγει νερό αλλά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών καύσης παράγονται και οξειδία αζώτου. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία σχετικά πρόσφατη τεχνολογία κατά την οποία μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης επιτυγχάνεται παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με μόνο υποπροϊόν το νερό. Η λειτουργία της είναι αντίστροφη από αυτή μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας και προσομοιάζει τη λειτουργία μιας μπαταρίας, με την διαφορά ότι δεν έχει το περιορισμό της εξάντλησης του καυσίμου μια και το καύσιμο και το οξειδωτικό εισάγονται συνεχώς στην άνοδο και την κάθοδο και τα προϊόντα απομακρύνονται.

Η ευρωπαϊκή βιομηχανία έχει επιδοθεί σε ένα αγώνα δρόμου για να πλησιάσει της ΗΠΑ και την Ιαπωνία στις τεχνολογίες για παραγωγή-χρήση υδρογόνου. Ορισμένες χώρες πλούσιες σε δυναμικό ΑΠΕ όπως η Νορβηγία και η Ισλανδία έχουν ξεκινήσει σημαντικά εθνικά προγράμματα για την παραγωγή, χρήση και εξαγωγή υδρογόνου σε άλλες χώρες.

Σε αυτό το ανταγωνιστικό περιβάλλον είναι πολύ εύκολο η Ελλάδα να μείνει και πάλι ουραγός με αποτέλεσμα να είναι μόνο αποδέκτης τεχνολογιών που θα παράγονται στο εξωτερικό. Ωστόσο τμήματα του εξοπλισμού για την παραγωγή και χρήση του υδρογόνου θα μπορούσαν να κατασκευαστούν στην Ελλάδα. Τέλος, εκτιμάται ότι η Ελλάδα θα μπορούσε να παίξει έναν σημαντικό ρόλο ως προμηθευτής του καυσίμου αυτού διότι είναι προικισμένη με πλούσιο δυναμικό στις ΑΠΕ.

## **ΓΙΑΤΙ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ;**

Το υδρογόνο που παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας είναι σύμφωνα με τους περιβαλλοντολόγους το ιδανικό καύσιμο αφού δεν υπάρχει περιβαλλοντικό κόστος για την παραγωγή και χρήση του υδρογόνου όταν χρησιμοποιείται αιολική ή ηλιακή ενέργεια. Η μόνη έκλυση ρύπων υπάρχει κατά την κατασκευή, μεταφορά και εγκατάσταση των τεχνολογιών μετατροπής της αιολικής ή ηλιακής ενέργειας και ίσως της ενέργειας για τη μεταφορά του υδρογόνου. Επίσης το υδρογόνο δεν βλάπτει το περιβάλλον ούτε επηρεάζει το στρώμα του όζοντος, ενώ τα προϊόντα της καύσης του δεν περιέχουν σωματίδια ή CO<sub>2</sub>.

Η παραγωγή, η μεταφορά και η χρήση ενέργειας ευθύνονται για το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Έχουν γίνει προσπάθειες στο παρελθόν να αποτιμηθεί η αξία αυτής της ρύπανσης, κυρίως με κόστη που πληρώνονται έμμεσα, όπως έξοδα νοσηλείας, ασφάλισης. Το κόστος του CO<sub>2</sub> στην κλιματική μεταβολή εκτιμάται σε 25 δις \$ ανά έτος και το περιβαλλοντικό κόστος από άντληση, μεταφορά και διαρροή πετρελαίου σε 9 δις \$ ανά έτος. Άμεσα κόστη νοσοκομειακής περίθαλψης στις ΗΠΑ, άμεσα σχετιζόμενης με τη ρύπανση του περιβάλλοντος, ανέρχονται σε 20 με 50 δις \$ ανά έτος. Τέλος, το εξωτερικό κόστος της ενέργειας πρέπει παγκόσμια να ανέρχεται σε εκατοντάδες δις \$ ανά έτος, πράγμα το οποίο αποκτά και πολιτική σημασία.

Η παραγωγή και χρήση υδρογόνου από ΑΠΕ, σε μια ανανεώσιμη οικονομία υδρογόνου, θα οδηγούσε σε σημαντική μείωση αυτού του κόστους. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για αναπτυσσόμενες οικονομίες, όπως αυτή της Κίνας ή της Ινδίας, όπου εάν φτάσουν κάποια στιγμή το βιοτικό επίπεδο και την κατά κεφαλήν

παραγωγή CO<sub>2</sub> των προηγμένων κρατών τότε όποια οφέλη από τα μέτρα μείωσης του CO<sub>2</sub> θα ανατραπούν πλήρως.

Πρακτικά, οι μοναδικοί ενεργειακοί φορείς που μπορούν συνεργαζόμενοι να ικανοποιήσουν όλες τις ανάγκες των καταναλωτών ενέργειας χωρίς η χρήση τους να εμπλέκει καύση άνθρακα, είναι ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο. Όσον αφορά τους τομείς στους οποίους θα κυριαρχήσει ο καθένας ξεχωριστά, ο ηλεκτρισμός θα διατηρήσει τα πεδία στα οποία ήδη εφαρμόζεται, δηλαδή φωτισμό, πληροφορική και τηλεπικοινωνίες, ενώ το υδρογόνο θα χρησιμοποιηθεί σε τομείς εφαρμογών των υγρών καυσίμων. Σε πολλές περιπτώσεις όμως, η επιλογή του καταλληλότερου ενεργειακού φορέα θα γίνεται με βάση ειδικές συνθήκες που επικρατούν στην κάθε περιοχή.

## ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε το 1766 από τον H.Cavendish και χαρακτηρίστηκε σαν **εύφλεκτος αέρας**. Βρετανοί επιστήμονες ήταν οι πρώτοι που επέδειξαν την ηλεκτρόλυση. Το 1920 και το 1930 υπήρχε σημαντικό ενδιαφέρον στην Αγγλία και την Γερμανία για τη χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο. Το 1923 ο Σκοτσέζος J.B.S. Haldane αναφέρει σε δημοσίευσή του ότι το υδρογόνο είναι το καύσιμο του μέλλοντος, το οποίο θα παράγεται από ανεμόμυλους που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θα διασπούν το νερό ηλεκτρολυτικά σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το υδρογόνο θα αποθηκεύεται σε δεξαμενές με περίβλημα κενού και θα χρησιμοποιείται σε **οξειδωτικές κυψελίδες**, την πρόσφατη(τότε) εφεύρεση του Sir William Grove.

Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου ήταν για την ανύψωση αεροστατών. Μέχρι την 6 Μαΐου 1937 είχαν μεταφερθεί με αερόστατα και αεροπλάνα 50.000 άτομα χωρίς καμία θνησιμότητα, την ημέρα αυτή όμως συνέβη το ατύχημα του αεροπλάνου Hidenbourg. Από τότε το υδρογόνο είχε χαρακτηριστεί επικίνδυνο στο μυαλό του κόσμου. Ας σημειωθεί ότι το υδρογόνο δεν εξερράγει αλλά κήκε γρήγορα και το Zeppelin έπεσε αργά στο έδαφος. Όσοι επιβάτες μείνανε μέσα στο όχημα έζησαν, νεκροί ήταν όσοι εγκατέλειψαν το αερόστατο από μεγάλο ύψος. Ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο είναι ότι στα Zeppelin το υδρογόνο χρησιμοποιείται τόσο για ανύψωση όσο και για προώθηση διότι το χρησιμοποιούσαν στους κινητήρες ως καύσιμο. Με αυτό τον τρόπο η άνωση του αερόπλοιου παρέμενε σταθερή παρά τη μείωση της ποσότητας των καυσίμων.

Σημαντική έρευνα(1920-1930) για τη χρήση του υδρογόνου στις μεταφορές έκανε ο Γερμανός μηχανικός Rudolf Erren ο οποίος μετέτρεψε πλήθος κινητήρων για να καίνε υδρογόνο με εφαρμογές σε αυτοκίνητα ή φορτηγά ή τρένα. Μελέτησε

ακόμα και τορπίλες που καίνε υδρογόνο για να μην αφήνουν πίσω τους ίχνος από τα καυσαέρια των συμβατικών κινητήρων τους.

Χάρη στην αφθονία και τη χαμηλή τιμή του πετρελαίου μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο το υδρογόνο περιορίστηκε σε ενεργειακές εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας. Η πρώτη χρήση κυψελίδων καυσίμου με καθαρό υδρογόνο έγινε το 1965 στη NASA. Οι αποστολές Gemini και Apollo χρησιμοποίησαν υγροποιημένο υδρογόνο και οξυγόνο για πρόωση στους πυραύλους αλλά και για παραγωγή ισχύος σε κυψελίδες καυσίμου με ταυτόχρονη παραγωγή του πόσιμου νερού των αστροναυτών. Από την δεκαετία του 70 και μετά, το υδρογόνο χρησιμοποιείται πειραματικά στις μεταφορές από διάφορους κατασκευαστές, είτε σε ΚΕΚ ή σε κυψελίδες καυσίμων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οικονομία του υδρογόνου αποτελεί την πιο ελκυστική λύση όσον αφορά την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών στο άμεσο μέλλον. Μπορούμε να φανταστούμε την οικονομία υδρογόνου σαν ένα συνδεδεμένο δίκτυο:

- από χημικές διεργασίες οι οποίες παράγουν υδρογόνο από φυσικά καύσιμα, τη βιομάζα ή την ηλεκτρόλυση του νερού
- αποθήκευση του παραγόμενου υδρογόνου με φυσικές ή χημικές μεθόδους
- μετατροπή της ενέργειας η οποία φέρεται από το υδρογόνο σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα στο σημείο ζήτησης.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του αιώνα μας μπορούν να καλυφθούν από αυτό ακριβώς το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού και παράγοντας ενέργεια με τη χρήση του υδρογόνου, το οποίο παράγεται με μόνο παραπροϊόν το νερό έχουμε πετύχει έναν κύκλο παραγωγής ενέργειας μεγάλης απόδοσης και ελαχίστων ρύπων.

Παρόλο που η παραπάνω εικόνα φαίνεται ιδιαίτερα ελκυστική, θα πρέπει αρκετά επιστημονικά και τεχνικά θέματα να επιλυθούν. Κάθε τομέας της οικονομίας υδρογόνου, η παραγωγή υδρογόνου, η αποθήκευση και η εκμετάλλευση του έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις. Μόνο όταν ικανοποιητικές λύσεις δοθούν, μπορεί το συνολικό κόστος να γίνει συγκρίσιμο με αυτό των σύγχρονων πηγών ενέργειας με τελικό στόχο την πλήρη αντικατάσταση της υπάρχουσας υποδομής με μια νέα στηριζόμενη στο υδρογόνο.

Επίσης ένας τομέας του οποίου η εξέλιξη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη της οικονομίας υδρογόνου είναι η επιστήμη και η τεχνολογία στην κλίμακα του νανομέτρου. Υλικά προορισμένα για την αποθήκευση υδρογόνου ή για ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου βελτιώνουν την επίδοσή τους ραγδαία όταν αυτά αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Ο λόγος είναι ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στο μεγάλο λόγο της επιφάνειας όγκου των θεμελιωδών λίθων τους.

## 1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Προκειμένου να μελετήσουμε το υδρογόνο ως καύσιμο πρέπει να έχουμε καλή γνώση της φύσης του. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά κάποιες βασικές ιδιότητές του.

Το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου, βρίσκεται σε αέρια φάση, είναι άοσμο, άχρωμο και εύφλεκτο. Όταν αέριο υδρογόνου καίγεται σχηματίζεται νερό.

Ένα άτομο υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο ενώ δύο άτομα ενώνονται ώστε να δώσουν ένα μόριο υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και συμβολίζεται με το H. Επίσης συνδυάζεται χημικά σχεδόν με κάθε στοιχείο και έτσι μπορεί να δώσει περισσότερες ενώσεις. Στις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται το νερό και διάφοροι υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τέλος, λόγω της ελαφρότητάς του το υδρογόνο, δεν αποτελεί περισσότερο από το 1% της συνολικής μάζας της γης.

## 1.2 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως σε ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία προβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του Υπουργείου Οικονομικών των Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια υδρογόνου.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι λεγόμενες κυψέλες καυσίμου (fuel cells) στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση αυτό. Περισσότερα για τις κυψέλες καυσίμου αναφέρονται παρακάτω.

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι εμφανής. Το υδρογόνο απαλλαγμένο εντελώς από άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση των μεταφορικών μας μέσων.

## 1.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο.

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο και περίπου τρεις φορές από αυτό της βενζίνης.
- Κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.
- Για το λόγο ότι κάνει καθαρή καύση δε συμβάλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά την καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και της μαζικής χρήσης.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε απουσία αέρα με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585 °C.
- Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων.
- Μπορεί να παρασκευαστεί με πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και μέρος με αποτέλεσμα να βοηθάει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό ωφελεί φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία εξαρτώνται ενεργειακά από τα ισχυρότερα.

#### **1.4 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

Τα περισσότερα μειονεκτήματα έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση.

- Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσής του. Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.
- Δεύτερο πρόβλημα αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής.
- Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η ποία διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου.
- Επίσης, αν και στο μεγαλύτερο μέρος των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από

ορισμένες συνθήκες είναι εξαιρετικά επικίνδυνο. Για παράδειγμα μπορεί να εκτοπίσει το οξυγόνο ενός χώρου και να δράσει ως ασφυξιογόνο.

- Αυξημένη είναι και η τιμή των κυψελών καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο. Επιπλέον η τεχνολογία τους δεν μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη διότι υπάρχουν τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύσεις.

## 1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η μη ύπαρξη καθαρού αερίου υδρογόνου, θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι πολυάριθμοι. Οι περισσότεροι περιέχουν τη διαδικασία της υδρόλυσης κατά την οποία μόρια νερού διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Οι μέθοδοι παρασκευής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες τις θερμοχημικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές.

Εν συντομία αναφέρουμε μερικές από τις χρήσεις του:

- Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανίου ή μεθανόλης. Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την δημιουργία άλλων προϊόντων, όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κτλ.
- Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή υδρογονανθράκων.
- Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων.
- Με τη μορφή υγρού βρίσκει χρήση στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το υδρογόνο έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία την τελευταία δεκαετία, επειδή αναπτύχθηκαν οι τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας και της ηλιακής ενέργειας για την παραγωγή του, καθώς επίσης και η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Καθένας από τους τομείς της έρευνας αποτελεί ιδιαίτερη επιστημονική περιοχή.

Με τον τρόπο αυτό έπαψε να είναι απλά μία πρώτη ύλη για την παραγωγή της αμμωνίας, αλλά ένα εναλλακτικό καύσιμο πολλά υποσχόμενο του οποίου τις μελλοντικές εφαρμογές δεν μπορούμε ακόμη να τις καθορίσουμε διότι οι σχετικές τεχνολογικές εξελίξεις έχουν ταχύτατους ρυθμούς.

Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου που εφαρμόζονται στη βιομηχανία είναι οι εξής:

- Μετασχηματισμός του φυσικού αερίου με υδρατμό ή οξυγόνο.
- Μετασχηματισμός των κορεσμένων υδρογονανθράκων σε ακόρεστους.
- Ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού.
- Μετατροπή του CO, που προέρχεται από το μετασχηματισμό του φυσικού αερίου με υδρατμούς ή με οξυγόνο, σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>.

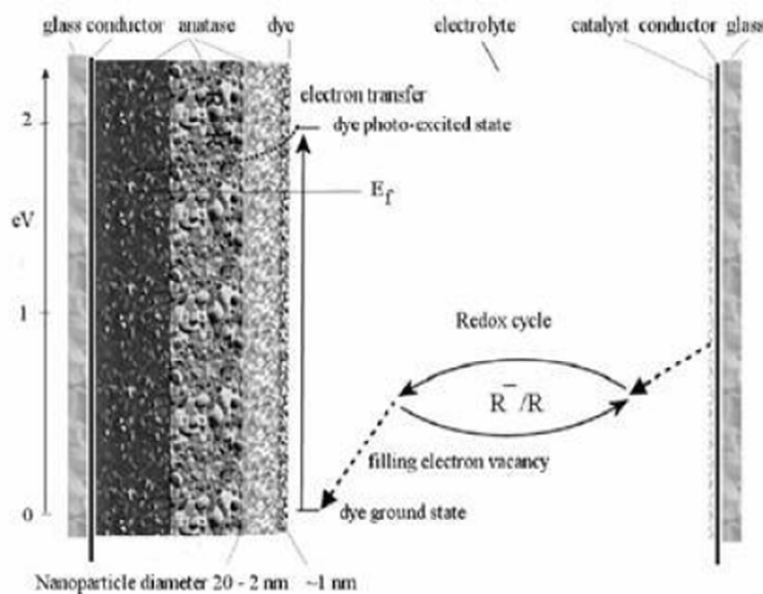
## 2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

### 2.1.1 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Παρόμοια απόδοση παρουσιάζουν συστήματα ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά έτσι ώστε να παράγεται αρκετή τάση για να διαχωριστεί το νερό στα συστατικά του. Η θεωρητική τιμή για ένα τέτοιο σύστημα όσον αφορά την απόδοση του είναι 40%. Ωστόσο πρακτικά η τιμή αυτή πέφτει στο 20% με 25%. Με χρήση υλικών χαμηλού κόστους όπως της άμορφης σιλικόνης η αποδοτικότητα μειώνεται ακόμα περισσότερο στο 5% με 10%, όμως αποτελεί τη χρυσή τομή κόστους-απόδοσης και κάνει τη μέθοδο οικονομικά συμφέρουσα.

Μια σχετικά νέα τεχνολογία στη μετατροπή ηλιακής ενέργειας είναι η χρήση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο  $\text{TiO}_2$  μεγέθους σωματιδίων περίπου 2 με 20 nm σε διάμετρο. Το συγκεκριμένο υλικό επικαλύπτεται με βαφή και έρχεται σε επαφή με υγρό ηλεκτρολύτη. Το σύστημα αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφανή ηλεκτρόδια, συνήθως γυαλί επικαλυμμένο με αγώγιμο στρώμα. Όταν φως προσπίπτει στη βαφή, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας του λεπτού φιλμ  $\text{TiO}_2$  και από αυτό στο ηλεκτρόνιο (άνοδος) το οποίο είναι συνδεδεμένο με εξωτερικό κύκλωμα. Στην ουσία η παραγόμενη τάση είναι αυτή που θα ηλεκτρολύει το νερό. Τα ηλεκτρόνια ολοκληρώνουν το κύκλο τους με το να μεταφερθούν στη κάθοδο και μέσω του ηλεκτρολύτη πίσω στη βαφή.

Παρόλο που το  $\text{TiO}_2$  από μόνο του μπορεί να αποβάλλει ηλεκτρόνια κατά την απορρόφηση φωτονίων η βαφή εξυπηρετεί στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης και στην περιοχή του ορατού φάσματος αυξάνοντας έτσι την απόδοση. Προσμίξεις άνθρακα στο  $\text{TiO}_2$  έχουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο ηλεκτρολύτης επιταχύνει ο καταλύτης που βρίσκεται στην κάθοδο.



Σχήμα 2. 1

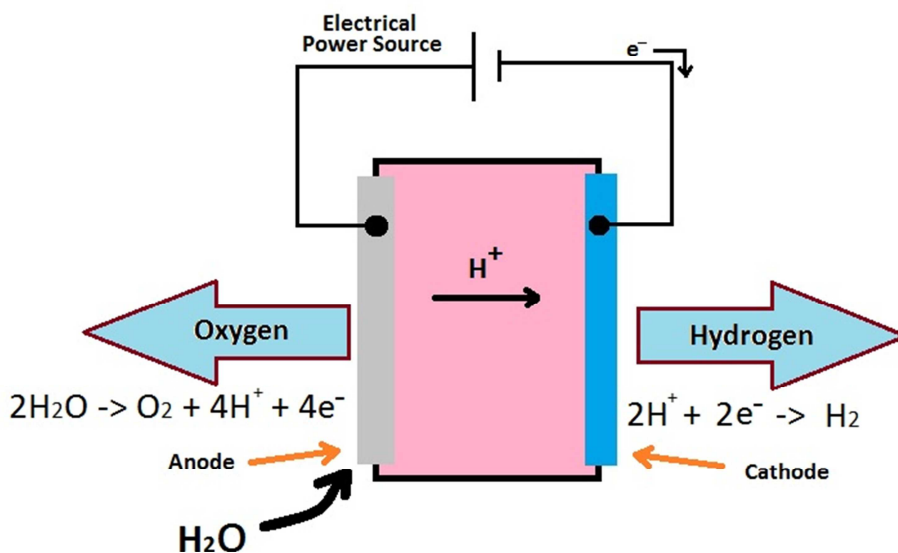
**ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ**

Ένα στοιχείο PEC κατασκευάζεται από φτηνά υλικά. Η απόδοσή του είναι περίπου 10% αλλά μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το κόστος κατασκευής ακόμα

περισσότερο ή διευρύνοντας το φάσμα απορρόφησής του. Επιπλέον, υπερτερεί των φωτοβολταϊκών στοιχείων λόγω της μικρότερης υπέρτασης η οποία εμφανίζεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση του νερού.

### 2.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλή καθαρότητα υδρογόνου που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εν συγκρίσει με την αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.



Σχήμα 2. 2

#### ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Κατά την ηλεκτρόλυση στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να το εκμεταλλευτούμε για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

Θεωρητικά 1.23 Volt εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά χρειαζόμαστε περισσότερη τάση(1.55 Volt με 1.65 Volt). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως ο λόγος του 1.23 Volt προς την τάση όπου χρησιμοποιείται. Με τάση 1.60 Volt έχουμε απόδοση:

$$1.23/1.60=0.77=77\%$$

Η αντίδραση της καθόδου εμπλέκει 4 ηλεκτρόνια και η οξειδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξειδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα ένα μικρό ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατ' αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με την εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας(ηλιακής ή αιολικής).

## **2.2 ΒΙΟΜΑΖΑ**

Η βιομάζα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μπορεί να προέρχεται είτε από διάφορα απόβλητα είτε από διάφορα φυτά. Το θετικό στην άμεση παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα είναι ότι μπορεί να γίνει με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας χωρίς τη χρήση ηλεκτρόλυσης με μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερα αποτελέσματα. Τα μειονεκτήματα είναι οι προσμίξεις που υπάρχουν στην τροφοδοσία και η αδυναμία μεγάλης παραγωγής βιομάζας.

### **2.2.1 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Η παραγωγή υγρού H<sub>2</sub> από την βιομάζα ή το φυσικό αέριο περιλαμβάνει παρόμοια βασικά στάδια στην επεξεργασία. Με τη βιομάζα ή τον άνθρακα, η

τροφοδοσία αρχικά αεριοποιείται στο αέριο σύνθεσης που αποτελείται από  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και σε μερικές περιπτώσεις και από μεθάνιο και μικρές ποσότητες από άλλους υδρογονάνθρακες.

Οι αναλογίες αυτών εξαρτώνται από τον τύπο της βιομάζας, τον τύπο του αεροποιητή, την θερμοκρασία και την πίεση. Το αέριο σύνθεσης βγαίνοντας από τον αεροποιητή ψύχεται και απομακρύνονται τα σωματίδια και άλλες προσμίξεις. Επιπλέον υπάρχει καθαρισμός για τις ενώσεις του θείου που μπορούν να δηλητηριάσουν τους καταλύτες. Έπειτα το αέριο σύνθεσης υποβάλλεται σε μία σειρά από χημικές αντιδράσεις για να οδηγηθεί στο επιθυμητό τελικό προϊόν. Ο εξοπλισμός μετά τον αεροποιητή για την μετατροπή του  $\text{H}_2$  είναι ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του  $\text{H}_2$  από το φυσικό αέριο.

### **2.2.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Στην διαδικασία της πυρόλυσης οι βαρείς υδρογονάνθρακες που περιέχονται στην βιομάζα διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία του οξυγόνου ( τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας 500-800 °C).

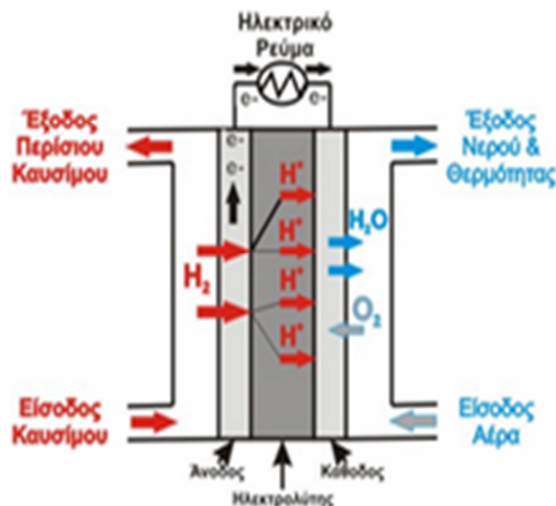
Οποιαδήποτε από τις δύο διαδικασίες ακολουθηθεί για την παραγωγή της πρώτης ύλης στην παραγωγή υδρογόνου η βιομάζα χρειάζεται ξήρανση και μονάδα αποθείωσης σε περίπτωση που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες θείου.

## **2.3 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**

### **2.3.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ**

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ειδικευμένο πολυμερές ή άλλο υλικό, που επιτρέπει την διέλευση ιόντων, αλλά δεν είναι περατό από ηλεκτρόνια. Το καύσιμο που περιέχει υδρογόνο, εισάγεται στην άνοδο, όπου τα ηλεκτρόνια του υδρογόνου απελευθερώνονται και κινούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα (συνεχές μεταβαλλόμενο ρεύμα). Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και φτάνουν στην κάθοδο, όπου ενώνονται

με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο, δημιουργώντας νερό, που αποτελεί το προϊόν της αντίδρασης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2. 3

Προκειμένου να επιταχυνθεί η διαδικασία του ιονισμού του υδρογόνου, χρησιμοποιείται καταλύτης υψηλής αγωγιμότητας στα ηλεκτρόδια, τα οποία είναι συνήθως από πλατίνα ή/και ρουθένιο. Με χρήση καθαρού υδρογόνου ως καυσίμου, τα μόνα παράγωγα της διαδικασίας αυτής είναι ηλεκτρικό ρεύμα, καθαρό νερό και θερμότητα. Για να επιτευχθεί η επιθυμητή ισχύς, οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να στοιβαχτούν η μία δίπλα στην άλλη, με την παρεμβολή πορώδους υλικού, που τις συνδέει ηλεκτρικά σε σειρά, ενώ επιτρέπει την εύκολη πρόσβαση στα ηλεκτρόδια από το υδρογόνο και το οξυγόνο, δημιουργώντας έτσι μία συστοιχία κυψελών καυσίμου.

### 2.3.2 ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

**Οι τύποι των κυψελίδων είναι:**

#### ***Κυψέλη Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)***

Αυτές οι κυψέλες χρησιμοποιούν μία διάφανη μεμβράνη από Nafion (σουλφονωμένο πολυτετραφθοροαιθυλένιο) ως ηλεκτρολύτη. Οι μεμβράνες αυτές

έχουν πάχος έως 50μm και έτσι επιτυγχάνεται σημαντική ελάττωση του μεγέθους. Έτσι ελαττώνονται οι ωμικές απώλειες και επομένως μπορούν να παραχθούν πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Από τις δύο πλευρές της μεμβράνης τοποθετούνται ηλεκτρόδια άνθρακος που περιέχουν λευκόχρυσο ή/και ρουθένιο (ουσιαστικά έχουν «ψεκαστεί»). Βασικά μειονεκτήματά τους είναι ότι υπάρχει πρόβλημα στην απομάκρυνση του παραγόμενου νερού και το κόστος της μεμβράνης – καταλύτη είναι υψηλό αλλά γίνονται συνεχώς έρευνες άλλες κατάλληλες μεμβράνες με χαμηλότερο κόστος. Λόγω του μικρού μεγέθους τους θεωρούνται καταλληλότερες για να χρησιμοποιούνται σε οχήματα, και ορισμένες εταιρείες έχουν κατασκευάσει πρότυπα αυτοκίνητα και λεωφορεία που κινούνται με κυψέλες καυσίμου, και προγραμματίζουν την μαζική παραγωγή τους σε λίγα χρόνια.

### ***Κυψέλη Μεθανόλης(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)***

Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών χρησιμοποιεί ως καύσιμο μεθανόλη χωρίς να απαιτεί τη μετατροπή της σε υδρογόνο. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή είναι η πιο πρόσφατη των κυψελών PEM με αρκετά ακόμα προβλήματα προς επίλυση όπως η μεγάλη ποσότητα καταλύτη όπου απαιτείται. Ωστόσο, εάν η συγκεκριμένη τεχνολογία επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί στην θέση των PEM κυψελών δεν θα υπήρχε η ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης του καυσίμου όπως γίνεται στην δεύτερη περίπτωση με το υδρογόνο ενώ δεν θα ήταν αναγκαία και η ανάπτυξη αναμορφωτών υδρογονανθράκων.

### ***Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου(Alkaline Fuel Cell, AFC)***

Οι αλκαλικές κυψέλες χρησιμοποιούν υδροξείδιο του καλίου (ΚΟΗ) ως ηλεκτρολύτη (30-45% διάλυμα σε νερό). Λειτουργούν καλά σε θερμοκρασία δωματίου και δίνουν την υψηλότερη τάση σε σύγκριση με τα άλλα συστήματα στοιχείων καυσίμου. Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό δεν πρέπει να περιέχει καθόλου διοξείδιο του άνθρακα, διότι τότε σχηματίζονται ανθρακικά άλατα που φράζουν τους πόρους. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται λιθιωμένο πορώδες νικέλιο, και ως άνοδος πορώδες νικέλιο, με απόθεση λευκόχρυσου, που είναι καλός καταλύτης για την οξείδωση του υδρογόνου. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε διαστημόπλοια της NASA ( Gemini & Apollo) και σε μεταφορικά μέσα όπως ηλεκτρικά αυτοκίνητα γκολφ. (Fuel Cell powered golf cars).

### ***Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell SOFC)***

Σε αυτές τις κυψέλες τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης είναι κατασκευασμένα από κεραμικά υλικά στερεών οξειδίων, όπως π.χ. οξειδίων νατρίου ή ζirkονίου. Αυτά τα υλικά γίνονται αγωγοί του ιόντος  $O_2$  – σε θερμοκρασίες άνω των  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ως καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και το φυσικό αέριο ή ατμοί υγρών καυσίμων που μετατρέπονται σε μίγμα αερίων που περιέχουν υδρογόνο λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Οι κυψέλες αυτές δεν περιέχουν ακριβά υλικά και έχουν μεγάλη διάρκεια λειτουργίας, δεν έχουν όμως καλή θερμοδυναμική απόδοση (περίπου 40%) αλλά αν η παραγωγή ηλεκτρισμού συνδυαστεί με παροχή θερμότητας, τότε η απόδοση μπορεί να φτάσει το 90%. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου έχουν πολλές δυνατότητες, μεγάλη ποικιλία εφαρμογών και προορίζονται για μεγάλους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής ισχύος από 100kW έως 100MW.

### ***Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)***

Το φωσφορικό οξύ που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης στις κυψέλες φωσφορικού οξέος είναι προσροφημένο σε ένα λεπτό στρώμα καρβιδίου του πυριτίου. Οι κυψέλες αυτές λειτουργούν με ατμοσφαιρικό αέρα, που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα και χρησιμοποιούνται σε συστοιχίες διπολικού τύπου, και μπορούν να δώσουν ισχύ από μερικά kW έως και MW. Η διάρκεια ζωής τους φθάνει τις 40.000 ώρες και βασικά μειονεκτήματά τους είναι η σχετικά μικρή απόδοση και το υψηλό κόστος του καταλύτη λευκόχρυσου.

### ***Κυψέλες Καυσίμου με Τηγμένα Ανθρακικά άλατα (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)***

Σ' αυτές τις κυψέλες χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες μίγματα ανθρακικού λιθίου και ανθρακικού καλίου τηγμένα, ακινητοποιημένα σε μια μήτρα. Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας,  $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  και δεν χρειάζονται καταλύτες για να ενεργοποιούν τα ηλεκτρόδια στις θερμοκρασίες αυτές. Ως καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας υδρογονάνθρακες που στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες μετατρέπονται σε αέρια που περιέχουν υδρογόνο. Η διάρκεια ζωής τους δεν είναι μεγάλη, περίπου 5.000 ώρες, και έχουν δοκιμαστεί σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής ισχύος 2MW με την απόδοσή τους να φθάνει το 75%.



### 2.3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

Ηλεκτρολύτης	(PEMFC)	(AFC)	(PAFC)	(MCFC)	(SOFC)
Θερμοκρασία Λειτουργίας	80°C	60-150°C	Περίπου 200°C	650°C	800-1000°C
Ηλεκτρικός Φορέας	Ιόν Υδρογόνου	Ιόν Υδρογόνου	Ιόν Υδρογόνου	Ανθρακικό Ιόν	Ιόν οξυγόνου
Καταλύτης	Πλατίνα	Πλατίνα	Πλατίνα	Νικέλιο	Τιτανικό ασβέστιο
Απόδοση(%)	40-50	70	40-60	>60	>60
Κυριότερες Εφαρμογές	Μεταφορές Ηλεκτροπαραγωγή Φορητές Ηλεκτρονικές Συσκευές	Διάστημα	Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτιριακές εγκαταστάσεις	Κεντρικές μονάδες Ηλεκτροπαραγωγής Συμπαραγωγής	Κεντρικές μονάδες Ηλεκτροπαραγωγής Συμπαραγωγής

### 2.4 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από φυσικό αέριο με την βοήθεια τριών διαφορετικών χημικών διαδικασιών:

**I.**

**Παραγωγή με Αναδόμηση Φυσικού Αερίου:** Η ανασύνθεση του ατμού γίνεται με την ενδοθερμική μετατροπή του μεθανίου και του υδρατμού σε μονοξείδιο του άνθρακα και σε υδρογόνο. Το προϊόν περιέχει 12% αέριο CO το οποίο μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης του νερού και του αερίου CO.

## **II.**

**Μερική οξείδωση φυσικού αερίου:** Η μερική οξείδωση του φυσικού αερίου είναι η διαδικασία με την οποία το υδρογόνο παράγεται από τη μερική καύση του μεθανίου με το οξυγόνο.

## **III.**

**Η αυτοθερμική αναδόμηση:** Η αυτοθερμική αναδόμηση είναι ένας συνδυασμός ανασύνθεσης ατμού και μερικής οξείδωσης. Η συνολική αντίδραση είναι εξωθερμική και απελευθερώνει θερμότητα. Επίσης το CO μετατρέπεται σε H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης του υδρατμού με το CO. Η ανάγκη να καθαριστούν τα αέρια παραγωγής αυξάνει σημαντικά τις δαπάνες εγκαταστάσεων και μειώνει τη συνολική αποδοτικότητα.

## **2.5 ΑΝΘΡΑΚΑΣ**

**Παραγωγή με αεριοποίηση άνθρακα:** Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τον άνθρακα μέσω ποικίλων διαδικασιών αεριοποίησης. Στην πράξη οι διαδικασίες ροής υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται για να μεγιστοποιήσουν τη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός σημαντικών ποσών προσροφητικού άνθρακα, πηκτών και φαινολών. Τέλος, κατά την αεριοποίηση ο άνθρακας μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αποθήκευση του υδρογόνου υπονοεί ουσιαστικά τη μείωση ενός πολύ μεγάλου όγκου αερίου υδρογόνου. Ένα κιλό υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση καταλαμβάνει 11 m<sup>3</sup>. Για την πρακτική χρήση του πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητά του. Αυτό γίνεται είτε αυξάνοντας την πίεση του είτε μειώνοντας τη θερμοκρασία του είτε μειώνοντας την άπωση μεταξύ των μορίων καθώς αυτό αντιδρά με κάποιο υλικό. Τέλος πολύ σημαντικό κριτήριο είναι κατά πόσο η διαδικασία της αποθήκευσης είναι αντιστρέψιμη.

Οι τρόποι αποθήκευσης του υδρογόνου είναι οι ακόλουθοι:

- Αποθήκευση του υδρογόνου με την μορφή συμπιεσμένου αερίου
- Αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές (cryogenics)
- Αποθήκευση του υδρογόνου σε στερεά μορφή με την μορφή των υδριδίων (hydrides)

### 3.1 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΜΟΡΦΗ

Η απλούστερη μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι αυτή όπου το υδρογόνο αποθηκεύεται ως συμπιεσμένο αέριο. Ο βασικός εξοπλισμός που απαιτείται για να γίνει αυτό είναι ένας συμπιεστής-κομπρεσέρ υδρογόνου και το αντίστοιχο πιεστικό δοχείο ή δεξαμενή αποθήκευσης. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να αποθηκεύεται είτε σε δεξαμενές χαμηλής πίεσης είτε σε κυλίνδρους υψηλής πίεσης.

Συνήθως οι δεξαμενές αποθήκευσης αερίου υδρογόνου χαμηλής πίεσης, έχουν σφαιρική αλλά και κυλινδρική μορφή και μπορούν να αποθηκεύουν περίπου 1.300kg υδρογόνου σε πίεση 12-16bar. Οι κύλινδροι υψηλής πίεσης που είναι ο πιο διαδεδομένος τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου υπό αέρια μορφή, συνήθως αποτελούνται από ένα εσωτερικό χαλύβδινο ή από λεπτό φύλλο αλουμινίου υψηλής αντοχής, το οποίο περιβάλλεται από αλληπάλληλες στρώσεις συνθετικών υλικών.

Για την αποθήκευση και μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων αερίου υδρογόνου χρησιμοποιούνται διάφορες συστοιχίες μεγάλων διαστάσεων κυλίνδρων υψηλής πίεσης οι οποίες είναι κατάλληλα προσαρμοσμένες πάνω σε ειδική κινούμενη πλατφόρμα. Οι κύλινδροι έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν με ασφάλεια το

αέριο υδρογόνο ακόμα και σε πιέσεις που φτάνουν μέχρι και τα 350bar με αποτέλεσμα να αποθηκεύονται σημαντικές ποσότητες υδρογόνου σε πολύ μικρό όγκο. Οι παραπάνω διατάξεις αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου φαίνονται στα σχήματα που ακολουθούν.



Δεξαμενή αποθήκευσης αερίου υδρογόνου σε χαμηλή πίεση



Κύλινδρος αποθήκευσης αερίου υδρογόνου



Αποθήκευση αερίου υδρογόνου σε συστοιχίες κυλίνδρων

**Εικόνα 3. 1**

Για την συμπίεση του αερίου υδρογόνου χρησιμοποιούνται εμβολοφόροι συμπιεστές πολλαπλών βαθμίδων συμπίεσης.

Σήμερα οι συμπιεστές του υδρογόνου μπορούν να έχουν ισχύ μέχρι και 11.200kW και έχουν την ικανότητα να συμπιέζουν το αέριο υδρογόνο σε πιέσεις μέχρι και 25-30MPa με μία ταχύτητα ροής η οποία μπορεί να φτάνει μέχρι και 1.950kg/h.

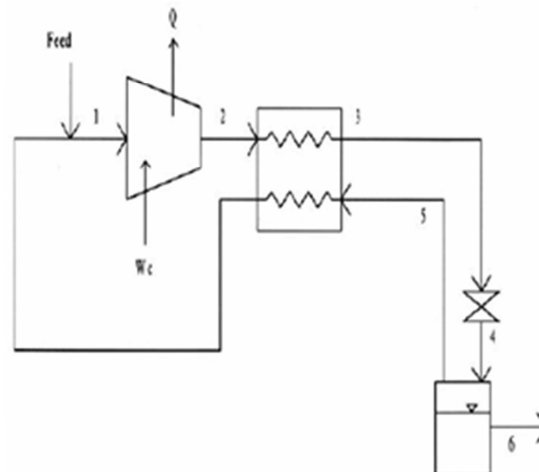
## **3.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΗ**

Το αέριο υδρογόνο κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης όπως όλα τα αέρια μπορεί να μετατραπεί σε υγρό. Είναι χαρακτηριστικό ότι το υδρογόνο σε μορφή υγρού μπορεί να αποθηκευτεί ακόμα και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η υγροποίηση του αερίου υδρογόνου προϋποθέτει την ψύξη του αερίου υδρογόνου αέριας μορφής σε θερμοκρασία περίπου  $-253^{\circ}\text{C}$ .

Η όλη διαδικασία απαιτεί μία συνδυασμένη διάταξη από συμπιεστές, εναλλάκτες θερμοκρασίας, μηχανές εκτόνωσης και στραγγαλιστικές βαλβίδες, η

οποία επιτυγχάνει την ψύξη του αερίου υδρογόνου σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία. Βέβαια για όλες τις παραπάνω διαδικασίες θα πρέπει παράλληλα να καταναλωθούν σημαντικά ποσά ενέργειας. Η διαδικασία υδροποίησης του υδρογόνου είναι γνωστή ως ο κύκλος του Linde ή Joule-Thompson και η πορεία αυτής φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

- 1-2. Συμπύεση του αερίου υδρογόνου
- 2-3. Ψύξη μέσω εναλλάκτη
4. Εκτόνωση και διαχωρισμός της υγρής από την αέρια φάση
5. Ανακύκλωση της αέριας φάσης μέσω του εναλλάκτη
6. Παραλαβή του υγρού υδρογόνου



Σχήμα 3.1. 1

Η αποθήκευση του υγρού υδρογόνου θα πρέπει να γίνεται μέσα σε δεξαμενές στις οποίες η θερμοκρασία θα διατηρείται κάτω από τους  $-253$ . Στις δεξαμενές είναι σημαντικό να μην μεταφέρεται κανένα άλλο είδους θερμότητας μέσα στον εσωτερικό χώρο αποθήκευσης από το περιβάλλον για να μην ανεπιθύμητη μετατροπή του υγρού υδρογόνου σε αέριο. Για το λόγο αυτό η αποθήκευση γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένες και μονωμένες δεξαμενές οι οποίες ονομάζονται κρυογενικές δεξαμενές-δοχεία.

Αυτού του τύπου οι δεξαμενές έχουν διπλά τοιχώματα και ο χώρος όπου υπάρχει μεταξύ των δύο τοιχωμάτων συνήθως εκκενώνεται πλήρως για να ελαχιστοποιείται το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται από τη διαφορά θερμοκρασίας με το εξωτερικό περιβάλλον με ακτινοβολία και με αγωγιμότητα. Για να εμποδιστεί το φαινόμενο της μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία τόσο το εξωτερικό περίβλημα όσο και το εσωτερικό, από την ελεύθερη-εξωτερική τους πλευρά, τα τοιχώματα καλύπτονται με φύλλα κολλοειδούς σιλικόνης ή από το ειδικό συνθετικό υλικό με την ονομασία MYLAR, το οποίο αποτελείται από ένα κράμα πλαστικού το οποίο περιέχει ίνες αλουμινίου.

Στις μεγάλης χωρητικότητας δεξαμενές αποθήκευσης υγρού υδρογόνου, για να μειωθεί περισσότερο η μεταφορά θερμότητας από τον περιβάλλοντα χώρο,

περιμετρικά τοποθετείται άλλο ένα στρώμα-διαμέρισμα το οποίο είναι γεμάτο με υγρό άζωτο.

### **3.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΜΟΡΦΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΤΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ**

Η αποθήκευση του υδρογόνου με τη μορφή υδριδίων, βασίζεται στην ιδιότητα μερικών μετάλλων, να απορροφούν και να εγκλωβίζουν το αέριο υδρογόνο κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Τα ίδια μέταλλα όταν θερμανθούν, κάτω από χαμηλή πίεση έχουν την ικανότητα να ελευθερώνουν το αέριο το οποίο έχουν απορροφήσει.

Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου τρόπου αποθήκευσης είναι ότι το αέριο υδρογόνο γίνεται κομμάτι του ίδιου του μετάλλου και δεν απαιτεί μεγάλες πιέσεις ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης. Επίσης επειδή το αέριο ελευθερώνεται από το υδρίδιο σε χαμηλή πίεση θεωρητικά ισχύει ότι τα υδρίδια είναι ο πιο ασφαλής τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου.

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι υδριδίων τα περισσότερα είναι κυρίως κράματα-ενώσεις του μαγνησίου, του σιδήρου, του νικελίου και του τιτανίου. Κυρίως χωρίζονται σ' αυτά που έχουν δυνατότητα απορρόφησης μικρών ή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου και σ' αυτά που η εκτόνωση-παροχή του υδρογόνου γίνεται παρουσία υψηλών ή χαμηλών θερμοκρασιών.

Όσον αφορά τον παράγοντα της θερμοκρασίας, τα υδρίδια τα οποία απελευθερώνουν το υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες είναι φθηνότερα στην κατασκευή και κατακρατούν μεγαλύτερες ποσότητες από εκείνα τα οποία λειτουργούν ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι απαιτούν σημαντικές ποσότητες θερμότητας μέχρι να φτάσουν στην κανονική θερμοκρασία εκτόνωσης.

### 3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Κάθε ένας από τους παραπάνω τρόπους αποθήκευσης του υδρογόνου έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το υδρογόνο σαν αέριο έχει την μικρότερη πυκνότητα από τα υπάρχοντα αέρια, επομένως η αποθήκευσή του σε αέρια μορφή, απαιτεί την παρουσία πολύ μεγάλων δοχείων-δεξαμενών αποθήκευσης. Αυτό αντιμετωπίζεται με την αποθήκευση του υδρογόνου σε πολύ μεγάλες πιέσεις όπως συμβαίνει στους κυλίνδρους υψηλής πίεσης, πράγμα όμως που μεγαλώνει τον βαθμό επικινδυνότητας αυτού του είδους των εγκαταστάσεων. Για την αποθήκευση σε αέρια μορφή, μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, όταν έχουμε πιέσεις πάνω από τα 300 bar, μπορεί να προκαλέσει μία επιπλέον αύξηση της πίεσης του αερίου μέσα στον κύλινδρο, ακόμα και περισσότερο από 10 %. Αυτό είναι πάρα πολύ επικίνδυνο γιατί αυτή η επιπλέον αύξηση της πίεσης μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε καταστροφική αστοχία (σκάσιμο) του κυλίνδρου με όλες τις επακόλουθες συνέπειες.

Αντίθετα, στην υγρή μορφή το υδρογόνο απαιτεί μικρότερους όγκους αποθήκευσης, διότι ο όγκος που καταλαμβάνει είναι περίπου 850 φορές μικρότερος από αυτόν που καταλαμβάνει ως αέριο στις κανονικές συνθήκες, για να μην δημιουργούνται προβλήματα υπερπίεσης λόγω της εξάερωσης του, απαιτείται η αποθήκευσή του σε έναν μονωμένο χώρο-δεξαμενή της οποίας η θερμοκρασία θα διατηρείται περίπου στους  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία βρασμού ( $-253^{\circ}\text{C}$ ), είναι η τάση του υδρογόνου ακόμα και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες να εξαερώνεται, εξ' αιτίας της εσωτερικής μετατροπής του ορθού-υδρογόνου σε παρά-υδρογόνο. Το υδρογόνο στην αέρια μορφή και σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (NTP) είναι κατά 25% σε μορφή παρά-υδρογόνου και το υπόλοιπο 75% σε μορφή ορθού-υδρογόνου. Αντίθετα στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, σημείο βρασμού κοντά (NBP  $-253^{\circ}\text{C}$ ), για να βρίσκεται το υδρογόνο σε σταθερή μοριακή κατάσταση πρέπει να είναι όλο σε μορφή παρά-υδρογόνου.

Κατά την διαδικασία της υγροποίησης του υδρογόνου οι ποσότητες που είναι σε μορφή ορθού-υδρογόνου, μετατρέπονται σε παρά-υδρογόνο με πολύ αργούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα ακόμα και όταν το υδρογόνο έχει υγροποιηθεί πλήρως, από μοριακής δομής να υπάρχουν σημαντικές ποσότητες ορθού-υδρογόνου μέσα σε αυτό. Αυτές οι ποσότητες του ορθού-υδρογόνου, μέσα στον ίδιο τον χώρο-δεξαμενή αποθήκευσης, συνεχίζουν και μετατρέπονται σε παρά-υδρογόνο μέσω μίας εξώθερμης αντίδρασης η οποία αποδίδει ενέργεια  $527\text{ kJ/kg}$ , Έτσι προκαλείται η

εξαέρωση του περιεχομένου των κρυογενικών δεξαμενών, όπως θα συνέβαινε και με την εισαγωγή θερμότητας σε αυτή από τον εξωτερικό χώρο.

Η μετατροπή της υγρής φάσης σε αέρια με τον συγκεκριμένο τρόπο ονομάζεται απώλειες τύπου βρασμού (boil-off) και οι ποσότητες οι οποίες εξαερώνονται μπορούν να φτάσουν ακόμα και στο 50% της συνολικής υγροποιημένης ποσότητας, μέσα σε διάστημα 10 ημερών. Είναι χαρακτηριστικό ότι το φαινόμενο αυτό, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας της υγρής και της αέριας φάσης, έχει ως φυσικό επακόλουθο την απότομη αύξηση της πίεσης μέσα στα κρυογενικά βυτία, παρόλο που όταν υπάρχει μόνο υγρό υδρογόνο μέσα σε αυτά η πίεση μπορεί να είναι κοντά στην ατμοσφαιρική.

Τέλος, όσον αφορά την αποθήκευση του υδρογόνου σε στερεά μορφή με την μορφή των υδριδίων, φαίνεται να είναι η πιο ασφαλής μέθοδος, διότι το μέσο αποθήκευσης έχει την ιδιότητα να απορροφά και να απελευθερώνει το υδρογόνο κάτω από κατάλληλες και πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Από την άλλη μεριά όμως, το μέσο αποθήκευσης έχει πάρα πολύ μεγάλο βάρος, με αποτέλεσμα η χρήση του σε πάρα πολλές εφαρμογές και κυρίως σε αυτές των αυτοκινούμενων μέσων, να είναι απαγορευτική. Ακόμα και στην περίπτωση των πιο αποτελεσματικών υδριδίων αυτά περιέχουν μόλις 8% κατά βάρος σε υδρογόνο, με αποτέλεσμα για τις ίδιες ποσότητες υδρογόνου το συνολικό βάρος των υδριδίων να είναι έως και 30 μεγαλύτερο αντίστοιχα σε σχέση με το βάρος της υγρής βενζίνης με το ίδιο ενεργειακό περιεχόμενο.

Ένα ακόμα σημαντικό μειονέκτημα των υδριδίων και για να μην καταστρέφεται η ικανότητα απορρόφησής τους, είναι ότι πρέπει να φορτώνονται-γεμίζουν, με εντελώς καθαρό υδρογόνο.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

### 4.1 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διάφορων οργανικών ρύπων αποτελεί μία από τις εφαρμογές του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, το οποίο περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο αποτελεί έναν από τους τρόπους για την μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο στο οποίο, ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης μπορεί να επιφέρει την αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου δηλαδή στο ανοικτό κύκλωμα ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή δηλαδή στο κλειστό κύκλωμα.

Το είδος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου είναι αυτό που καθορίζει το είδος της αντίδρασης μεταξύ των οπών ή των ηλεκτρονίων και του οξειδοαναγωγικού συστήματος της υγρής φάσης του στοιχείου. Με βάση τα παραπάνω διακρίνονται οι παρακάτω τύποι φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων:

- Σαν φωτοβολταϊκό ηλεκτροχημικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο στο οποίο η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική χωρίς κατανάλωση των αντιδρώντων.
- Σαν φωτοηλεκτροσυνθετικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο στο οποίο η φωτεινή ενέργεια χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης και ταυτόχρονη αποθήκευσής της ως χημική ενέργεια.
- Σαν φωτοκαταλυτικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται το στοιχείο στο οποίο η φωτεινή ακτινοβολία χρησιμοποιείται για τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησως μιας αυθόρμητης, μη αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης.

Για την εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις οι οποίες αποτυπώνονται παρακάτω και είναι οι ακόλουθες:

- Πρώτη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη φωτοεύαισθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να τη μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος.

- Δεύτερη προϋπόθεση είναι η ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολυτής με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους.

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ημιαγωγού n-τύπου, τα ηλεκτρόνια θα κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου και εν συνεχεία στο αντίθετο ηλεκτρόδιο, όπου συμμετέχουν σε αναγωγικές αντιδράσεις, ενώ οι οπές κινούνται προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το οξειδοαναγωγικό σύστημα που υπάρχει. Τα φωτοδημιουργούμενα σωματίδια δρουν σαν αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

## 4.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Οι ημιαγωγοί (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) μπορούν να δράσουν σαν ευαισθητοποιητές στις από το φως υποβοηθούμενες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις της ηλεκτρονικής δομής τους, η οποία απαρτίζεται από μία πλήρη ζώνη σθένους και μία κενή ζώνη αγωγιμότητας, η οποία τους προσδίδει την ικανότητα απορρόφησης του φωτός και της μετατροπής του σε ζεύγη οπών/ ηλεκτρονίων.

Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος σαν μία μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου όπως και πριν ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου.

Η ακριβής φύση των κύριων οξειδωτικών μέσων τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια των μορίων του ημιαγωγού, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός

φωτονίου, είναι ακόμη άγνωστη. Η αρχική οξειδωση ενός ρύπου μπορεί να συμβεί είτε με έμμεση οξειδωση μέσω μιας ρίζας υδροξυλικού δεσμευμένης στην επιφάνεια, είτε άμεσα με τις οπές της ζώνης σθένους ή στο εσωτερικό του μορίου ή στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή ακόμα μέσω των OH στο διάλυμα.

Οι ρίζες υδροξυλίου δρουν ως κυρίαρχο μέσο στον φωτοενεργοποιημένο ημιαγωγό και αυτό οφείλεται στην παρατήρηση πως τα ενδιάμεσα προϊόντα, κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση των αλογονωμένων αρωματικών οργανικών ενώσεων, έχουν τυπική δομή φαινολών. Τα παραπάνω προϊόντα είναι ίδια με αυτά που βρέθηκαν όταν παρόμοιες αρωματικές ενώσεις αντέδρασαν με πηγές OH. Επίσης μελέτες επιβεβαίωσαν την ύπαρξη OH και O<sub>2</sub>H σε υδατικά φωτιζόμενα αιωρήματα οξειδίου του τιτανίου. Τέλος το ποσοστό οξειδωσης χλωροαιθανών συσχετίζεται με την ισχύ των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου το οποίο υποδεικνύει ότι η αφαίρεση των ατόμων υδρογόνου από τις OH είναι το πρώτο στάδιο της οξειδωσης.

Διάφοροι τύποι ημιαγωγών έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να παραχθούν προϊόντα υψηλής δραστηριότητας κυρίως ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες εκκινούν μία αλληλουχία αντιδράσεων οδηγώντας σε μερική ή ολική καταστροφή οργανικών ρύπων όπως χλωροφαινόλες, φυτοφάρμακα και αρωματικές ενώσεις.

Σε υδατικά διαλύματα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH ή με τα μόρια του H<sub>2</sub>O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου) είναι δυνατή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες οι οποίες αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO<sub>2</sub> και διάφορα ανόργανα ιόντα.

Απουσία κατάλληλων οξειδοαναγωγικών συστημάτων στο διάλυμα τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη απανασυνδέονται. Αν υπάρχει η κατάλληλη ένωση ή η κατάλληλη επιφάνεια ατελούς κατάστασης, ώστε να δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο ή την οπή τότε ο επανασυνδυασμός παρεμποδίζεται και επακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά. Οι περισσότερες αντιδράσεις φωτοαποικοδόμησης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ωστόσο για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορτίου και ο επανασυνδυασμός τους πρέπει να παρέχονται στο σύστημα ενώσεις που μπορούν να αναχθούν ώστε να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και να κλείνει έτσι ο οξειδοαναγωγικός κύκλος. Στα πολύ λεπτόκοκκα αιωρήματα

των ημιαγωγών και τα δύο είδη είναι παρόντα στην επιφάνεια. Με βάση τα παραπάνω απαιτείται σημαντική διερεύνηση, όχι μόνο της οξειδωσης αλλά και της αναγωγής που λαμβάνει χώρα κατά το φωτισμό.

### **4.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ**

Η δράση που προκαλεί η απορρόφηση ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη αυτής που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού κατά τον φωτισμό αιωρημάτων ημιαγώγιμων κόνεων, σύμφωνα με το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο είναι η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια είναι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος, δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Το ηλεκτρικό πεδίο που υπάρχει στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού-καταλύτη διαχωρίζει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς φορτίου και τους οδηγεί μέσω των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα στην επιφάνεια.

Οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα την δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Επιπλέον μπορούν να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου με αποτέλεσμα και πάλι το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών.

Στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο οι άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων (όπως:  $H_2O_2$ ,  $Na_2S_2O_8$ , βαρέα μέταλλα) προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και ανάγονται. Η ανγωγή αυτή μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου το οποίο στη συνέχεια μπορεί να παράγει ρίζες υδροξυλίου.

Εν συνεχεία παρατηρούμε ότι υπάρχουν δύο πιθανές περιπτώσεις οξειδωσης των οργανικών ενώσεων: είτε άμεσα από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα από τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου.

Όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη, αυξάνεται η πιθανότητα η φωτοπαραγόμενη οπή να αντιδράσει απευθείας με την ένωση αντί να αντιδράσει με το νερό παράγοντας ρίζες υδροξυλίου.

Ωστόσο η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι αναμφισβήτητη.

## 4.4 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

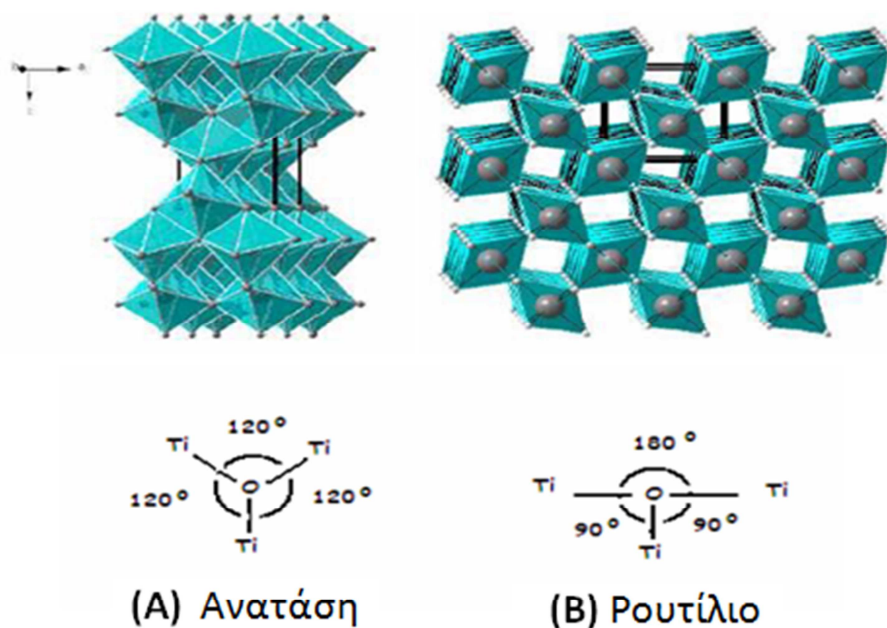
Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι invariably ημιαγωγοί. Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- Φωτοενεργός
- Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

Ο φωτοκαταλύτης βασίζει την δραστηριότητά του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνειά του, τα ηλεκτρόνια ανέρχονται (προάγονται) από τη στοιβάδα σθένους και μεταφέρονται στη διηγυρμένη στοιβάδα. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στη στοιβάδα σθένους που αντιδρά με το υδατικό μέσο παράγοντας ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ), που είναι τα πλέον οξειδωτικά μόρια.

## 4.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ $\text{TiO}_2$

Το  $\text{TiO}_2$  εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: της ανατάσης, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη. Μόνο οι δύο οι πρώτες χρησιμοποιούνται σαν φωτοκαταλύτες. Τόσο στην ανατάση όσο και στο ρουτίλιο, το ιόν του τιτανίου, βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου που σχηματίζεται από άτομα οξυγόνου. Στο ρουτίλιο τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα συμπαγές στραμμένο οκταεδρικό πλέγμα, με δύο ακμές κοινές με διπλανά οκτάεδρα. Και στις δύο δομές, κάθε οξυγόνο συνορεύει με τρία ομοεπίπεδα κατιόντα τιτανίου. Η διαφορά των δύο κρυσταλλικών δομών είναι ότι στην ανατάση, η γωνία  $\text{Ti-O-Ti}$  είναι περίπου  $120^\circ$  η κάθε μία, ενώ στο ρουτίλιο οι δύο γωνίες είναι  $90^\circ$  και η τρίτη  $180^\circ$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή στο εύρος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Έτσι η μορφή του  $\text{TiO}_2$  που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, είναι η ανατάση λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων  $e^-$  και  $h^+$ .



**Σχήμα 4. 1**

Οι δύο τετραγωνικές κρυσταλλικές δομές, ανατάσης και ρουτίλιο, είναι οι πιο συνηθισμένες διότι είναι πιο εύκολο να παρασκευαστούν. Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιείται περισσότερο σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως π.χ. οι βαφές.

Η δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον λιγότερο δραστική. Στον αντίποδα η δομή της ανατάσης, θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Επειδή μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση.

Μία άλλη εξήγηση γιατί η δομή της ανατάσης είναι φωτοκαταλυτικά πιο ενεργή απ' ότι αυτή του ρουτιλίου, είναι η διαφορά που παρουσιάζουν στο ενεργειακό τους χάσμα. Για την ανατάση είναι  $E_g=3.2\text{eV}$  το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV(388nm), ενώ για το ρουτίλιο είναι  $E_g=3.0\text{eV}$  το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV(413nm). Το επίπεδο της ζώνης σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια σημαίνοντας ότι οι φωτοπαραγόμενες

οπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μια πολύ σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου. Η ικανότητα αυτή των παραγόμενων ριζών να καταστρέφουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι το ίδιο σημαντική.

Οι δύο μορφές του οξειδίου του τιτανίου παρουσιάζουν:

- Υψηλή χημική σταθερότητα
- Καλή απόδοση
- Ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση
- Χαμηλό κόστος
- Βιολογικά και χημικά αδρανής ουσία
- Απουσία τοξικής δράσης

Η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου σε σχέση με αυτή της ανατάσης, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στη δομή του ρουτιλίου και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγώγιμου υλικού.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα  $\text{H}_2$ .
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- Η δημιουργία μικτών οξειδίων από  $\text{TiO}_2/\text{AlO}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .
- Η φωτοευσθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτήν την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- Προσθήκη προσμειξεων από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe κ.α. με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  καθώς και η μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

## **4.6 ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΣΚΟΝΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(TiO<sub>2</sub>), P-25 Degussa**

Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται πλέον πιο πολύ, εξαιτίας των σημαντικά καλύτερων φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων είναι το TiO<sub>2</sub> P-25 της εταιρείας Degussa, ο οποίος παράγεται με υδρόλυση του TiCl<sub>4</sub> σε υψηλή θερμοκρασία παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μίγμα ανατάση:ρουτιλίου σε αναλογία 70:30% σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη P-25 έχει ενεργή επιφάνεια 55±15 m<sup>2</sup>/g και μέση διάμετρο σωματιδίων 21nm. Το 90% των σωματιδίων βρίσκονται κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο γύρω στα 0.1μm.

Ο λόγος που ο P-25 υπερέχει των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης μπορεί να μεταπηδήσει στο ρουτίλιο, εμποδίζοντας με τον τρόπο αυτό τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στην ανατάση. Έρευνες έδειξαν ότι η θετική αλληλεπίδραση μεταξύ της ανατάσης και του ρουτιλίου, οδηγεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης, και σχετίζεται με την επαφή των σωματιδίων και εξαρτάται από τη σχετική ενέργεια Fermi, του ανατάση και του ρουτιλίου πριν από την μεταξύ τους επαφή και από το μέγεθος των σωματιδίων.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής ικανότητας και άλλων μορφών του διοξειδίου του τιτανίου που παρασκευάζονται βιομηχανικά και έχουν την κρυσταλλική δομή της ανατάσης.

Όμως δεν είναι εύκολο να γίνει σύγκριση των διάφορων καταλυτών διότι πρέπει να μελετηθούν πολλοί παράγοντες όπως η ενεργός επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, η βέλτιστη ποσότητα του κάθε καταλύτη για τον κάθε αντιδραστήρα, η φύση και οι ιδιότητες του ρύπου που πρόκειται να αποικοδομηθεί όπως η διαλυτότητα, η υδροφοβία, η προσρόφηση, η ύπαρξη ετεροατόμων κ.α..

## **4.7 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ TiO<sub>2</sub> ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος των σωματιδίων και η ειδική επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες



επιδρούν σημαντικά στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού. Συγκεκριμένα το είδος της κρυσταλλικής δομής του  $\text{TiO}_2$  είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στον οποίο οφείλεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του. Έχει αναφερθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ότι η υψηλή ενεργότητα του φωτοκαταλύτη οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής της ανατάσης στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ , ενώ η δομή του ρουτιλίου φαίνεται να είναι ανενεργή φωτοκαταλυτικά. Η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται στο μεγαλύτερο ποσοστό των ομάδων υδροξυλίου που παρουσιάζονται στην επιφάνεια της ανατάσης καθόσον οι ομάδες υδροξυλίου κατακρατούν τις οπές, ενώ η αντίδραση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών ευνοείται στην κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου.

Κατά την κατασκευή του  $\text{TiO}_2$ , η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνονται τα δείγματα υποδεικνύει την κρυσταλλική δομή του υλικού. Είναι γενικά γνωστό ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, η δομή της ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτίλιο με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητας του καταλύτη. Έχει επικρατήσει η άποψη ότι ο συνδυασμός των δύο κρυσταλλικών δομών, σε συγκεκριμένες αναλογίες, μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού οδηγεί σε αρκετά σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Για παράδειγμα στην περίπτωση του  $\text{TiO}_2\text{P-25}$  η παρουσία της δομής του ανατάση είναι η κυριότερη αιτία της αύξησης της ενεργότητας του υλικού, ενώ το ρουτίλιο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων εμποδίζοντας την αντίδραση επανασύνδεσης.

Εκτός από την κρυσταλλική δομή το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας επηρεάζει και αυτό τη φωτοκαταλυτική δράση του  $\text{TiO}_2$ . Μεγάλη ειδική επιφάνεια σημαίνει και αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού και κατά συνέπεια αυξάνει και η συγκέντρωση των αντιδρώντων που βρίσκονται προσκολλημένα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Επομένως μια αρκετά μεγάλη τιμή της ειδικής επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Οι περιπτώσεις ιδιαίτερα αυξημένης ειδικής επιφάνειας έχουν δείξει ότι η ενεργότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται λόγω της αυξημένης πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών φορέων φορτίου.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του  $\text{TiO}_2$  είναι το μέγεθος των σωματιδίων του. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο περισσότερο συμπεριφέρονται σαν μοριακές οντότητες μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Το ιδανικό μέγεθος των σωματιδίων του φωτοκαταλύτη βρίσκεται από 5 έως 25nm. Στο εύρος αυτό παρατηρούνται κβαντισμένες επιδράσεις μεγέθους όπου στα κβαντισμένα σωματίδια οι ιδιότητες των φορέων φορτίου που παράγονται εκτείνονται μέσα σε όλη τη μάζα του υλικού. Οπότε, η νανοκρυσταλλικότητα είναι μία από τις προϋποθέσεις για την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας και αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Η παρασκευή και η χρησιμοποίηση ενός φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  με τα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μπορεί να βελτιώσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση ενός συστήματος. Εκτός από τα χαρακτηριστικά που ήδη ανφέρθηκαν σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα διαδραματίζει η συγκέντρωση των υδροξυλομάδων πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Η παρουσία ή μη των ομάδων υδροξυλίου είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά τη μηχανιστική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι υδροξυλομάδες πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη δρουν σαν προσροφητικά κέντρα και με αυτόν τρόπο ευνοούνται οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια. Επιπλέον οι ομάδες υδροξυλίου είναι απαραίτητες για την εκκίνηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην περίπτωση της άμεσης φωτοκατάλυσης μέσω της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου ενώ μπορούν να δράσουν και σαν παγίδες των οπών με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την αντίδραση της επανασύνδεσής τους με τα ηλεκτρόνια.

Τέλος, η μορφή στην οποία βρίσκεται ο φωτοκαταλύτης είναι ένα από τα κριτήρια της επιλογής και της χρησιμοποίησης του κατάλληλου φωτοκαταλύτη. Το  $\text{TiO}_2$  συνήθως βρίσκεται σε μορφή σκόνης ή ακινητοποιημένο σε στερεά υποστρώματα. Η διασπορά σκόνης  $\text{TiO}_2$  μέσα σε διάλυμα ευνοεί τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες ειδικά όταν το υλικό διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια.

## **4.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία του  $\text{TiO}_2$ , συνοψίζονται και παρουσιάζονται παρακάτω ως εξής:

- ❖ Προκαλεί πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων, εν αντίθεση με άλλες μεθόδους οι οποίες μεταφέρουν τους ρύπους από την μία φάση στην άλλη.
- ❖ Η αποτελεσματικότητά της βασίζεται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου που αποτελούν ισχυρότατο οξειδοαναγωγικό μέσο.
- ❖ Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- ❖ Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- ❖ Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων επιτυγχάνεται από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού. Σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών, όπως είναι τα  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  και  $\text{O}_3$  για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- ❖ Αξιοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία.

- ❖ Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο, το  $TiO_2$  είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- ❖ Επιτυγχάνεται η οξειδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων.
- ❖ Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν έχουν περιορισμούς αντιδραστήρων, αφού χρησιμοποιούνται είτε με την μορφή αιωρήματος είτε με την ακινητοποίησή τους σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχεδιασμό κατάλληλων αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- ❖ Είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή τους γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου και την αποφυγή επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- ❖ Μπορεί να εφαρμοστεί στην αέρια και στην υδατική φάση.
- ❖ Δυνατότητα ανάκτησης ευγενών και βαρέων μετάλλων.
- ❖ Απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

Τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης συνοψίζονται και παρουσιάζονται παρακάτω ως εξής:

- ❖ Τα όξινα ανθρακικά και τα ανθρακικά ιόντα, οι συγκεντρώσεις των οποίων στα φυσικά νερά είναι υψηλές, δρουν ως αποσβέστες των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου, μειώνοντας την αποδοτικότητα του συστήματος.
- ❖ Μπορεί να αξιοποιηθεί μικρό μόνο μέρος του ηλιακού φωτός.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου από την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων σε φωτοηλεκτροχημική (PEC) κυψελίδα είναι ένα ελκυστικό σχέδιο, με διπλό όφελος για το περιβάλλον. Τα απόβλητα μπορούν να καταναλωθούν και η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως η ηλεκτρική ενέργεια και υδρογόνο. Αυτή η ιδέα δεν είναι νέα, αλλά πρόσφατα έχει παρουσιάσει μεγάλο ενδιαφέρον. Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από την φωτοαποικοδόμηση των οργανικών αποβλήτων επισκιάζεται από την δημοφιλέστερη ιδέα της διάσπασης του νερού. Η πιο διάσημη επιστημονική δημοσίευση που επηρέασε την ανάπτυξη του τομέα ήταν το έργο των Fujishima και Honda το 1972, που περιέγραψαν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε μία PEC κυψελίδα με ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο (κρύσταλλος ρουτιλίου). Η εργασία αυτή αποτέλεσε σημείο αναφοράς για επόμενες ερευνητικές προσπάθειες. Από τότε, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν δημοσιευθεί. Η μεγάλη εμπειρία που έχει συσσωρευτεί για περισσότερα από 30 χρόνια μελετών σχετικά με τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ουσιών, την ανάπτυξη νέων νανοδομημένων φωτοκαταλυτών, την βελτιστοποίηση των μεθόδων απόθεσης υλικών και γενικότερα την εντυπωσιακή πρόοδος της Επιστήμης Υλικών, σε συνδυασμό με την αύξηση της ευαισθητοποίησης σχετικά με τα περιβαλλοντικά ζητήματα, έχουν δημιουργήσει μεγάλο ενδιαφέρον για τον νέο αυτό τομέα.

## 5.1 ΟΡΙΣΜΟΙ

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 φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτες σε μορφή σκόνης ή

ακίνητοποιημένους φωτοκαταλύτες. Όπως φαίνεται στην Εικ. 1Α, 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:

(α) 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

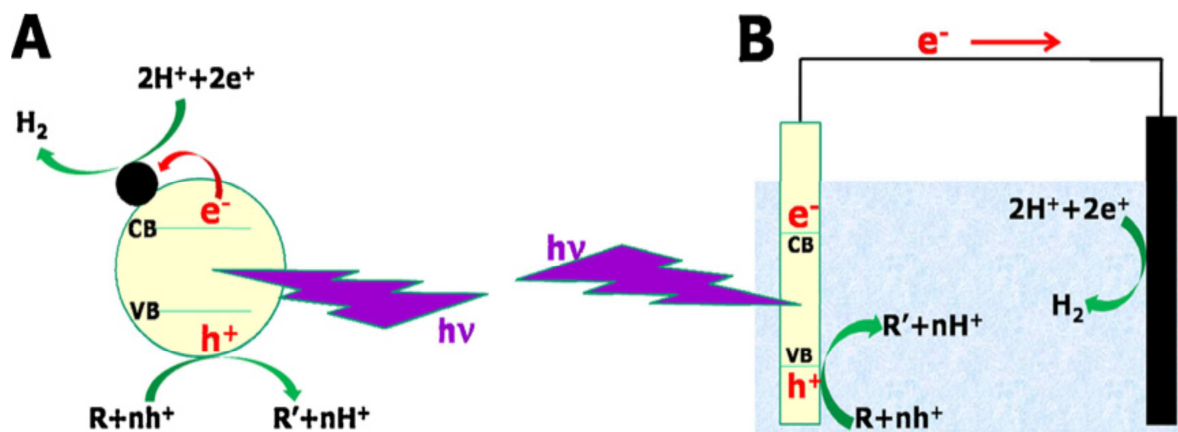
(β) Το ηλεκτρόδιο καθόδου, το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή ένα υλικό, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την υγρή φάση. Αναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο, όπως για παράδειγμα η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο

(γ) Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος προστίθεται με σκοπό να αυξηθεί η αγωγιμότητα και να καθοριστεί το pH. Η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου απεικονίζεται σχηματικά στην Εικ.1Β. 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 οξείδωσης, δηλαδή η φωτοάνοδος

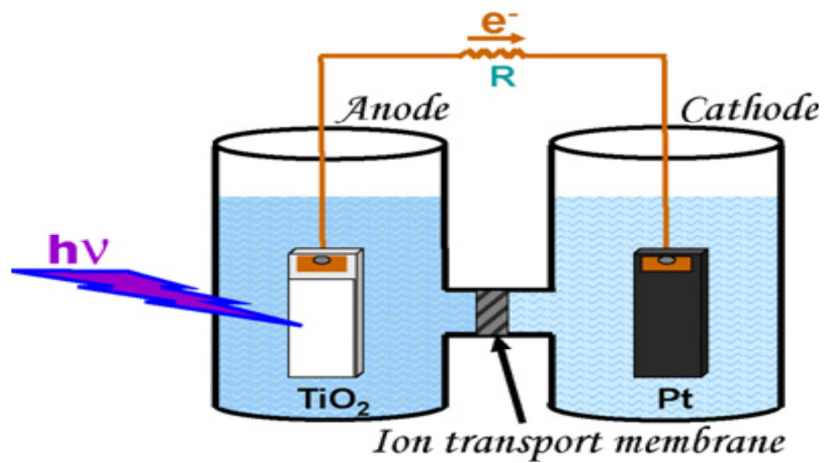
είναι χωροταξικά διαχωρισμένη από τη θέση αναγωγής (κάθοδος), έτσι ώστε το  $O_2$  και το  $H_2$  να μπορούν να διαχωριστούν εύκολα.

### 5.1.1 ΦΩΤΟ-ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

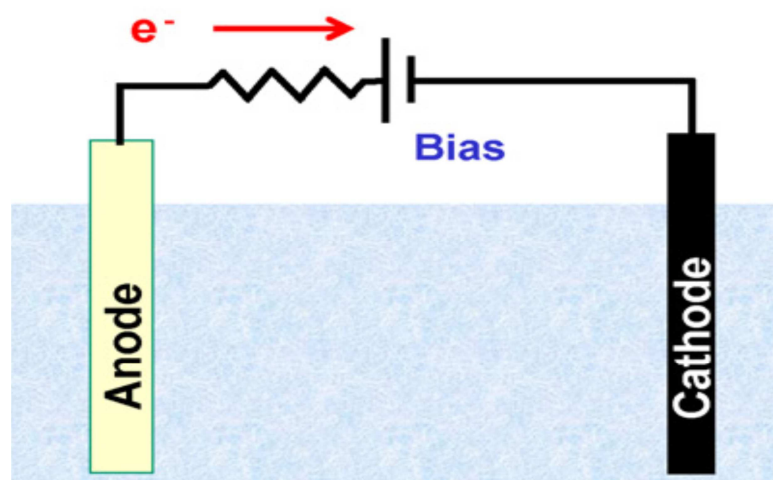
Με την παρουσία του οξυγόνου, για παράδειγμα, το υδρογόνο δεν μπορεί να ανιχνευθεί. Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα μπορεί ακόμα να ρέει στο εξωτερικό κύκλωμα της PEC κυψελίδας. Τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στην κάθοδο ανάγουν το  $O_2$ . Τότε η κυψελίδα δρα ως φωτο-κυψέλη καυσίμου (PFC). Ο όρος αυτός, σε 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 δίνει ιδιαίτερη προσοχή στις PFCs, που είναι αρκετά υποσχόμενες για μελλοντικές εφαρμογές.



**Σχήμα. 5.1** Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής (A) και της φωτοηλεκτροχημικής (B) παραγωγής υδρογόνου. Ο μαύρος κύκλος στο (A) παριστά συνήθως, ένα νανο-σωματίδιο ευγενούς μετάλλου. Το νανο-σωματίδιο είναι δέκτης φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων. Στο (B), το ηλεκτρόδιο ανόδου είναι στην αριστερή πλευρά και της καθόδου στη δεξιά πλευρά. Η οξειδωση και η αναγωγή μπορούν να γίνουν μόνο όταν το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών διαθέτει το απαραίτητο οξειδοαναγωγικό δυναμικό.



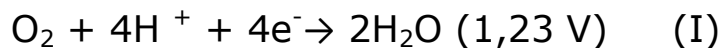
**Σχήμα. 5.2** Σχηματική αναπαράσταση μιας PEC κυψελίδας με άνοδο TiO<sub>2</sub> και κάθοδο Pt, που διαιρείται σε δύο διαμερίσματα με μια μεμβράνη μεταφοράς ιόντων. Το ρεύμα ρέει μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος.



**Σχήμα. 5.3** Σχηματική αναπαράσταση της πολικότητας ενός εξωτερικού δυναμικού για μια κυψελίδα PEC.

## 5.2 ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEC

Η βασική διαμόρφωση μιας κυψελίδας PEC δεν έχει αλλάξει μέσα στα χρόνια, φαίνεται δε σχηματικά στο Σχήμα. 1B και το Σχήμα 2. Η κυψελίδα περιλαμβάνει μια φωτοάνοδο που φέρει ένα ημιαγώγιμο φωτοκαταλύτη, μια (σκοτεινή) κάθοδο που φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη και την υγρή φάση που φέρει ένα ηλεκτρολύτη. Η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Όταν ο φωτοκαταλύτης είναι ένα n-τύπου ημιαγωγός και ο ηλεκτροκαταλύτης είναι ένα ευγενές μέταλλο, όπως είναι η συνήθης περίπτωση, η φωτοάνοδος ενεργεί ως το αρνητικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος ως το θετικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Η κατεύθυνση του εξωτερικού ρεύματος, φυσικά, εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό του κάθε ηλεκτροδίου. Η ηλεκτροχημεία μιας PEC κυψελίδας είναι αρκετά περίπλοκη. Ωστόσο, ακόμα και ένας άπειρος πειραματικός φοιτητής μπορεί να φτιάξει μια κυψελίδα λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες στοιχειώδεις παραδοχές. Όταν η κάθοδος είναι σε επαφή με ένα υδατικό ηλεκτρολύτη σε pH μηδέν, το δυναμικό της εξαρτάται από την παρουσία ή την απουσία οξυγόνου. Σε απουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται ως ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το δυναμικό του οποίου λαμβάνεται συμβατικά ίσο με μηδέν. Στην παρουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται ως ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Το δυναμικό στη συνέχεια επηρεάζεται από τις ακόλουθες αναγωγικές αντιδράσεις.



Αυτό σημαίνει ότι η τιμή του είναι μεταξύ 0,68 και 1,23 V. Το δυναμικό της ανόδου εξαρτάται από το επίπεδο Fermi του ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη. Στην περίπτωση, για παράδειγμα, της τιτάνιας, που είναι η πιο συνήθης περίπτωση, η ζώνη αγωγιμότητας σε μηδενικό pH έχει ένα δυναμικό, το οποίο είναι ελαφρώς θετικό και όταν διεγείρεται γίνεται ελαφρώς αρνητικό.

Σε απουσία οξυγόνου, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τις αναπόφευκτες απώλειες, αυτή η διαφορά δυναμικού είναι πολύ αδύναμη για να κάνει την κυψελίδα να λειτουργεί αυθόρμητα. Συνεπώς, ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό απαιτείται.

Ως δυναμικό, εννοείται ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο προστίθεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, όπως στο Σχήμα. 3, προκειμένου να αυξηθεί η ηλεκτρεγερτική δύναμη ώθησης των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Πράγματι, στις περιπτώσεις αυτές, διάφορες δυνατότητες εξωτερικού ηλεκτρικού δυναμικού έχουν προταθεί, όπου οι πλέον αξιοσημείωτες είναι εκείνες όπου η ασκούμενη τάση παρέχεται από διατάξεις ανανεώσιμης ενέργειας, όπως οι φωτοβολταϊκές κυψέλες.



Με την παρουσία του οξυγόνου, κανένα δυναμικό δεν απαιτείται, αφού σε αυτή την περίπτωση μια διαφορά δυναμικού εκατοντάδων mV μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα μπορούσε να ληφθεί χωρίς μεγάλη προσπάθεια. Έτσι, οι φωτοκυψέλες καυσίμου, με την παρουσία οξυγόνου, είναι διατάξεις που λειτουργούν αυθόρμητα.

Τα παραπάνω δυναμικά ηλεκτροδίων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αντιστοιχούν σε μηδενική τιμή pH. Σε υψηλότερο pH και σε θερμοκρασία δωματίου, το δυναμικό των δύο ηλεκτροδίων πέφτει σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [11]:

$$V \text{ (Volts)} = -0.059 \times (\Delta\text{pH}). \quad (1)$$

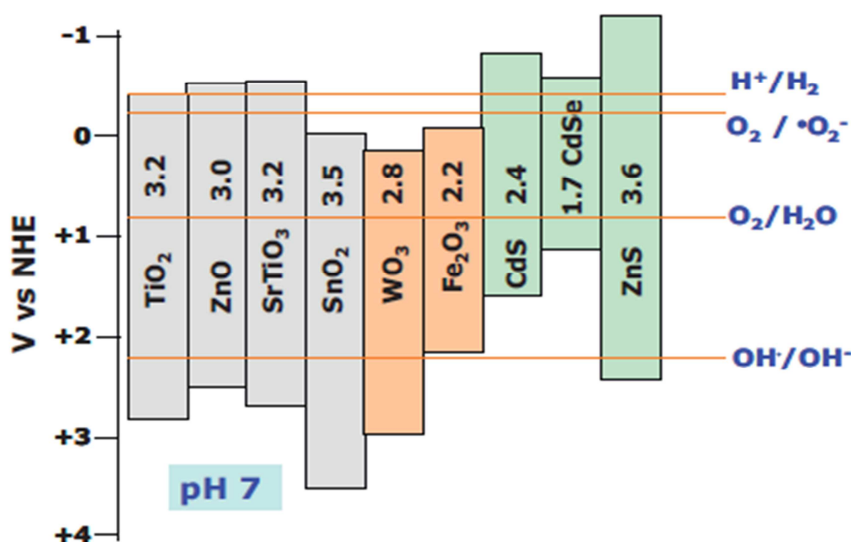
Έτσι, αν το pH αυξάνεται κατά το ίδιο ποσό για ολόκληρη την υγρή φάση μιας κυψελίδας, η διακύμανση του δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων είναι η ίδια, έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ του ηλεκτρικού δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων να παραμένει η ίδια. Αν το pH του ηλεκτρολύτη γύρω από την άνοδο είναι βασικό και αυτό γύρω από την κάθοδο είναι όξινο, τότε η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων αυξάνεται. Σε αυτή την περίπτωση, μπορούμε να πούμε ότι η κυψέλη λειτουργεί υπό χημικό δυναμικό. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων αντανakλάται στη μετρούμενη τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  της κυψελίδας, που αντιστοιχεί σε άπειρη αντίσταση  $R$  στην Εικ.2. Έτσι η  $V_{oc}$  μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από 1,0 V, όταν εφαρμόζεται χημικό δυναμικό. Χημικό δυναμικό μπορεί να εφαρμοστεί όταν η κυψελίδα είναι δομημένη σε δύο διαμερίσματα (όπως στην Εικ. 2) επικοινωνώντας μέσω μιας μεμβράνης μεταφοράς ιόντων, για παράδειγμα, μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων Nafion. Ωστόσο, το χημικό δυναμικό δεν είναι μια βιώσιμη κατάσταση από τη στιγμή που τα χημικά αντιδραστήρια θα πρέπει να προστίθενται συνεχώς στα δύο διαμερίσματα για να διατηρούν τη διαφορά του pH, που διαφορετικά τελικά απομακρύνεται με τη μεταφορά ιόντων διαμέσου της μεμβράνης. Περισσότερο χημικό δυναμικό προσφέρεται στο σύστημα όταν ένα καύσιμο, δηλαδή ένας θυσιαζόμενος παράγοντας που κατακρατεί φωτοπαραγόμενες οπές, προστίθεται στην κυψελίδα. Σε αυτή την περίπτωση, η κατανάλωση των οπών αυξάνει τον αριθμό των φωτοπαραγόμενων ελεύθερων ηλεκτρονίων που κάνει δυναμικό της ανόδου περισσότερο ηλεκτραρνητικό. Αυτή η μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού αντανakλάται στην αύξηση της  $V_{oc}$  της κυψελίδας. Πράγματι, σε μία κυψελίδα που λειτουργεί με την ίδια τιμή pH στο διαμέρισμα της ανόδου και της καθόδου, με την παρουσία αιθανόλης ή γλυκερόλης η  $V_{oc}$  γίνεται περίπου 0,3 V μεγαλύτερη. Η παραπάνω συζήτηση δείχνει ότι είναι πολύ εύκολο να λειτουργήσει μια PFC κυψελίδα με ή χωρίς καύσιμα, απλά εκθέτοντας σε φως τη φωτοάνοδο. Είναι κατανοητό ότι το φως πρέπει να περιέχει το κατάλληλα μήκη κύματος για να διεγείρει τον φωτοκαταλύτη.

## 5.3 ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEC

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα κύρια συστατικά μίας κυψελίδας PEC είναι η φωτοάνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης.

### 5.3.1 ΦΩΤΟΑΝΟΔΟΣ

Η φωτοάνοδος είναι συνήθως κατασκευασμένη από ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο έχει εναποτεθεί ένα νανοκρυσταλλικό υμένιο ημιαγωγού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η νανοκρυσταλλική τιτάνια είναι ο προτιμώμενος ημιαγωγίμος φωτοκαταλύτης. Πράγματι, το διοξείδιο του τιτανίου έχει καθιερωθεί ως τώρα ο πιο επιτυχημένος φωτοκαταλύτης για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων. Ο λόγος για αυτή την επιτυχία είναι ότι το διοξείδιο του τιτανίου είναι σταθερό στα περισσότερα χημικά περιβάλλοντα και μπορεί να συντίθεται εύκολα και να αποτίθεται ως ένα λεπτό μεσοπορώδες υμένιο με ήπιες χημικές τεχνικές, όπως η διαδικασία sol-gel(κολλοειδούς-γέλης).



**Σχήμα. 5.4** Οι τιμές  $E_g$  (σε eV) και η θέση της CB και της VB για διάφορους ημιαγωγούς σε pH 7 σε σχέση με NHE.

Επιπλέον, διατίθενται στο εμπόριο σε πολύ λογικές τιμές. Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική σε όλα τα είδη των προϊόντων, από τα χρώματα έως οδοντόπαστες. Για το λόγο αυτό, μερικοί άνθρωποι τονίζουν επίσης την έλλειψη τοξικότητας. Ωστόσο, δεν είναι μέχρι σήμερα σαφές εάν τα νανοσωματίδια τιτανίας είναι μη-τοξικά ή τοξικά, και ως εκ τούτου, θα πρέπει να είμαστε προσεκτικοί σχετικά με αυτό το θέμα. Το διοξείδιο του τιτανίου έχει επιβιώσει παρά τα μειονεκτήματά του, δηλαδή το γεγονός ότι απορροφά μόνο την υπεριώδη ακτινοβολία, που αποτελεί μόνο ένα μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της Γης. Επιπλέον, η επανασύνδεση οπών ηλεκτρονίων είναι εκτεταμένη στο νανο-κρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου, επομένως τεχνικές, οι οποίες οδηγούν σε διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων είναι απαραίτητες προκειμένου να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα των κυψελίδων.

### **5.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΑΝΟΔΟ**

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ένα ηλεκτρόδιο από διαφανές αγώγιμο οξείδιο(TCO) ηλεκτροδίου κατασκευασμένο πάνω σε γυαλί χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την φωτοάνοδο. Το γυαλί φέρει συνήθως ένα λεπτό διαφανές ηλεκτροαγώγιμο στρώμα οξειδίου ινδίου - κασσιτέρου(ITO) ή οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου (FTO). Αυτά τα υλικά είναι εμπορικά διαθέσιμα. ITO επίσης μπορεί να βρεθεί στο εμπόριο πάνω σε ένα διαφανές πλαστικό υπόστρωμα κατασκευασμένο από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) ή άλλα συνθετικά πολυμερή. Χρησιμοποιούνται κυρίως για οργανικά φωτοβολταϊκά, αλλά μπορεί να είναι επίσης χρήσιμα για εφαρμογές PEC κυψελίδων. Πολλά εργαστήρια χρησιμοποιούν μη διαφανή ηλεκτρόδια μετάλλων, κυρίως τιτάνιο. Γενικά, όταν η φωτοάνοδος εκτίθεται και διεγείρεται από την μπροστινή πλευρά, το ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι ένα μη-διαφανές μέταλλο αλλά όταν ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται μέσω του ηλεκτροδίου, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένα TCO ηλεκτρόδιο.

### **5.3.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

Για τους λόγους που αναφέραμε ήδη στην παράγραφο (5.3.1) το νανοκρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου είναι το πιο διαδεδομένο υλικό ώστε να κατασκευαστεί μία φωτοάνοδος. Ωστόσο άλλα οξείδια και άλλοι ημιαγωγοί τύπου-n έχουν επίσης μελετηθεί. Το ZnO είναι ένας από αυτούς. Αυτό απορροφάει το φως στην υπεριώδη ακτινοβολία-A σαν την ανατάση και έχει περίπου το ίδιο ενεργειακό χάσμα και τα ίδια επίπεδα περίπου για τη ζώνη αγωγιμότητα και τη ζώνη σθένους. Πολλοί συγγραφείς ισχυρίζονται ότι το ZnO είναι ένας πιο ενεργός φωτοκαταλύτης

από το  $\text{TiO}_2$ , άλλοι ότι το  $\text{TiO}_2$  είναι καλύτερος και άλλοι ότι είναι το ίδιο ενεργό. Αυτή η ασυμφωνία μας υποδηλώνει ότι η απόδοση ενός φωτοκαταλύτη εξαρτάται πάνω από όλα από κάποιες σημαντικές παραμέτρους για παράδειγμα τις μεθόδους παρασκευής, το μέγεθος των νανοσωματιδίων, την κρυσταλλικότητα κτλ. Το  $\text{ZnO}$  θεωρείται ευαίσθητο στην οξειδωση ( $\text{ZnO} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 1/2\text{O}_2$ ) αλλά αυτή η διαδικασία παρεμποδίζεται από την παρουσία ενός παράγοντα που θυσιάζεται και ο οποίος καταναλώνει οπές όπως συμβαίνει στην περίπτωση της PFC κυψελίδας. Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι το  $\text{ZnO}$  θα είναι μια καλή επιλογή για εφαρμογές σε φωτοάνοδο στις περιπτώσεις που το  $\text{TiO}_2$  δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

#### **5.3.4 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ**

Μεταξύ όλων των μελετημένων ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών, το διοξείδιο του τιτανίου παραμένει ο δημοφιλέστερος όλων. Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που αναφέρονται στο διοξείδιο του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη είναι τεράστιος και συνεχώς αυξάνεται.

Για να καταστεί δυνατόν να απορροφάει στο ορατό, το διοξείδιο του τιτανίου εμπλουτίζεται με προσμείξεις είτε μετάλλων (κατιόντων) είτε μη μετάλλων (ανιόντων). Οι προσμείξεις με μέταλλα αντικαθιστούν το τιτάνιο στο κρυσταλλικό πλέγμα ενώ οι προσμείξεις με μη μέταλλα αντικαθιστούν το οξυγόνο. Η υποκατάσταση δημιουργεί ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού χάσματος του διοξειδίου του τιτανίου το οποίο πρακτικά κάνει το ενεργειακό χάσμα μικρότερο, επομένως το νέο υλικό απορροφάει στο ορατό φως. Η γενική εντύπωση που προκύπτει από τις πρόσφατες δημοσιεύσεις, είναι ότι υπάρχει πολλή σκέψη για την αποδοτικότητα του εμπλουτισμένου διοξειδίου του τιτανίου. Αρχικά πρέπει να καταστεί σαφές ότι ο πραγματικός εμπλουτισμός με μέταλλα πρέπει να διακριθεί από τα μίγματα οξειδίων μετάλλων. Η αντικατάσταση του τιτανίου στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν είναι εύκολη. Η θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στον εμπλουτισμό αλλά οδηγεί επίσης και σε μεγάλη μείωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη. Γενικά η παρουσία της πρόσμειξης δημιουργεί "ακαθαρσία" που γίνεται σημείο επανασυνδυασμού με καταστροφικά αποτελέσματα για τη φωτοκαταλυση. Επομένως, είναι ίσως καλύτερο να χρησιμοποιηθεί ενεργό διοξείδιο του τιτανίου που διεγείρεται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) αντί του εμπλουτισμένου διοξειδίου του τιτανίου, ακόμα και αν απορροφά στο ορατό φως. Η απορρόφηση στο ορατό

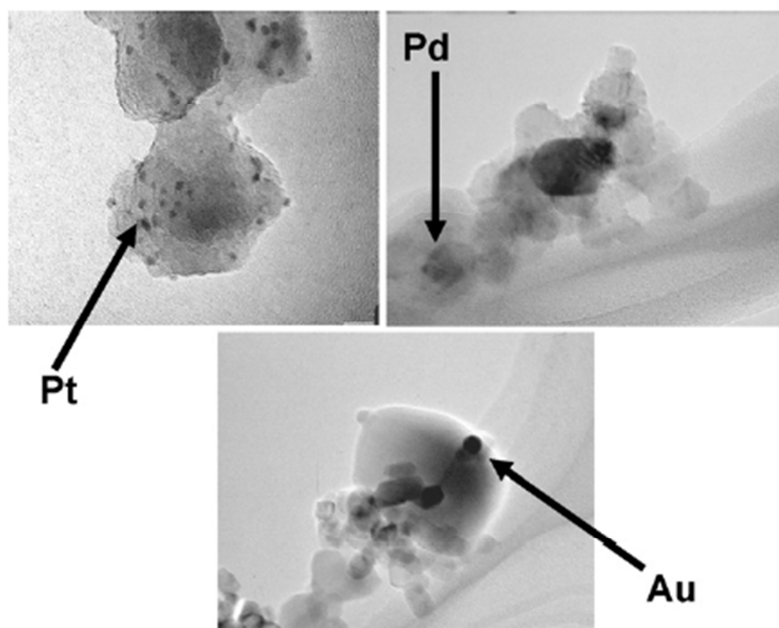
φάσμα της ακτινοβολίας είναι γενικά χαμηλή ούτως η άλλως σε σύγκριση με την απορρόφηση στη UV-A ακτινοβολία.

Η πρόσμειξη με μη μέταλλα (όπως N, C, S) μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία και είναι γενικά ευκολότερη. Παρ' όλα αυτά ο σκεπτικισμός υπάρχει ακόμα, τουλάχιστον, όσον αφορά στις εφαρμογές στις κυψελίδες PEC. Ο εμπλουτισμός του διοξειδίου του τιτανίου με μη-μέταλλα παράγει υλικά με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες και αυτό αφήνει περιθώριο για περαιτέρω μελέτη .

### **5.3.5 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

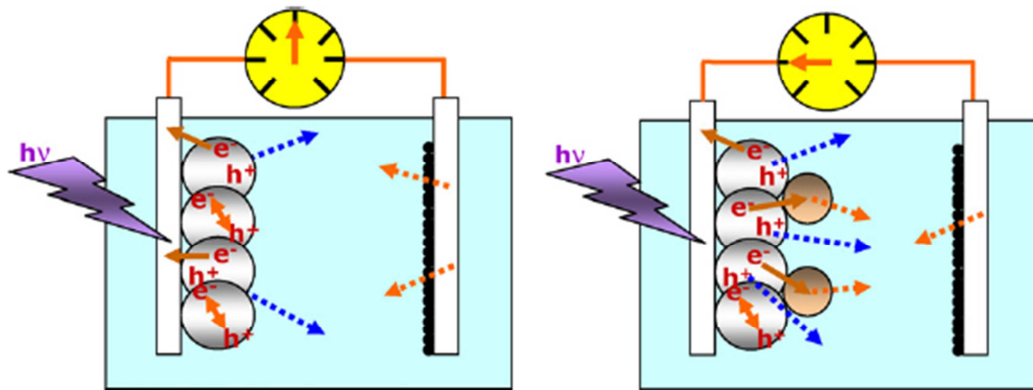
Όταν το διοξείδιο του τιτανίου αναμιγνύεται με ένα άλλο καταλύτη, η φωτοκαταλυτική ικανότητα του μίγματος συνήθως αυξάνεται. Για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά τέτοιων μιγμάτων καταλυτών, είναι απαραίτητο να μελετήσουμε ξεχωριστά μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις.

Ο συνδυασμός του νανοκρυσταλλικού διοξειδίου του τιτανίου με νανοσωματίδια ευγενούς μετάλλου έχει οδηγήσει σε καταλύτες με μεγάλη απόδοση. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1Α, που δείχνει ένα νανοσωματίδιο μετάλλου σε επαφή με ένα νανοσωματίδιο ημιαγωγού, το μέταλλο δεσμεύει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, διευκολύνοντας έτσι το διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων και τις αναγωγικές αλληλεπιδράσεις. Σε αυτή την περίπτωση, το μέταλλο ενεργεί ως ηλεκτροκαταλύτης σε στενή επαφή με το φωτοκαταλύτη. Ο διαχωρισμός οπών-ηλεκτρονίων είναι ο βασικός παράγοντας που καθιστά το ρόλο του διοξειδίου του τιτανίου επιτυχή ή όχι. Ο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης μέταλλο είναι ο λευκόχρυσος Pt, ακολουθούμενο από το παλλάδιο Pd και το χρυσό Au.



**Σχήμα. 5.5** TEM απεικονίσεις νανοσωματιδίων Pt, Pd και Au που έχουν εναποτεθεί σε νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων Pt κυμαίνεται μέσα σε 2-3 nm, Pd3- 5nm από Au 10-20nm.

Το νανοκρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου καθώς και το νανοκρυσταλλικό ΖηΟ μπορούν να συνδυαστούν με άλλον καταλύτη οξειδίου μετάλλου. Συνδυασμοί μεταξύ των ημιαγωγών οξειδίου αναμένεται να βοηθήσουν στο διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων. Πάρτε, για παράδειγμα, την περίπτωση του  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SnO}_2$ . Τα ενεργειακά επίπεδά τους δίνονται στο Σχήμα 5.4 Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια του διοξειδίου του τιτανίου μπορούν να μεταφερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{SnO}_2$  που βρίσκεται χαμηλότερα οδηγώντας έτσι στο διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων και σε υψηλότερη απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Τέτοιοι συνδυασμοί μπορούν να επινοηθούν με διάφορους ημιαγωγούς:  $\text{TiO}_2$ :  $\text{SnO}_2$   $\text{TiO}_2$ :  $\text{WO}_3$   $\text{TiO}_2$ :  $\text{RuO}_2$   $\text{TiO}_2$ :  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\text{ZnO}$ :  $\text{SnO}_2$ .



**Σχήμα. 5.6** Απεικόνιση της λειτουργίας της κυψέλης με τον έναν καταλύτη στη φωτοάνοδο (αριστερά) και το σύνθετο καταλύτη στη φωτοάνοδο (δεξιά). Ο μεγαλύτερος κύκλος αντιστοιχεί στο  $\text{TiO}_2$  και ο μικρότερος κύκλος για παράδειγμα σε Pt. Στην πρώτη περίπτωση, το ρεύμα είναι μεγαλύτερο, αλλά έχουμε περιορισμένες δυνατότητες φωτοαποικοδόμησης. Στη δεύτερη περίπτωση, το ρεύμα είναι μικρότερο αλλά οι δυνατότητες φωτοαποικοδόμησης είναι υψηλότερες. Με άλλα λόγια, για την περίπτωση ενός καταλύτη (αριστερά), ο αριθμός των φορέων φορτίου που μπορεί να συμμετέχει στις οξειδωτικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι το μέγιστο ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ρέουν διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος. Στην περίπτωση των σύνθετων καταλυτών (δεξιά), περισσότερες οπές είναι διαθέσιμες λόγω του αυξημένου βαθμού διαχωρισμού των ηλεκτρονίων-οπών, ενώ τα ηλεκτρόνια που εκχέονται στο καταλύτη με τη μικρότερη συγκέντρωση θα είναι επίσης διαθέσιμα για οξειδωτικές αλληλεπιδράσεις με σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου υπό την παρουσία οξυγόνου.

### 5.3.6 ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Όπως είναι γνωστό, ένα μεγάλο μέρος της πρόσφατης έρευνας για το διοξείδιο του τιτανίου αφιερώνεται στη σύνθεση των μονοδιάστατων νανοδομών, όπως νανοσωλήνες, νανοςύρματα, κλπ. Αυτές οι νανοδομές αναμένεται να βοηθήσουν την αγωγιμότητα των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και το διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής και επίσης να αυξήσουν την ενεργή επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Οι νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου μπορούν να χαραχθούν ηλεκτροχημικά σε ένα φύλλο διοξειδίου του τιτανίου. Ένα φύλλο τιτανίου ανοδιώνεται υπό την παρουσία ενός διαβρωτικού ηλεκτρολύτη παράγοντας καλοσχηματισμένους και καλά ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου μετά από θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία. Η διάμετρος των πόρων και το πάχος των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων ποικίλει με την εφαρμοζόμενη τάση και τη διάρκεια της ανοδίωσης. Τυπικό πάχος (μήκος) των νανοσωλήνων κυμαίνεται

περίπου από 0,5μm έως 20μm. Το φύλλο τιτανίου με νανοσωλήνες TiO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοάνοδος σε μία κυψέλη PEC. Κατά τη διαδικασία της ανόπτησης, η μη μεταλλική πρόσμειξη των νανοσωλήνων μπορεί να ληφθεί με την παρουσία των κατάλληλων αντιδραστηρίων, που τότε θα μπορούσε να δώσει απόκριση των PEC στο ορατό φάσμα.

Νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου μπορούν επίσης να ληφθούν με υδροθερμική κατεργασία σκόνης διοξειδίου του τιτανίου για αρκετές ώρες σε ένα αυτόκλειστο, σε υψηλό pH, ακολουθούμενη από ήπιο πλύσιμο με οξύ. Η μέθοδος αυτή παράγει νανοσωλήνες που μοιάζουν με κούφια νανοσύρματα αντί τα ευθυγραμμισμένα είδη που λαμβάνονται μέσω ανοδίωσης. Νανοσύρματα μπορούν επίσης να δημιουργηθούν με κατεργασία μεταλλικού τιτανίου ή φιλμ διοξειδίου του τιτανίου. Αυτές οι δομές έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε υβριδικές ηλιακές κυψέλες ή ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιημένες από χρωστικές, αλλά κάποιες εφαρμογές τους στη διάσπαση του νερού έχουν επίσης αναφερθεί.

Εν κατακλείδι, ο αριθμός των εργασιών που έχει δημοσιευτεί για τις νανοδομές διοξειδίου του τιτανίου είναι μεγάλος. Μεταξύ αυτών των εργασιών, το διοξείδιο του τιτανίου που συντίθεται με την ανοδίωση μεταλλικού τιτανίου φαίνεται να είναι το πλέον εφαρμοσμένο μέχρι σήμερα υλικό για φωτοανόδους σε PEC κυψελίδες αλλά οι υπόλοιπες νανοδομές δεν εξαιρούνται.

### **5.3.7 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

Ζούμε σε έναν κόσμο της « νανο-μανίας». Φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία νανοδομή που δεν έχει ή που αργά ή γρήγορα δεν θα μελετηθεί από κάποια ερευνητική ομάδα για φωτοβολταϊκές ή φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Δεν αξίζουν προφανώς να μελετηθούν όλοι οι συνδυασμοί, αλλά ο ζήλος, με τον οποίο αυτά τα υλικά αναπτύσσονται, πάντα φέρει την υπόσχεση ότι θα βρεθεί η πολυπόθητη εφαρμογή τους. Σε αυτή την ενότητα, θα γίνει μία συνοπτική αναφορά των μιγμάτων άνθρακα-διοξειδίου του τιτανίου.

Αρκετοί συγγραφείς έχουν πρόσφατα μελετήσει τους συνδυασμούς του νανοκρυσταλλικού διοξειδίου του τιτανίου με νανοδομές άνθρακα, ως επί το πλείστον νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ή, λιγότερο συχνά, νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Η παρουσία αυτών των υλικών αναμένεται να ενισχύσει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων και έτσι το διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων. Όλοι οι συγγραφείς εκθέτουν τη βελτίωση της αποδοτικότητας σε όλες τους τις εφαρμογές. Ωστόσο, ο συντάκτης του παρόντος άρθρου πιστεύει ότι όλα αυτά τα εξελιγμένα υλικά απαιτούν μια πάρα πολύ προσεκτική διαδικασία



παρασκευής που μερικές φορές δεν αξίζει τον κόπο. Μόνο τα "καλά" αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και συνήθως δεν γίνεται καμία αναφορά στη σταθερότητα. Όπως με όλα τα άλλα υλικά που συζητήθηκαν μέχρι τώρα, οι συγκρίσεις είναι δύσκολο να γίνουν, επειδή η αποδοτικότητα εξαρτάται δραματικά από τις μεθόδους παρασκευής, το μέγεθος των σωματιδίων, τις συνθήκες της μέτρησης, κλπ. Επιπλέον, σε μίγματα με άνθρακα, υπάρχει πάντα το θέμα να επιτραπεί αρκετό φως να φθάσει στον ημιαγωγό. Όλα αυτά τα ερωτήματα αναμένεται να τροφοδοτήσουν μια μεγάλη έρευνα σχετικά με αυτά τα υλικά.

### 5.3.8 ΚΑΘΟΔΟΣ

Μεγάλοι τόμοι θα είναι απαραίτητοι για να καταγράψουν όλες τις εργασίες που εξετάζουν τους διάφορους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν οι φωτοανόδοι. Αντιθέτως, η επιλογή για τα ηλεκτρόδια καθόδου είναι πολύ περιορισμένη. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει ένα σύρμα Pt ή ένα φύλλο Pt ως counter ηλεκτρόδιο, ενώ η καλύτερη επιλογή είναι πλατινωμένο φύλλο Pt ή πλατινωμένο ανοξειδωτο πλέγμα. Η επίστρωση Pt μπορεί να γίνει με διαφορετικές μεθόδους. Μία τέτοια μέθοδος είναι ηλεκτρολυτική αναγωγή σε ένα διάλυμα που περιέχει  $H_2PtCl_6$  και κατάλληλους ηλεκτρολύτες ή το αντίστοιχο άλας  $K_2PtCl_6$ . Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι προτιμότερο να καλυφθεί ο λευκόχρυσος με Pt-black. Το Pt-black είναι μια λεπτή σκόνη από πλατίνα και ονομάζεται έτσι από το μαύρο χρώμα της. Με την εναπόθεση της Pt-black επάνω σε ένα φύλλο Pt, η λειτουργική περιοχή του ηλεκτροδίου γίνεται πολύ μεγαλύτερη από τη γεωμετρική περιοχή του. Το Pt-black μπορεί να εναποτεθεί ή να, ψεκαστεί επί του ηλεκτροδίου.

Συνήθως η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη προκειμένου να συνδεθεί μόνιμα το Pt-black πάνω στο ηλεκτρόδιο. Η καλύτερη επιλογή είναι να χρησιμοποιηθούν τα λεγόμενα ηλεκτρόδια διάχυσης, τα οποία είναι κατασκευασμένα από ύφασμα ή χαρτί άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή, Pt-black αναμιγνύεται με carbon-black, δηλ. λεπτή σκόνη άνθρακα.

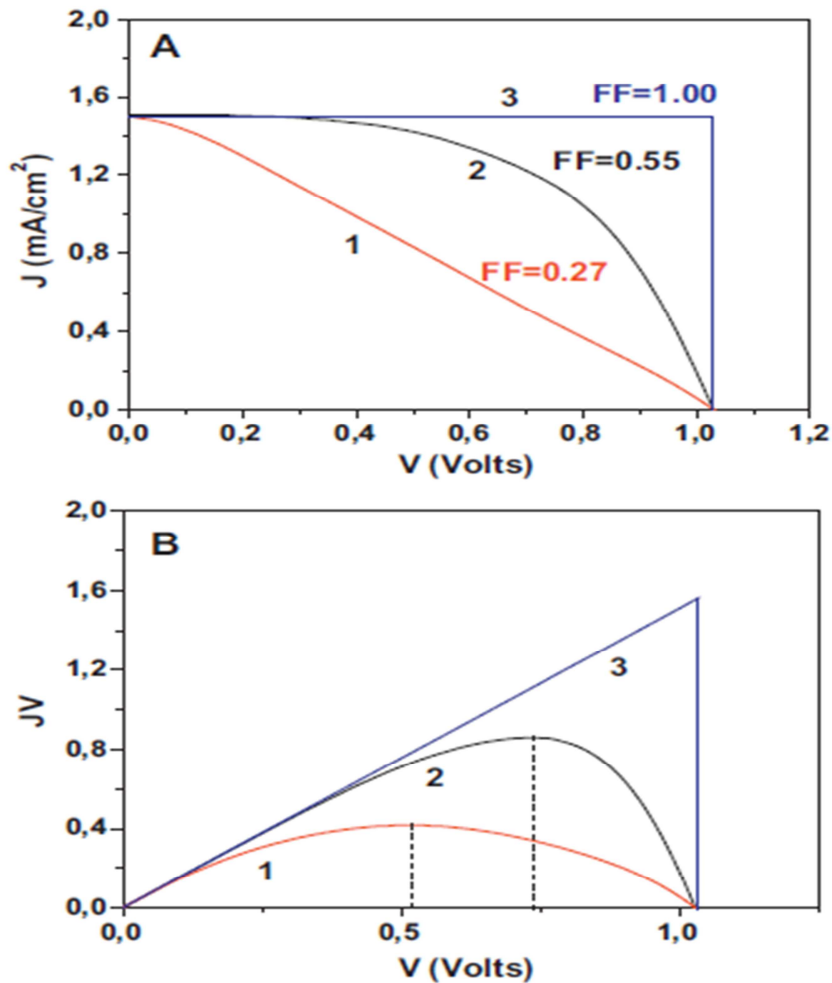
Μία αποδοτική κάθοδος αντανakλά στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου  $R_{ct}$  στη διεπαφή ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη και η  $R_{ct}$ , με τη σειρά της, επηρεάζει την τιμή του παράγοντα πλήρωσης (filling factor, FF) της κυψέλης. Ο παράγοντας πλήρωσης εξαρτάται επίσης από την ποιότητα των άλλων μερών της κυψέλης, αλλά διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές, μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ ενός ηλεκτροδίου καθόδου και κάποιου άλλου με την τιμή του παράγοντα πλήρωσης. Ο λευκόχρυσος, Pt είναι ο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης αλλά έχει μερικά μειονεκτήματα. Εκτός από το γεγονός ότι είναι πολύ ακριβός, μπορεί να οξειδωθεί

και να διαχυθεί στο ηλεκτρόδιο, σχηματίζοντας μεγάλα συσσωματώματα που τελικά μπορούν να οδηγήσουν σε καταστροφή του ηλεκτροδίου. Επομένως, γίνεται μια μεγάλη προσπάθεια να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις. Οι περισσότερες από τις εργασίες που ασχολούνται με το θέμα αυτό ανήκουν στο πεδίο της ηλεκτροκατάλυσης που σχετίζονται με τις κυψέλες καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου. Επιπλέον, υπάρχει μια σημαντική δραστηριότητα που σχετίζεται με τα counter ηλεκτρόδια για ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιημένες με χρωστικές.

### 5.3.9 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Μια επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τις κυψελίδες PEC δείχνει ότι η επιλογή των ηλεκτρολυτών είναι επίσης περιορισμένη. Με το διοξείδιο του τιτανίου στο ηλεκτρόδιο της φωτοανόδου, ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι NaOH ή KOH. Ο λόγος είναι για να ληφθεί υψηλό pH. Στο 1M NaOH, το pH είναι κοντά στο 13.0. Έτσι, στην παρουσία υψηλής συγκέντρωσης OH<sup>-</sup>, η αποδοτική παγίδευση των οπών και η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι εξασφαλισμένη. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν προστίθεται ένας οργανικός θυσιαστικός παράγοντας, ο οποίος αναμένεται να φωτοαποικοδομηθεί κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας PEC.

Όταν η κυψελίδα είναι δομημένη σε δύο διαμερίσματα, ένας βασικός ηλεκτρολύτης εισάγεται συχνά στο διαμέρισμα της ανόδου και ένας όξινος ηλεκτρολύτης (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) στο διαμέρισμα της καθόδου προσφέροντας έτσι τη χημική πόλωση στην κυψελίδα. Εκτός από τη χημική πόλωση, ο όξινος ηλεκτρολύτης στο διαμέρισμα της καθόδου διευκολύνει την κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου.



**Σχήμα. 5.7** Παράγοντας πλήρωσης. Η ποιότητα μιας συσκευής η οποία μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να χαρακτηριστεί από τον παράγοντα πλήρωσής της (FF). Η τάση εξόδου της συσκευής εξαρτάται από την αντίσταση του εξωτερικού φορτίου διαμέσου του οποίου ρέει το ρεύμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση. Όταν η αντίσταση είναι άπειρη, δηλαδή πολύ μεγάλη, η τάση είναι ίση με την τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$ . Όταν η αντίσταση είναι μηδέν, τότε η τάση είναι επίσης μηδέν και το ρεύμα αποκτά τη μέγιστη τιμή του, ίσο με το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ . Το ρεύμα εκφράζεται συνήθως ως η πυκνότητα ρεύματος  $J$ , δηλαδή το πηλίκο του ρεύματος διαιρούμενο με τη γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Αν  $J$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος της συσκευής σε τάση  $V$ , η ηλεκτρική πυκνότητα ισχύος δίνεται από το γινόμενο  $JV$ . Το FF τότε δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου  $(JV)_{max}$  είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος. Η παρούσα εικόνα εξηγεί το νόημα του FF να το καταλάβετε καλύτερα. Στο μέρος (A), υπάρχουν τρία τμήματα. Καμπύλες 1 και 2 περιγράφουν δύο πραγματικές καταστάσεις και οι κάθετες γραμμές (3) αντιστοιχούν σε μία ιδανική κατάσταση. Η ιδανική "καμπύλη" 3 παριστά μία κατάσταση όπου, όχι ανεξάρτητα από το πόσο μεγάλος είναι το εξωτερικό φορτίο, η συσκευή εξάγει πάντα το ίδιο (μέγιστο) ρεύμα. Ωστόσο, σε πραγματικές καταστάσεις, όταν η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου αυξάνει, πράγμα που σημαίνει αύξηση της τάσης εξόδου, το ρεύμα μειώνεται. Η διακύμανση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος στην εξόδου έναντι της τάσης δίνεται από τις αντίστοιχες καμπύλες στο μέρος (B). Η τελευταία έχει πάντα ένα μέγιστο, αλλά αυτό το ανώτατο όριο είναι μικρότερο, λιγότερο απότομο και μετατοπίζεται σε μικρότερες τάσεις καθώς η συσκευή αποκλίνει μακριά από την ιδανική περίπτωση. Η τιμή, τότε του FF και η θέση και η αξία των  $(JV)_{max}$  και είναι ενδεικτική της ποιότητας της συσκευής. Στην περίπτωση της PEC κυψελίδας, μεγάλα ιοντική αντίσταση, μεγάλης μεταφοράς φορτίου αντίστασης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη και άλλοι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν δυσμενώς την FF.

Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χημική πόλωση δεν προτείνεται για μια αυτοτροφοδοτούμενη κυψέλη. Ηλεκτρολύτης με υψηλό pH έχει επίσης χρησιμοποιηθεί με  $Fe_2O_3$  στη φωτοάνοδο, ωστόσο, άλλα οξείδια, όπως το  $ZnO$ , δεν μπορούν να διατηρηθούν σε αυτό το σκληρό χημικό περιβάλλον και απαιτούν ηπιότερους ηλεκτρολύτες όπως  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$  ή  $LiClO_4$ . Επειδή η παρουσία του  $OH^-$  υποβοηθά τη διαδικασία της φωτοαποικοδόμησης, ορισμένοι συγγραφείς προσθέτουν  $NaOH$  σε μέτριες συγκεντρώσεις (0.1M). Το  $Na_2SO_4$  έχει χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης σε βιο-φωτοκυψελίδες καυσίμων όπου οι φωτοδιασπάσιμες ουσίες είναι βιολογικής προέλευσης. Φωτοάνοδοι με ημιαγώγιμα οξείδια έχουν λιγότερο συχνά χρησιμοποιηθεί με όξινους ηλεκτρολύτες.



**Σχήμα. 5.8** Φωτογραφία ενός κατάλληλου εργαστηριακού διαμορφωμένου PEC αντιδραστήρα από πυρίμαχο γυαλί. Η μεμβράνη μεταφοράς ιόντων βρίσκεται στη μέση.

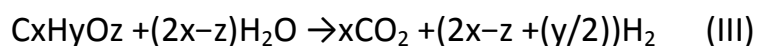
## 5.4 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEC

Με το σχεδιασμό μίας κυψελίδας PEC, εννοούμε την πραγματική γεωμετρία που χρησιμοποιείται για να δημιουργήσουμε ένα εργαστηριακό πρωτότυπο φωτοηλεκτροχημικής κυψέλης. Πολλές κυψέλες έχουν την γεωμετρία που απεικονίζεται στην Εικ.2. Πρόκειται για μια τυπική περίπτωση ενός σχήματος κυψελίδας τύπου-Η. Είναι δομημένη σε δύο διαμερίσματα που χωρίζονται από μία μεμβράνη μεταφοράς ιόντων. Μία τέτοια κυψελίδα με διαμερίσματα κυλινδρικής γεωμετρίας, που φέρουν τις κατάλληλες υποδοχές για ηλεκτρικές συνδέσεις καθώς επίσης εισόδους-εξόδους αερίου φαίνονται στη φωτογραφία του Σχ.9. Σε αυτή την κυψέλη, κάθε διαμέρισμα μπορεί να δεχθεί περίπου 200 ml ηλεκτρολύτη, τα οποία μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν υπό διοχέτευση αερίου ή μαγνητική ανάδευση. Ωστόσο, στο κελί του Σχ.9, η απόσταση μεταξύ της ανόδου και του ηλεκτροδίου καθόδου είναι 17 cm. Αυτή είναι μάλλον μία υπερβολικά μεγάλη απόσταση που αυξάνει την ιοντική αντίσταση της κυψέλης. Η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου επηρεάζει τον παράγοντα πληρώσεως της κυψέλης, δηλαδή, FF μειώνεται καθώς η απόσταση (και η ιοντική αντίσταση) αυξάνεται. Είναι τότε προτιμότερο να φέρουμε τα δύο ηλεκτρόδια όσο το δυνατόν πλησιέστερα. Σε μία δημοσίευση ο ηλεκτροκαταλύτης αποτίθεται πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο από ανοξείδωτο πλέγμα, το οποίο είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στην άνοδο. Το σύστημα των δύο ηλεκτροδίων βυθίζεται στον ηλεκτρολύτη δημιουργώντας έτσι μία κυψελίδα με ένα διαμέρισμα. Πιστεύουμε ότι η γεωμετρία της κυψέλης αφήνει περιθώρια για έμπνευση, αλλά τα παραπάνω παραδείγματα μας καθοδηγούν για αρχή.

## 5.5 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

### 5.5.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

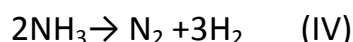
Ένα από τα πλεονεκτήματα των φωτοκαταλυτών, ιδίως, των ημιαγώγιμων φωτοκαταλυτών οξειδίων μετάλλων, είναι ότι δεν είναι επιλεκτικοί. Οποιαδήποτε οργανική ουσία μπορεί να φωτοαποικοδομηθεί. Το πλεονέκτημα αυτό μεταφέρεται στις φωτοανόδους και τελικά σε PFC (Photofuelcells). Από αυτή την άποψη, ένα PFC είναι πιο ενδιαφέρον από μια κυψέλη καυσίμου. Σε μία κυψέλη καυσίμου, οι δαπανηροί καταλύτες είναι απαραίτητοι για να αποσυντεθούν μερικά επιλεγμένα οργανικά καύσιμα και είναι συχνά αναγκαία η διεξαγωγή της διαδικασίας σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Στην περίπτωση μιας PFC, η ακτινοβολία διέγερσης είναι η μόνη αναγκαιότητα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς επιλεκτικότητα όσον αφορά τα καύσιμα, δηλαδή φωτοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες. Επιπλέον, το ίδιο το νερό μπορεί να χωριστεί σε μία κυψέλη PEC και να παράγει καύσιμο. Αυτό είναι ένα καλό σημείο για να ξεκινήσουμε, αλλά δεν προσφέρουν όλες οι οργανικές ουσίες την ίδια παραγωγή ενέργειας, είτε από την άποψη της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είτε από την άποψη της μοριακής παραγωγής υδρογόνου. Οι περισσότεροι ερευνητές επιλέγουν να μελετήσουν τη μεθανόλη, την αιθανόλη ή τη γλυκερίνη ως πρότυπα καύσιμα. Υπάρχουν τρεις καλοί λόγοι για την επιλογή αυτή: (1) οι εν λόγω ουσίες δίνουν την υψηλότερη απόδοση: (2) έχουν μελετηθεί εκτενώς, έτσι υπάρχουν πολλές πληροφορίες για αυτές και (3) είναι προϊόντα της βιομάζας, κατά συνέπεια, διαθέσιμα και ανανεώσιμα. Συγκεκριμένα, η γλυκερίνη είναι ένα υποπροϊόν του βιο-ντίζελ και είναι πλέον διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες. Επιπλέον εκτός από αλκοόλες με μικρό μήκος αλυσίδας και τη γλυκερίνη, άλλα σάκχαρα, οργανικά οξέα, αλδεΐδες και κετόνες είναι επίσης δημοφιλείς επιλογές για PC και PEC παραγωγή του υδρογόνου. Το γενικό πλάνο αντιδράσεων για το φωτοκαταλυτικό ανασχηματισμό, δηλαδή τη φωτοδιάσπαση και μεταλλοποίηση απουσία του  $O_2$ , με το νερό να παίζει το ρόλο οξειδωτικού μέσου, για τις ουσίες του γενικού τύπου  $C_xH_yO_z$ , δίνεται από η ακόλουθη αντίδραση:



Όταν το σύστημα αυτό τεθεί σε εφαρμογή σε ένα κελί PEC, ένας σχετικά μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων θα έπρεπε να διοχετευθεί μέσω του εξωτερικού κυκλώματος για να ανάγει τα ιόντα υδρογόνου και να παράγει το μοριακό υδρογόνο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των αλκοολών που αντιστοιχούν 6 ηλεκτρόνια ανά άτομο άνθρακα. Εντούτοις, η αντίδραση (III) είναι ένα συνολικό σχέδιο και

πραγματοποιείται σε βήματα. Οι μικρότερου μεγέθους αλκοόλες είναι στην πραγματικότητα ευκολότερο να φωτοαποικοδομηθούν και να μεταλλοποιηθούν από ότι οι ομόλογές τους με μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

Πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι μια ευρεία επιλογή των οργανικών ουσιών που θεωρούνται απόβλητα ή ρύποι μπορούν να φωτοαποικοδομηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνεται στις εργασίες Kaneko και άλλων, που έχουν επεξεργαστεί μια μεγάλη ποικιλία από βιολογικά απόβλητα για να λειτουργήσουν μια PFC. Ένα τυπικό καύσιμο σε αυτές τις εργασίες ήταν η αμμωνία που υπακούει το ακόλουθο σχέδιο μεταλλοποίησης:



ενώ οι παρόμοιες διαδρομές μπορούν να επισημανθούν και για πιο περίπλοκες ουσίες. Όλα αυτά τα παραδείγματα δείχνουν ότι υπάρχει μια καλή βάση για να υποστηρίξει της ιδέας για τη χρησιμοποίηση PFCs για να αποσυντεθούν οργανικά απόβλητα και να παραχθούν χρησιμοποιήσιμες μορφές ενέργειας, όπως η ηλεκτρική ενέργεια και το υδρογόνο.

Στην περίπτωση μη οξειδικών ημιαγωγίμων φωτοκαταλυτών, ο θυσιαστικός παράγοντας είναι σπάνια ένα οργανικό υλικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ανόργανα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως  $\text{Na}_2\text{S}$  και  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Ωστόσο, οι κυψέλες PEC που λειτουργούν με κβαντικές κουκίδες συνδεδεμένες στο διοξείδιο του τιτανίου μπορούν να δουλέψουν με οργανικά υλικά, όπως την αιθανόλη και την γλυκερίνη.

## 5.6 Η ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PEC ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

### 5.6.1 ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ PEC

Ο υπολογισμός της απόδοσης των PEC κυψελίδων έχει προκαλέσει κάποια προβλήματα. Η αποδοτικότητα μιας συσκευής PV είναι ο λόγος της ηλεκτρικής ισχύς εξόδου από τη συσκευή διαιρούμενη με την ισχύ φωτός που προσπίπτει στη συσκευή. Στην περίπτωση των PEC κυψελίδων μέτρηση της απόδοσης είναι πιο περίπλοκη. Ο λόγος είναι ότι επιπρόσθετα με την ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας, πρέπει κανείς να λάβει υπόψη την αποτελεσματική παραγωγή ενέργειας που σχετίζεται με την παραγωγή καυσίμων, τη χημική ενέργεια που απελευθερώνεται από την φωτοδιασπώμενη ουσία και την εισροή ενέργειας από την

οποιαδήποτε εφαρμογή δυναμικού. Δυστυχώς, δεν υπάρχει κοινή γλώσσα μέχρι στιγμής που θα τυποποιούσε αυτές τις παραμέτρους. Μια πρόσφατη ανασκόπηση παραθέτει τις διαφορετικές μεθόδους στον υπολογισμό της απόδοσης των κυψελίδων PEC και τα διάφορα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην εφαρμογή των σχετικών προτύπων.

Οι ακόλουθες δύο κβαντικές αποδόσεις γενικά ορίζονται για ηλιακές κυψέλες:

(1) Εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) και απόδοση μετατροπής της ενέργειας προσπίπτοντος φωτονίου σε ρεύμα (IPCE). EQE μίας ηλιακής κυψέλης είναι ο αριθμός των φορέων φορτίου που παράγεται από την κυψέλη προς τον αριθμό των προσπίπτοντων φωτονίων επί της κυψέλης. IPCE είναι ένας τρόπος για να εκφραστεί η εξωτερική κβαντική απόδοση. IPCE είναι ένα μέτρο της αποδοτικότητας της κυψέλης να μετατρέψει τα προσπίπτοντα φωτόνια μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P(\text{mW}/\text{cm}^2)}, \quad (3)$$

όπου  $J_{sc}$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος βραχυκύκλωσης και το  $P$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα δεδομένο μήκος κύματος  $\lambda$ . IPCE είναι ένας καθαρός αριθμός χωρίς μονάδες. Με την καταγραφή του IPCE σε διαφορετικά μήκη κύματος, είναι δυνατό να κριθεί η αποδοτικότητα της κυψέλης σε σχέση με τη φασματική απόκριση του φωτοκαταλύτη ή ενός συστήματος συνδυασμένων φωτοκαταλυτών ή ευαισθητοποιημένου καταλύτη. Η τιμή του IPCE αναμένεται να ποικίλλει μεταξύ 0 και 1.

(2) Εσωτερική κβαντική απόδοση (IQE). IQE είναι ο λόγος του αριθμού φορέων φορτίου που παράγεται από την κυψέλη επί του πραγματικού αριθμού των φωτονίων που απορροφούνται από την κυψέλη. Δεν απορροφούνται όλα τα προσπίπτοντα φωτόνια από την κυψέλη, αφού ένα ποσοστό από αυτά περνά μέσα από την κυψέλη ή ανακλάται στην επιφάνεια. Συνεπώς, το IQE αναμένεται να είναι ένας μεγαλύτερος αριθμός από ότι το EQE αλλά μεταβάλλεται επίσης μεταξύ 0 και 1.

Τόσο το EQE και το IQE μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκφράσουν την αποδοτικότητα των PEC κυψελίδων. Πράγματι, το IPCE έχει μετρηθεί σε αρκετές περιπτώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις IPCE εκφράζεται επί τοις εκατό. Έτσι IPCE% αναμένεται να μεταβάλλεται μεταξύ 0 και 100. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι % IPCE τιμές για τις PEC κυψελίδες είναι μικρές. Μερικοί συγγραφείς διαπίστωσαν σχετικά μεγάλες τιμές επειδή η ζώνη μήκους κύματος που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν αρκετά στενή. Ως εκ τούτου, η σύγκριση έχει νόημα μόνο για τα ίδια συστήματα και αλλάζοντας μόνο μία παράμετρο κάθε φορά. Ασυνήθιστα



υψηλές τιμές της IPCE σε PEC κυψελίδες προκύπτουν από φαινόμενα "διπλασιασμού του ρεύματος".

Μια άλλη ισοδύναμη έκφραση του EQE για ένα κελί PEC μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\eta = \frac{\Delta G^0 \times R}{P} \quad (4)$$

όπου  $\Delta G^0$  είναι η τυπική ενέργεια Gibbs για την φωτοδιασπώμενη ουσία πολλαπλασιαζόμενη με το ρυθμό σχηματισμού R των καυσίμων σε moles / δευτερόλεπτο και διαιρούμενη με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Εάν, εκτός από το  $\Delta G^0$  χρησιμοποιούμε το αντίστοιχο δυναμικό, υπολογιζόμενο από  $E = \Delta G^0 / nF$  όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην διαδικασία φωτοαποικοδόμησης και F είναι η σταθερά Faraday, δηλαδή 96485 C/mol, τότε

$$\eta = \frac{E \times I}{P} \quad (5)$$

όπου I είναι το ρεύμα που εμπλέκεται στη διαδικασία της αποικοδόμησης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της διάσπασης του νερού  $E = 1,23$  V. Η τιμή του  $\eta$ , όταν αναφέρεται στην παραγωγή καυσίμου από μία PEC κυψελίδα, θα είναι υπερεκτιμημένο αν το I ληφθεί ως ρεύμα, το οποίο είναι πραγματικά μετρημένο με όργανο. Ο ασφαλέστερος τρόπος είναι να υπολογίσεις το I, από την τιμή η οποία αντιστοιχεί στην παραγόμενη ποσότητα καυσίμων. Έτσι για παράδειγμα, εάν η συσκευή παράγει 2  $\mu\text{mol} / \text{min}$  υδρογόνου, τη στιγμή που δύο ηλεκτρόνια αντιστοιχούν σε ένα μόριο  $\text{H}_2$ , αναμένουμε ότι το αντίστοιχο ρεύμα θα είναι  $I = 2$  (ηλεκτρόνια / molecule)  $\times$  (2  $\times 10^{-6}$  mol/60 s)  $\times$  6,023  $\times 10^{23}$  (molecules / mole)  $\times$  1,602  $\times 10^{-19}$  (C / ηλεκτρόνιο) = 6,4 mA. Στην περίπτωση όπου η τάση πόλωσης εφαρμόζεται VAPP, τότε η εξίσωση (5) θα πρέπει να αντικατασταθεί από την ακόλουθη εξίσωση:

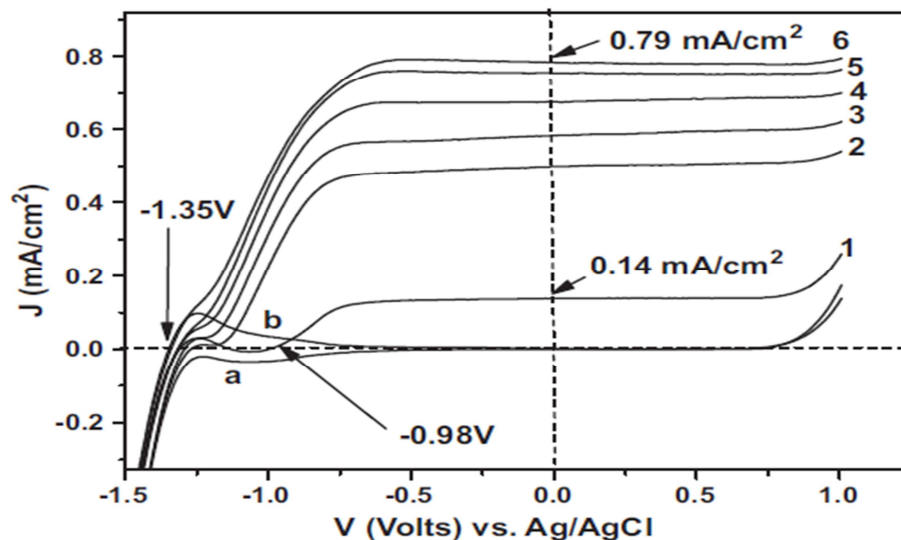
$$\eta = \frac{(E - V_{\text{app}}) \times I}{P} \quad (6)$$

Αυτό το τελευταίο μοντέλο για τη μέτρηση της αποδοτικότητας έχει εφαρμοστεί σε αρκετές περιπτώσεις. Το μοντέλο των εξισώσεων (5) και (6) είναι απλό και σαφές. Είναι απαραίτητη η προσοχή μόνο για τον προσδιορισμό του E, σε κάθε περίπτωση.

Μερικοί συγγραφείς προτιμούν τη χρησιμοποίηση ενός μοντέλου IQE, προσαρμοσμένο στις PFC, για τον υπολογισμό της αποδοτικότητας στην περίπτωση της αποικοδόμησης οργανικών υλικών. Το  $\eta$  τότε δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\eta = \frac{N_m \times n}{N_{\text{eff}}} \quad (7)$$

όπου  $N_m$  είναι ο αριθμός των μορίων που αποσυντίθεται μέσα στη μονάδα του χρόνου,  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αποικοδόμηση του κάθε μορίου και  $N_{\text{eff}}$  είναι ο πραγματικός αριθμός των φωτονίων που εμπλέκονται στο φωτοαποικοδόμηση στη μονάδα του χρόνου. Προσοχή απαιτείται σε αυτό το μοντέλο για τον σωστό υπολογισμό του  $N_{\text{eff}}$ .



**Σχήμα. 5.9** Η διακύμανση της πυκνότητας του ρεύματος  $J$  με την τάση σε έναν αντιδραστήρα με ενιαίο διαμέρισμα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν FTO που έφερε ναοκρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου. Το counter ηλεκτρόδιο ήταν ένα ύφασμα άνθρακα που φέρει μια Pt / Carbon-μαύρο ηλεκτροκαταλύτη. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 0.2MNaOH. Οι καμπύλες 1-6 καταγράφηκαν κάτω από UVA (Black Light) ακτινοβολία και αντιστοιχούν σε διάφορα ποσοστά όγκου αιθανόλης: (1) 0 (2) 0.1 (3) 1,0 (4) 5 (5) 10 Και (6) 20. Καμπύλες (α) και (β) καταγράφηκαν στο σκοτάδι: (α) απουσία αιθανόλης και (β) υπό την παρουσία 20v% αιθανόλης.

## 5.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανασκόπηση αυτή της βιβλιογραφίας έδειξε ότι μία PFC κυψελίδα μπορεί εύκολα να κατασκευαστεί και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταναλώνει μία οργανική ουσία (δηλαδή ένα καύσιμο) για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια, όταν η φωτοάνοδος διεγείρεται από την κατάλληλη ακτινοβολία. Η βασική διαμόρφωση κυψελίδων δεν έχει αλλάξει με τα χρόνια αλλά ο σχεδιασμός των κατάλληλα γεωμετρικά σχεδιασμένων κυψελίδων αφήνει πολλά περιθώρια για έμπνευση και πρωτοβουλία. Μια τυπική επιλογή ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη είναι το νανοκρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου αλλά και άλλοι ημιαγωγοί, όπως ZnO, καθώς και συνδυασμοί ημιαγωγών δημιουργώντας μια μεγάλη γκάμα υλικών για την κατασκευή φωτοανόδων. Παρόλα αυτά, οι μελέτες για το διοξείδιο του τιτανίου είναι εξαντλητικές, οι διάφορες νανοδομές διοξειδίου του τιτανίου μελετούνται με μεγάλο ζήλο. Αντιθέτως, η επιλογή των ηλεκτροκαταλυτών για το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι περιορισμένη αλλά αφήνει ακόμη αρκετά περιθώρια για έρευνα. Το ίδιο ισχύει και για την επιλογή των ηλεκτρολυτών. Μηχανιστικές μελέτες για την υποβάθμιση των καυσίμων για κυψελίδες PFCs είναι γνωστές κυρίως για τη μεθανόλη και την αιθανόλη και λιγότερο για τη γλυκερίνη. Μελέτες για τα σάκχαρα μπορούν να έχουν ενδιαφέρον. Η διαδρομή της φωτοαποικοδόμησης μιας οργανικής ουσίας προς την ανοργανοποίηση φαίνεται να εξαρτάται από μια λεπτή ισορροπία μεταξύ του αριθμού των ηλεκτρονίων που ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και εκείνων που μπορεί να είναι διαθέσιμα για τη διαδικασία της φωτοαποικοδόμησης. Μία κυψελίδα PEC που λειτουργεί με την κάθοδο σε απουσία οξυγόνου παράγει υδρογόνο. Άλλα καύσιμα μπορούν να παραχθούν κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες όπως παραπροϊόντα της διεργασίας φωτοαποικοδόμησης. Συνεπώς, καύσιμα και ηλεκτρική παραγωγή μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα σε μία PEC κυψέλη. Ωστόσο, οι ερευνητές που ασχολούνται με αυτό το πεδίο συνειδητοποιούν ότι περισσότερο υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σε μία PC από ότι σε μία PEC κυψελίδα. Επομένως, φαίνεται ότι μια PFC, δηλαδή μία κυψέλη σχεδιασμένη να παράγει μόνο ηλεκτρική ενέργεια, είναι πιο αποδοτική. Όλα αυτά τα θέματα έχουν μελετηθεί στο παρελθόν, αλλά ακόμη τα αναπάντητα ερωτήματα που υπάρχουν είναι πολλά και απαιτείται περισσότερη έρευνα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ : Παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού από φωτοβολταϊκό. Μελέτη κάλυψης των ενεργειακών αναγκών του κτιρίου του παραρτήματος Χανίων του ΤΕΙ Κρήτης με σύστημα φωτοβολταϊκή γεννήτρια-υδρογόνου-κυψέλες καυσίμου (2005).
2. ΛΙΑΝΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ : Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell (2011).
3. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ : Φωτοηλεκτροκαταλυτική αδρανοποίηση του αντιβιοτικού σουλφαμεθαζίνη (2009).
4. ΗΛΙΑΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ : Χημική σύνθεση νανοκόνεων οξειδίου του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους απόδοσης για τη διάσπαση υδατικού διαλύματος του μπλε μεθυλενίου (2011).
5. ΣΤΕΡΓΙΟΠΟΥΛΟΣ ΘΩΜΑΣ : Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροχημικών ηλιακών κυψελίδων (2006).
6. [www.fuelcell.com](http://www.fuelcell.com)