



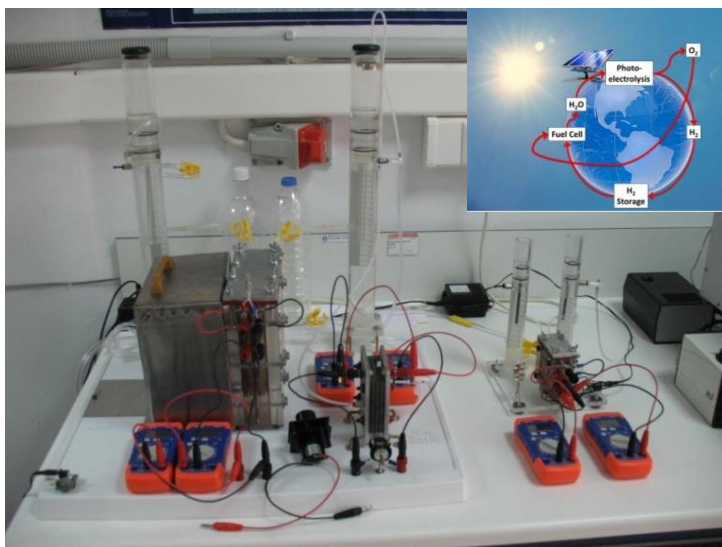
**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

---

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (Μ.Δ.Ε.)  
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ,  
ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΟΜΠΟΤΙΚΗΣ»**

---

**«Ανάπτυξη συστήματος φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας –  
κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)  
για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος»**



**Μεταπτυχιακή Εργασία**

Εκπόνηση: Καγιαμπάκης Εμμανουήλ

A.M. Φοιτητή (2013): ΜΗ38

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Κατσαράκης Νικόλαος

Ηράκλειο 2015





**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**

---

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

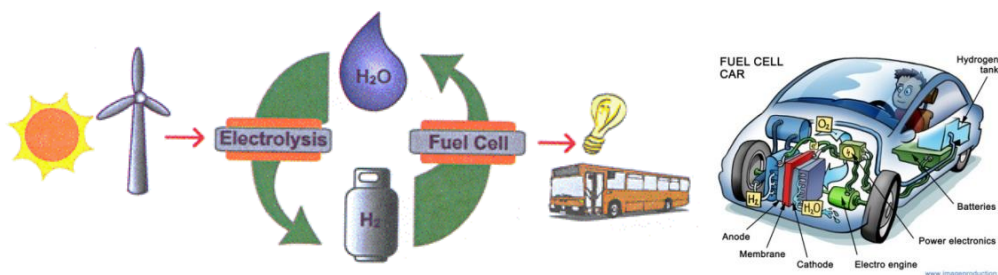
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (Μ.Δ.Ε.)**

**«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ,**

**ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΟΜΠΟΤΙΚΗΣ»**

---

**«Ανάπτυξη συστήματος φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας –  
κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)  
για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος»**



**Μεταπτυχιακή Εργασία**

Εκπόνηση: Καγιαμπάκης Εμμανουήλ

Α.Μ. Φοιτητή (2013): ΜΗ38

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Κατσαράκης Νικόλαος

Ηράκλειο 2015







## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	ii
Περίληψη .....	v
Abstract.....	vi
Εισαγωγή.....	viii
<b>I. Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>2</b>
1. Γενικά για το Υδρογόνο .....	3
2. Ενεργειακός Κύκλος Υδρογόνου .....	4
2.1 Παραγωγή Υδρογόνου από ΑΠΕ .....	5
2.2 Αποθήκευση & Μεταφορά Υδρογόνου.....	6
2.3 Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου .....	7
3. Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης του Νερού .....	8
4. Φωτο-ηλεκτρο-κατάλυση .....	9
5. Σκοπός της Εργασίας.....	10
<b>II. Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>12</b>
1. Υλικά & Μέθοδοι .....	14
1.1. Κατασκευή Μονάδας Κυψέλης Καυσίμου.....	16
1.2. Κατασκευή ΦωτοΗλεκτροΧημικών (ΦΗΧ) Συστημάτων .....	20
1.3 Στήλες Αποθήκευσης Παραγόμενων Αερίων.....	25
1.4. Παρασκευή Φωτοκαταλυτών (Φωτοάνοδοι).....	26
1.5. Χαρακτηρισμός των Επιστρώσεων των Δειγμάτων - Ηλεκτροδίων .....	36
1.5.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M) .....	37
1.5.2. Δομικός Χαρακτηρισμός: Περίθλαση ακτίνων - X (XRD) .....	39
1.5.3. Δομικός Χαρακτηρισμός: Φασματοσκοπία Raman .....	41
1.5.4. Οπτικός Χαρακτηρισμός: Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	42
1.6. Κυκλική Βολταμετρία.....	43
1.7. Πηγές Υπεριώδων Ακτινοβολιών UV (Ultraviolet) .....	46
1.8. Περιγραφή Πειράματος - Ηλεκτρολυτικής Παραγωγής Υδρογόνου.....	51
1.9. Περιγραφή Πειράματος - Φωτοηλεκτροχημικής Διάσπασης του Νερού .....	54
1.10. Περιγραφή Πειράματος - Φωτοκατάλυση για την παραγωγή H <sub>2</sub> .....	55
1.11. Περιγραφή Πειράματος - Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με χρήση Κυψέλης Καυσίμου Υδρογόνου.....	59
1.12. Αέρια Χρωματογραφία (GC/TCD/FID).....	61
2. Αποτελέσματα.....	64
2.1. Μονάδα Ηλεκτρόλυσης.....	66
2.2. Κυκλική Βολταμετρία.....	71
2.3. Μονάδα Φωτο-Ηλεκτρο-Κατάλυσης .....	76
2.4. Μονάδα Συστοιχίας Κυψέλης Καυσίμου (Stack Fuel cells) .....	84
<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>88</b>
<b>Βιβλιογραφία - Ιστότοποι.....</b>	<b>92</b>
Παράρτημα I (Μελέτη - Διαγράμματα Λαμπτήρων UV - Lamps Spectrum).....	100
Παράρτημα II (Μελέτη - Διαγράμματα Γυαλιών UV) .....	109
Παράρτημα III (Μελέτη - Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας) .....	115
Παράρτημα IV (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Κυψέλης Καυσίμου).....	132
Παράρτημα V (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος) .....	136
Παράρτημα VI (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος) .....	139
Παράρτημα VII (Φωτογραφικό Υλικό - Θάλαμος UV Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας).....	144
Παράρτημα VIII (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Φατεινών Πηγών UV).....	145
Παράρτημα IX (Φωτογραφικό Υλικό - Δοκιμαστικές Λειτουργίες & Τελική Μορφή).....	147
Παράρτημα X (Φωτογραφικό Υλικό - Τοποθέτηση & Λειτουργία στο Εργαστήριο) .....	151
Παράρτημα XI (UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector ) .....	156

Επιβλέπων καθηγητής Μεταπτυχιακής Εργασίας: *Δρ. Κατσαράκης Νικ.,*

Τριμελής Επιτροπή Μεταπτυχιακής Εργασίας:

*1. Δρ. Κατσαράκης Νικόλαος,*

*2. Δρ. Κουδουμάς Εμμανουήλ. και*

*3. Δρ. Γεωργίου Στρατής.*

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Αρχικά θα ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Κατσαράκη, υπεύθυνο της ανάθεσης του θέματος της μεταπτυχιακής μου διατριβής, για την πολύτιμη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επιπλέον, θα ήθελα να απευθύνω ένα ευχαριστώ στους συνεργάτες που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας:

α. στη Μαρία Αποστολοπούλου που επιμελήθηκε - συνέβαλε στην πολύωρη διαδικασία της Κυκλικής Βολταμετρίας,

β. στην Εύα Βασιλάκη που επιμελήθηκε για την κατασκευή των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  sol-gel και τον χαρακτηρισμό αυτών,

γ. στη Δήμητρα Βερνάρδου για την επιστημονική βοήθεια με συμβουλές αναφορικά με την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων,

δ. στο Ζαχαρία Βισκαδουράκη που επιμελήθηκε για την κατασκευή των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  pasta - DoctorBlade και τον χαρακτηρισμό αυτών,

ε. στο Σπύρο Δοκιανάκη για την βοήθεια στην αέρια χρωματογραφία, με στόχο την ανίχνευση του Υδρογόνου,

στ. στο Γιάννη Στεφανάκη για την διάθεση των Εργαστηρίων και την τεχνική υποστήριξη,

ζ. καθώς και τον διευθυντή του σχολείου του ΕΠΑ.Λ. Ηρακλείου κ. Αρχοντάκη Κωνσταντίνο, για την διάθεση ειδικού χώρου, (Πρότυπου Εργαστηρίου Εναλλακτικής Διαχείρισης των ΑΠΕ με την Τεχνολογία Υδρογόνου & Ηλεκτρικού Αυτοκινήτου), για την υλοποίηση, κατασκευή και δοκιμαστικών λειτουργιών των ΦωτοΗλεκτροΧημικών Κυψελίδων της εργασίας,

η. ενώ δεν θα πρέπει να παραλείψω τις επιστημονικές συμβουλές και επιπλέον συνεργατών - συναδέλφων Καθηγητών Χημείας όπως το Γιώργο Ζαπονάκη, και την Ελευθερία Φανουράκη.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω για την στήριξη και την αμέριστη συμπαράσταση από την πλευρά της οικογένειάς μου, τη σύζυγο μου Δέσποινα Μπούρα και την κατανόηση των παιδιών μου Γιάννη και Ραφαηλίας, όπου και αφιερώνω την παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία.

Καγιαμπάκης Εμμανουήλ

Δεκέμβριος, 2015

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν ο σχεδιασμός, η μελέτη και η ανάπτυξη φωτοηλεκτροχημικού (ΦΗΧ) συστήματος, που να μπορεί να λειτουργεί εναλλακτικά και ως μονάδα ηλεκτρόλυσης με Ηλεκτρόδια INOX316 για την παραγωγή υδρογόνου. Για τις ανάγκες της εργασίας κατασκευάστηκαν 2 μεγέθη ΦΗΧ κυψελίδων, ενεργής επιφάνειας  $100\text{cm}^2$  και  $6,5\text{cm}^2$ , αντίστοιχα.

Το παραγόμενο υδρογόνο αρχικά ανιχνεύεται σε κάθε περίπτωση, με τη χρήση συστήματος αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή TCD.

Στη συνέχεια το υδρογόνο διατίθεται για την τροφοδοσία συστοιχίας κυψελών καυσίμου Υδρογόνου (Hydrogen Stack Fuel Cells), τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM - Proton Exchange Membrane), η οποία κατασκευάστηκε στα πλαίσια της εργασίας, για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Για την καθ' αυτού λειτουργία του ΦΗΧ Συστήματος, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) (φωτο-άνοδος) / λευκόχρυσου (Pt), τα οποία δοκιμάστηκαν σε διάφορους ηλεκτρολύτες. Η καταγραφή των χαρακτηριστικών τάσης/ρεύματος πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.

Η ΦΗΧ κυψέλη χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκυψέλη καυσίμου (Photofuel cell, PFC) για την απευθείας παραγωγή ρεύματος, με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων, όπως της μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Επίσης, αναλύθηκαν οι παράμετροι λειτουργίας των ΦΗΧ κυψελίδων και της κυψέλης καυσίμου ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοσή τους για τις πειραματικές συνθήκες.

**Λέξεις κλειδιά:** φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, κυψέλες καυσίμου, φωτοκυψέλη καυσίμου, ηλεκτρόλυση, παραγωγή υδρογόνου.

## Abstract

In this thesis, the study, design and implementation of two photoelectrochemical (PEC) cell systems having active surface areas of  $100\text{cm}^2$  and  $6.5\text{cm}^2$ , is described. The systems can alternatively operate as hydrogen production electrolysis units utilizing INOX316 electrodes.

The generated hydrogen initially was detected in each case, with a gas chromatography system, carrying a TCD detector. Then the hydrogen supplied to the fuel cell array power Hydrogen (Hydrogen Stack Fuel Cells), type proton exchange membrane (PEM - Proton Exchange Membrane), which was constructed as part of the work, for the production of electricity.

The basic function of PEC cell systems utilizes titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) (anode) / platinum (Pt) electrodes, which were tested in several electrolyte solutions. The voltage/current data were obtained with the use of cyclic voltammetry.

The PEC cell systems used as a Photofuel cell, (PFC), for the direct current output, with organic pollutants degradation, such as that of methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), was also investigated.

In order to optimize the PEC and fuel cell systems performances, basic analysis of the operating parameters, was also performed.

**Keywords:** Photoelectrochemical cell, fuel cell, photofuelcell, electrolysis, hydrogen production.



## Εισαγωγή

Στη σύγχρονη εποχή, το σύνολο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων είναι συνδεδεμένο με την χρήση ενέργειας. Η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να αξιοποιηθεί χρησιμοποιώντας τα *Φωτοηλεκτροχημικά/Φωτοχημικά/Φωτοκαταλυτικά/Φωτοβιολογικά Συστήματα* [1α].

Η αρχή λειτουργίας των φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων στηρίζεται κατά κύριο λόγο στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας μέσω ενός υλικού (ημιαγωγοί όπως το  $TiO_2$ ). Αυτό έχει την ικανότητα να απορροφά την ενέργεια των φωτονίων και τα ηλεκτρόνια του να διεγείρονται σε ενεργειακή στάθμη κατάλληλη, για άμεση παραγωγή ρεύματος, με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων ενώ μπορεί να επιτευχθεί η διάσπαση του νερού. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί μία υποσχόμενη λύση του ενεργειακού προβλήματος, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να στρέφεται τόσο σε πρακτικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο.

Στα πλαίσια της εργασίας στο πρώτο μέρος γίνεται μια θεωρητική αναφορά, εστιάζοντας στον ενεργειακό κύκλο με την τεχνολογία του υδρογόνου (ΑΠΕ - Παραγωγή Υδρογόνου - Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας - καθώς και της φωτοηλεκτροκατάλυσης).

Στη συνέχεια στο δεύτερο μέρος παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα, σχετικά με τα Υλικά και τους Μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά γίνεται μια εκτενής αναφορά στον τρόπο κατασκευής, στη μελέτη και στην περιγραφή πειραμάτων, των 2 Φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων, (διαφορετικών διαστάσεων), που έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν άλλοτε ως διάταξη Ηλεκτρόλυσης και άλλοτε ως διάταξη Φωτοκατάλυσης.

Επίσης, γίνεται ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας κυψέλης καυσίμου που έχει τη δυνατότητα να απορροφά το παραγόμενο υδρογόνο των παραπάνω διατάξεων, σε κάθε περίπτωση λειτουργίας των και να το μετατρέπει σε Ηλεκτρική ενέργεια.

Παράλληλα, στη συγκεκριμένη ενότητα περιγράφεται η εναπόθεση και οι μέθοδοι ανίχνευσης, χαρακτηρισμού και προσδιορισμού των επιλεγθέντων υλικών που χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο της εργασίας.

Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα από την ενδεικτική - πειραματική λειτουργία των συστημάτων, τόσο των Φωτοηλεκτροχημικών διατάξεων και για τις δυο περιπτώσεις λειτουργίας, όσο και της κυψέλης καυσίμου.

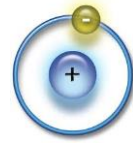




# I. Θεωρητικό Μέρος



## 1. Γενικά για το Υδρογόνο



Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο που σχηματίστηκε μετά το Big Bang καθώς είναι και το πιο κοινό στοιχείο το οποίο υπάρχει άφθονο στο σύμπαν. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, καθώς αποτελεί αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο H και ατομικό αριθμό 1 ενώ 1kg H<sub>2</sub> έχει ανώτερη θερμότητα δύναμη 142MJ. [2]. Με ατομική μάζα 1,00794amu, το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Το 1885 ο Ζίγκμουντ Βρομπλέφσκι (Zygmunt Florenty Wróblewski) δημοσίευσε την κρίσιμη θερμοκρασία του υδρογόνου ως 33K, την κρίσιμη πίεση 13,3 ατμόσφαιρες και το σημείο βρασμού 23K. Συγκεκριμένα στους 0°C, το υδρογόνο έχει πυκνότητα 0,0899kg/m<sup>3</sup>, περίπου δέκα φορές μικρότερη από την πυκνότητα του αέρα. Συνήθως βρίσκεται στη μορφή του οξειδίου του, στο νερό, στους υδρογονάνθρακες, στα φυτά και στη βιομάζα. Αυτό είναι και ο λόγος που τίθεται το πρόβλημα της παραγωγής του.

Το υδρογόνο διαθέτει την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση ανά μονάδα βάρους, το οποίο είναι 2,75 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των καυσίμων που προέρχονται από υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα 1kg υδρογόνου περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2,1 kg φυσικού αερίου ή 2,8 kg βενζίνης (120,7 kJ/kg) [3].

Το Υδρογόνο χρησιμοποιείται στα διαστημικά προγράμματα της NASA, τόσο ως καύσιμο για τα διαστημικά λεωφορεία αλλά και στις κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται ήδη ως υποκατάστατα των μπαταριών και των γεννητριών αερίου, αφού μπορούν να παραχθούν σε διάφορες κλίμακες για να κινήσουν όχι μόνο μικρά αλλά και μεγάλα ηλεκτρικά οχήματα. Το υδρογόνο παρέχει πολύ πιο «**πυκνή**» **ενέργεια** από τη βενζίνη. Μόλις 5kg υδρογόνου παρέχουν αυτονομία 480km σε ένα οικογενειακό αυτοκίνητο, περίπου διπλάσια από αυτή της ισοδύναμης ποσότητας βενζίνης. Η υδρογονοκίνηση θα συμβάλλει στην απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και την ανάσχεση της κλιματικής αλλαγής. Μια κυψέλη καυσίμου διαρκεί για 5000 ώρες ή 240.000km προτού χρειαστεί να αντικατασταθεί σε ένα οικογενειακό αυτοκίνητο. Σύμφωνα με το Εθνικό Πρόγραμμα Υδρογόνου των Ηνωμένων Πολιτειών, η συμβολή του υδρογόνου στη συνολική ενεργειακή αγορά αναμένεται να είναι 8-10% μέχρι το 2025 [4].

Για όλους τους λόγους που προαναφέρθηκαν, το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ένα πολύ υποσχόμενο καύσιμο του μέλλοντος με ποικίλες εφαρμογές, συμβάλλοντας στην οικονομική ανάπτυξη της χώρας, και στην προστασία του περιβάλλοντος.

## 2. Ενεργειακός Κύκλος Υδρογόνου

Το υδρογόνο αναμένεται να αποτελέσει ένα βασικό θεμέλιο λίθο για τη δημιουργία ενός ολοκληρωμένου ενεργειακού συστήματος το οποίο θα βασίζεται στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ). Η χρήση της αιολικής, της υδροηλεκτρικής και της ηλιακής ενέργειας

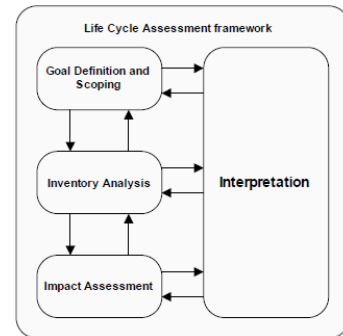
Solar-Hydrogen Energy Cycle



Εικόνα 1 ΑΠΕ & Ενεργειακός Κύκλος H<sub>2</sub>

για την παραγωγή του υδρογόνου αποτελούν τις πιο ήπιες περιβαλλοντικά μεθόδους [6]. Αν και το υδρογόνο θεωρείται γενικά καθαρό καύσιμο, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι η μέθοδος παραγωγής του, διαδραματίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο σε επίπεδο περιβαλλοντικών επιδράσεων.

Η Εξέταση - Ανάλυση των Κύκλων Ζωής (ΑΚΖ) των διαφορετικών σεναρίων παραγωγής δίνει μια πλήρη εικόνα για τα περιβαλλοντικά φορτία που σχετίζονται με την παραγωγή υδρογόνου [10]. Η ΑΚΖ των σεναρίων παραγωγής υδρογόνου δείχνει ότι η παραγωγή με τη



Εικόνα 2. Το πλαίσιο της ΑΚΖ [7]

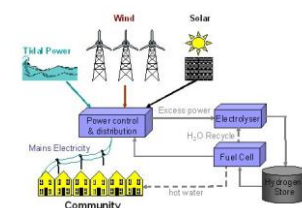
χρήση της φωτοβολταϊκής ενέργειας έχει την χειρότερη περιβαλλοντική απόδοση. Αυτό αποδίδεται στην αποδοτικότητα τους που είναι πολύ χαμηλή, καθώς και στην κατασκευαστική διαδικασία των φωτοβολταϊκών στοιχείων που συμβάλλει ιδιαίτερα σε όλες τις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων του συστήματος.

Τα οχήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που αναμένεται να προσφέρει μια καθαρή και αποδοτική πηγή ισχύος για πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων



των μεταφορών εφόσον δεν παράγουν ρύπους, εκτός από ατμό, και για το λόγο αυτό παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό όφελος. Η οικονομική βιωσιμότητα των οχημάτων αυτών εξαρτάται πολύ από τη μείωση του κόστους παραγωγής των κυψελών καυσίμου και από την ανάπτυξη σταθμών ανεφοδιασμού [1].

Η ανάγκη απεξάρτησης από εισαγόμενους υδρογονάνθρακες αφ' ενός αλλά και μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση ορυκτών καυσίμων αφ' ετέρου, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στο μέλλον το υδρογόνο που θα παράγεται από ΑΠΕ θα παίξει σημαντικό ρόλο μεσοπρόθεσμα, ως μέσο



Εικόνα 3 Μελλοντική Προοπτική του H<sub>2</sub>

αποθήκευσης ενέργειας και μακροπρόθεσμα, ως καθαρό καύσιμο για αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας (για θέρμανση) και στις μεταφορές [1].

## 2.1 Παραγωγή Υδρογόνου από ΑΠΕ

Η χρήση των ΑΠΕ έχει το πλεονέκτημα μιας φιλικής προς το περιβάλλον παραγωγής υδρογόνου, αλλά το κύριο μειονέκτημα βρίσκεται στην αδυναμία αξιοποίησης ενός μεγάλου μέρους της διαθέσιμης ενέργειας [8]. Η χρήση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής θερμικής ενέργειας αποδεικνύονται τα φιλικότερα προς το περιβάλλον σενάρια για παραγωγή υδρογόνου [9]. Επομένως, το μέλλον της παραγωγής υδρογόνου από ΑΠΕ εξαρτάται έντονα από το ίδιο το κόστος των ΑΠΕ. Η παραγωγή υδρογόνου από ΑΠΕ θα εισαχθεί στην αγορά όταν και όπου είναι οικονομικώς αποδοτικότερο έναντι των άλλων τοπικών μορφών ενέργειας. Από περιβαλλοντική και οικονομική σκοπιά, είναι σημαντικό να αυξηθεί η ενεργειακή αποδοτικότητα όλων των διαδικασιών. Αυτό θα οδηγήσει σε μειωμένη κατανάλωση πόρων και σε μείωση των εκπομπών.

Εντούτοις, η μελέτη AKZ επιβεβαιώνει ότι η παραγωγή υδρογόνου που βασίζεται σε ΑΠΕ δίδει τη δυνατότητα στο υδρογόνο να αποτελέσει έναν ελπιδοφόρο ενεργειακό φορέα για μια ολοκληρωμένη ανάπτυξη σε συμφωνία με την ανάγκη να προστατευτεί το περιβάλλον [10].

Οι διεργασίες - μέθοδοι με τις οποίες παράγεται το  $H_2$ , [5], χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

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

Το 1995 το περισσότερο υδρογόνο (97%) παραγόταν από την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου ενώ η παραγωγή του με ηλεκτρόλυση ή μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων αποτελούσαν μακροπρόθεσμη προοπτική [6]. Ωστόσο η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης διάσπασης του νερού αποτελεί μια ελκυστική λύση από την άποψη τόσο της οικονομικής αξίας της πρώτης ύλης όσο και της παραγωγής καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές, χωρίς επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας θα αποτελέσει κυρίως η πρώτη μέθοδος (Ηλεκτροχημικές μέθοδοι: Ηλεκτρόλυση και Φωτοηλεκτροκατάλυση του νερού), ενώ θα μας απασχολήσει και η δεύτερη μέθοδος (Φωτολυτικές μέθοδοι: συγκεκριμένα η Φωτοκατάλυση).

## 2.2 Αποθήκευση & Μεταφορά Υδρογόνου

Για την ευρεία εκμετάλλευση του υδρογόνου, ανεξαρτήτως από τη μέθοδο παραγωγής του, είναι απαραίτητη η αποθήκευσή του.

Ο μεγάλος όμως όγκος του σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία 25 °C και πίεση 100 kPa, την καθιστά δύσκολη.

Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της πολύ χαμηλής του πυκνότητας, η οποία για πολύ μικρές ποσότητες μάζας καταλαμβάνει σαφώς μεγαλύτερο όγκο. Ακόμα, είναι γνωστό πως τα στοιχεία στην υγρή τους μορφή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα.

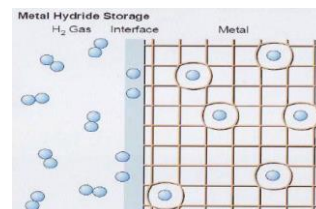
Το πρόβλημα με το υδρογόνο είναι πως το σημείο βρασμού του είναι στους -253°C και επομένως απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για την υγροποίησή του. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό πως για την αποθήκευσή του στις συνήθεις συνθήκες είναι απαραίτητη είτε η συμπίεσή του σε υψηλές πιέσεις, είτε η μεγάλη μείωση της θερμοκρασίας του, είτε συνδυασμός των δύο [17].

Storage Technique	Volume	Mass	Pressure	Temperature
Composite cylind.	max. 33 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	13 mass%	800 bar	298 K <i>established</i>
Liquid hydrogen	71 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	100 mass%	1 bar	21 K
Metalhydrides	max. 150 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	2 mass%	1 bar	298 K
Physisorption	20 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	4 mass%	70 bar	65 K
Complex hydrides	150 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	18 mass%	1 bar	298 K <i>reversibility ?</i>
Alkalimetal + H <sub>2</sub> O	>100 kg H <sub>2</sub> ·m <sup>-3</sup>	14 mass%	1 bar	298 K

Εικόνα 4 Μορφές & Χαρακτηριστικά Αποθήκευσης H<sub>2</sub>

Επίσης έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι που αποθηκεύουν το Υδρογόνο είτε χημικά, (σε μεταλλικά υδρίδια και σύνθετους υδρογονάνθρακες), είτε στη φυσική του μορφή, (σε νανοσωλήνες άνθρακα, μικροσφαίρες γυαλιού) [16].

Τα πιο διαδεδομένα είναι τα μεταλλικά υδρίδια, στα οποία το υδρογόνο απορροφάται από μέταλλα όπως το μαγνήσιο, το λίθιο, το βόριο, το αλουμίνιο, το παλλάδιο και κράματα αυτών. Ο χημικός δεσμός που δημιουργούν με το υδρογόνο είναι αρκετά δυνατός και για την απελευθέρωσή τους από αυτόν



Εικόνα 5 ( $M + cH_2 \rightarrow MH_c$ )

απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 200°C. Το θετικότερο χαρακτηριστικό αυτού του τρόπου αποθήκευσης είναι πως δεν απαιτείται επιπλέον ενέργεια για τη διατήρηση του ενεργειακού περιεχομένου, κάτι το οποίο την κάνει οικονομική. Επίσης, είναι ασφαλής η χρήση της σε κινητές εφαρμογές μιας και χωρίς επιπλέον θερμότητα δεν απελευθερώνεται υδρογόνο [17][18].

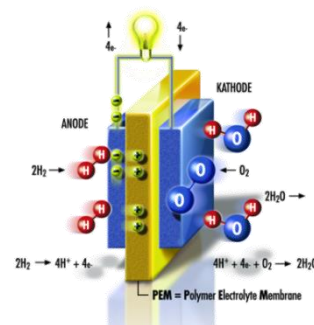
Θα ήταν σκόπιμο να αναφερθεί η έννοια της προσρόφησης η οποία διαφέρει από την έννοια της απορρόφησης στο γεγονός ότι στην πρώτη το υδρογόνο που προσροφάται κατανέμεται ομοιόμορφα μέσω δέσμησης πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού, ενώ στη δεύτερη το υδρογόνο που απορροφάται αποθηκεύεται μέσα στα διάφορα μεταλλικά υδρίδια και κατανέμεται ομοιόμορφα στο εσωτερικό τους [19].





## 2.3 Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cell) που λειτουργούν με υδρογόνο θα παίξουν πρωταγωνιστικό ρόλο κατά την προβλεπόμενη μετάβαση στη λεγόμενη οικονομία του υδρογόνου [13]. Αποτελούν μια σχετικά πρόσφατη τεχνολογία ενώ αναμένεται ως η ιδανικότερη ενεργειακή εφαρμογή του Υδρογόνου, που επιτρέπει μέσω



Εικόνα 6 Λειτουργία Κυψέλης Καυσίμου

ηλεκτροχημικής αντίδρασης την παραγωγή ηλεκτρισμού, από την ένωση υδρογόνου και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα, με μόνο υποπροϊόν το νερό [1]. Η λειτουργία της είναι αντίστροφη από αυτήν μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας και προσομοιάζει με τη λειτουργία μιας μπαταρίας, με τη διαφορά ότι δεν έχει τον περιορισμό της εξάντλησης του καυσίμου.

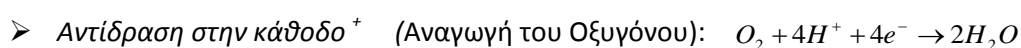
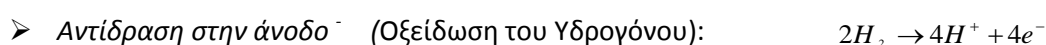
Η τεχνολογία της κυψέλης PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells (Στοιχεία καύσης μεμβρανικής ανταλλαγής πρωτονίων) εφευρέθηκε από την General Electric στη δεκαετία του 1950 και χρησιμοποιήθηκε από τη NASA για την εξασφάλιση της απαιτούμενης ενέργειας σε διαστημικά προγράμματα. Τα PEMFC είναι επίσης γνωστά ως στοιχεία καύσης πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, ως στερεά πολυμερικά ηλεκτρολυτικά στοιχεία καύσης ή ως πολυμερικά ηλεκτρολυτικά στοιχεία καύσης [13]

Στο στοιχείο αυτό ο ηλεκτρολύτης είναι μία λεπτή πολυμερική μεμβράνη (Nafion®) που είναι διαπερατή στα πρωτόνια ( $H^+$ ) αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων.

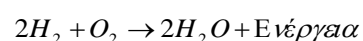
Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα και διαποτισμένα από έναν καταλύτη λευκόχρυσου (Pt). Το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό μπορεί να είναι είτε καθαρό είτε να προέρχεται από μετασχηματισμό άλλων καυσίμων όπως υδρογονανθράκων ή οιοπνεύματος. Το υδρογόνο ρέει στο στοιχείο καύσης προς την άνοδο, όπου και οξειδώνεται σε υδρογονοκατιόντα (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια. Τα υδρογονοκατιόντα διαπερνούν κατά μήκος τον ηλεκτρολύτη κατευθυνόμενα προς την κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος εξασφαλίζοντας ηλεκτρική ενέργεια. Το οξυγόνο, υπό μορφή αέρα, παρέχεται στην κάθοδο όπου αναγόμενο συνδυάζεται με τα υδρογονοκατιόντα και τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό νερού.

Κάθε στοιχείο καυσίμου παράγει περίπου 0,7 V.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:

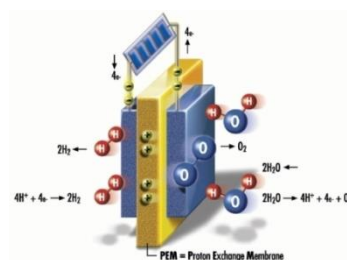


**ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ**



### 3. Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης του Νερού

Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης λαμβάνει χώρα στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα η οποία αποτελείται από ένα θετικό (άνοδος) και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε απιονισμένο νερό το οποίο καθίσταται περισσότερο αγώγιμο με προσθήκη υδροξειδίου του καλίου (KOH).

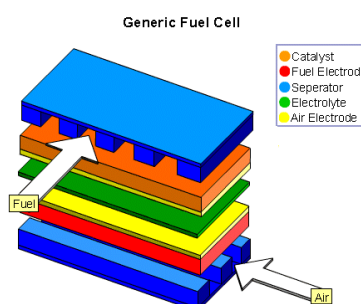


Εικόνα 7 Λειτουργία Μονάδας Ηλεκτρόλυσης

Η άνοδος κατασκευάζεται συνήθως από νικέλιο και χαλκό και είναι επικαλυμμένη με οξειδία μετάλλων όπως το μαγγάνιο, βολφράμιο και ρουθίνιο. Τα μέταλλα της ανόδου επιτρέπουν την ταχεία μετατροπή του ατομικού οξυγόνου σε μοριακό οξυγόνο στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Η κάθοδος κατασκευάζεται από νικέλιο, επικαλυμμένο με μικρές ποσότητες λευκόχρυσου ως καταλύτη.

Ο καταλύτης επιτρέπει την ταχεία μετατροπή του ατομικού υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και με αυτόν τον τρόπο αυξάνει το ποσοστό παραγωγής υδρογόνου [10].



Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος. Όσο υψηλότερη η πυκνότητα ρεύματος, τόσο υψηλότερη η τάση της πηγής ηλεκτρικού ρεύματος που απαιτείται καθώς μειώνεται το μέγεθος του ηλεκτρολυτικού κελιού [10].

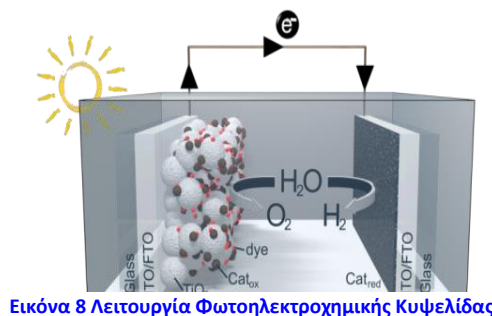
Τα σύγχρονα ηλεκτρολυτικά κελιά είναι αξιόπιστα και έχουν ενεργειακή απόδοση 65-80%, ενώ λειτουργούν σε πυκνότητες ρεύματος περίπου  $2000A/m^2$ . Το ποσό ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται να αντληθεί από τις ΑΠΕ για την ηλεκτρόλυση μπορεί να μειωθεί με την **προσθήκη θερμότητας στην αντίδραση από τον ίδιο τον ήλιο.**

**Η ελάχιστη τάση που απαιτείται για να διασπαστεί το νερό είναι 1,23V στους 25°C [77]. Σε αυτήν την τάση, απαιτείται θερμότητα για να προχωρήσει η αντίδραση. Όμως, με τάση 1,47V (στους 25°C) δεν απαιτείται επιπλέον χορήγηση θερμότητας.** Η λειτουργία του ηλεκτρολυτικού κελιού σε χαμηλές τάσεις με προσθήκη θερμότητας είναι συμφέρουσα, διότι η θερμότητα είναι συνήθως λιγότερο δαπανηρή από την ηλεκτρική ενέργεια, και μπορεί να διανεμηθεί εκ νέου μέσα στη διαδικασία, ενώ αυξάνεται η αποδοτικότητα των αντιδράσεων της ηλεκτρόλυσης με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Επίσης, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου, οι θερμοδυναμικές απώλειες οφείλονται κυρίως στις αναστρεψιμότητες που συνδέονται με τη παραγωγή θερμότητας από υψηλής ποιότητας καύσιμα, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τη διάσπαση του νερού [20, 75].

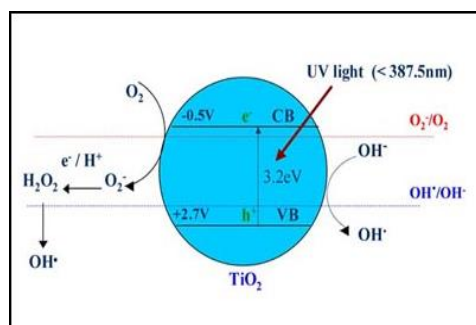


#### 4. Φωτο-ηλεκτρο-κατάλυση

Οι Fujishima και Honda το 1972 [21], ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα για τη διάσπαση του νερού με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια. Το ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος) φέρει διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και το άλλο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) είναι από λευκόχρυσο (Pt). Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού κυκλώματος. Όταν η υπεριώδη ακτινοβολία (UV: 350-365nm) διεγείρει το TiO<sub>2</sub>, δημιουργούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια κυκλοφορούν από το ηλεκτρόδιο της ανόδου μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και μετά από την αντίδραση με τα ιόντα υδρογόνου, των οποίων η μετάβαση γίνεται μέσω του ηλεκτρολύτη, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μοριακού Υδρογόνου H<sub>2</sub>. Αυτή είναι η αρχή λειτουργίας των φωτοηλεκτροκαταλυτικών διεργασιών για την παραγωγή Υδρογόνου που είναι παρόμοια με αυτή των φωτοκαταλυτικών διεργασιών.



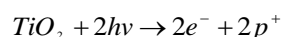
Εικόνα 8 Λειτουργία Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας



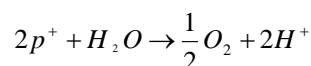
Εικόνα 9 Διέγερση TiO<sub>2</sub> από UV

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:

➤ Διέγερση TiO<sub>2</sub>



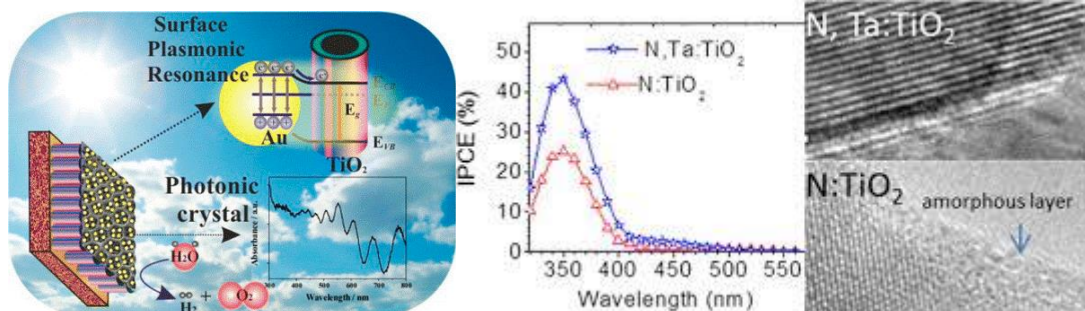
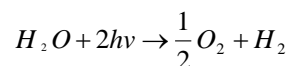
➤ Αντίδραση στην άνοδο



➤ Αντίδραση στην κάθοδο



**ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ**



Εικόνα 10 Φωτοηλεκτροκαταλυτική Διεργασία TiO<sub>2</sub>

## 5. Σκοπός της Εργασίας

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας αποτελεί η μελέτη και η κατασκευή Φωτοηλεκτροχημικής (ΦΗΧ) διάταξης παραγωγής υδρογόνου το οποίο θα ανιχνεύεται με τη χρήση συστήματος αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή TCD, ενώ στη συνέχεια θα τροφοδοτεί συστοιχία κυψελών καυσίμου τύπου PEM, όπου θα παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Το όλο εγχείρημα θα υλοποιηθεί σε 2 διακριτές χρονικές φάσεις:

### Α΄ Φάση

(Ηλεκτρόλυσης - Αποθήκευση Υδρογόνου - Συστοιχία κυψελών καυσίμου)

- Μελέτη και κατασκευή πειραματικής διάταξης παραγωγής υδρογόνου (Ηλεκτροχημική μέθοδος με Ηλεκτρόλυση του νερού).
- Αποθήκευση του παραγόμενου Οξυγόνου και Υδρογόνου σε ατμοσφαιρική πίεση
- Το παραγόμενο υδρογόνο από το ΦΗΧ σύστημα θα ανιχνεύεται με τη χρήση συστήματος αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή GC/TCD/FID
- Μελέτη και κατασκευή Κυψέλης Καυσίμου υδρογόνου τύπου PEM για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος

### Β΄ Φάση

(Φωτοηλεκτροκατάλυση - Παραγωγή Ηλεκτρικού Ρεύματος)

- Η υπό μελέτη πειραματική διάταξη, που προαναφέρθηκε, θα έχει δυνατότητα λειτουργίας και ως Φωτοηλεκτροκαταλυτική μονάδα για την απ' ευθείας παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και αποδόμηση οργανικών ρύπων όπως η μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).
- Κατασκευή των Ηλεκτροδίων ( φωτο-ανόδος) με την 2 τεχνικές Εναπόθεσης.
- Επιλογή κατάλληλων διαφραγμάτων (γυαλιών - τζαμιών) για τη μεταφορά της υπεριώδους ακτινοβολίας στη φωτοάνοδο, μέσα στη φωτοκυψελίδα.
- Επιλογή κατάλληλων Λαμπτήρων UV στην περιοχή 350-365nm για τη λειτουργία της Φωτοηλεκτροχημικής Διάταξης.
- Αποθήκευση των παραγόμενων αερίων σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Στην περίπτωση παραγωγής υδρογόνου από την κυψελίδα Φωτοηλεκτροκατάλυσης θα ανιχνεύεται με τη χρήση συστήματος αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή TCD
- Συζήτηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα.



## II. Πειραματικό Μέρος



*" Το νερό είναι η αρχή των πάντων " κατά το Θαλή το Μιλήσιο*



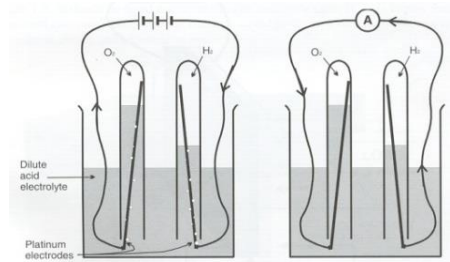
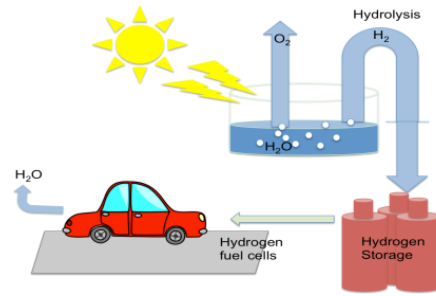
## 1. Υλικά & Μέθοδοι

Ιστορικά η μέθοδος παραγωγής υδρογόνου με Ηλεκτρόλυση και αποθήκευση σε ατμοσφαιρική πίεση, με προοπτική την αξιοποίησή του για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με Κυψέλη καυσίμου, έχει αναπτυχθεί από το 1839 από τον William Grove, ένα Βρετανό επιστήμονα και δικηγόρο.

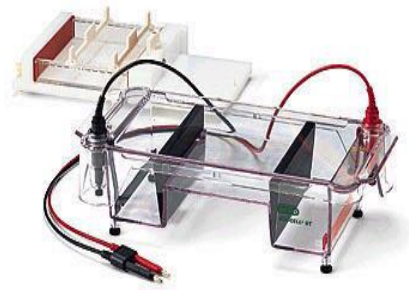
Η αρχή λειτουργίας ανακαλύφθηκε τυχαία, όταν ενώ εκτελούσε ένα πείραμα Ηλεκτρόλυσης, αποσύνδεσε από την μπαταρία τα 2 ηλεκτρόδια και αφού τα γεφύρωσε παρατήρησε μία αντίθετη ροή ρεύματος, που φάνηκε ότι την αντλούσε από το Υδρογόνο που είχε παραχθεί πριν και αποθηκεύσει στα ίδια δοχεία.

Η Ηλεκτροφόρηση, από την άλλη πλευρά, αποτελεί μια πολύτιμη αναλυτική μέθοδο για το διαχωρισμό ιονισμένων σωματιδίων. Βασίζεται στην κίνηση φορτισμένων σωματιδίων μέσα σ' ένα υγρό μέσον, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Ο Tiselius ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τη μέθοδο το 1937, για το διαχωρισμό πρωτεϊνών. Για κάθε ηλεκτροφορητική συσκευή και μέθοδο, το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να εφαρμοσθεί καθορίζεται μέσα σε αυστηρά όρια και η ηλεκτροφόρηση μπορεί να γίνει με σταθερή τάση ή ένταση ρεύματος.

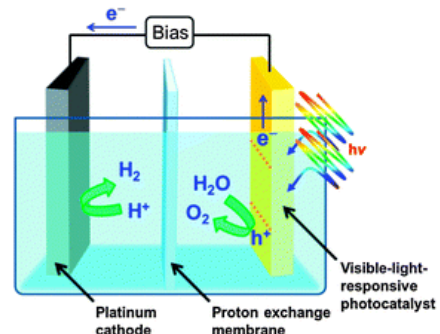
Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από δύο ξεχωριστούς χώρους. Η ηλεκτρική επικοινωνία επιτυγχάνεται εξωτερικά μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος και εσωτερικά με διαχωριστική μεμβράνη αγωγής ιόντων. Ανάλογα με τη διαπερατότητα που επιθυμείται, επιλέγεται και διαφορετικό τύπο μεμβράνης [24].



Εικόνα 8 Ιστορία του Fuel Cell



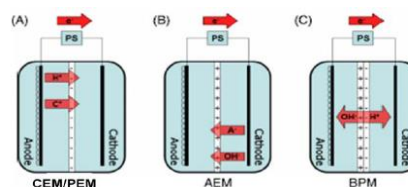
Εικόνα 9 Συσκευή Ηλεκτροφόρησης



Εικόνα 10 Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα

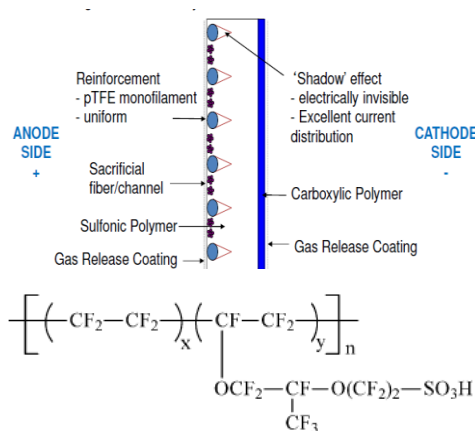
Υπάρχουν 3 κατηγορίες διαχωριστικών μεμβρανών:

- i. Μεμβράνες Αγωγής Κατιόντων/Πρωτονίων,  
CEM/PEM (Cation/Proton Exchange Membrane),
- ii. Μεμβράνες Αγωγής Ανιόντων,  
AEM (Alkaline Exchange Membrane), και
- iii. Μεμβράνες ταυτόχρονης διαπερατότητας από Ανιόντα & Κατιόντα,  
BPM (BiPolar Membrane).



Εικόνα 11 Κατηγορίες Μεμβρανών Αγωγής

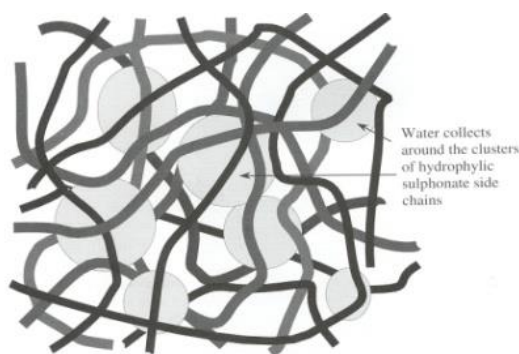
Η Εταιρία DuPont™ Nafion® Membranes [25] έχει σχεδιάσει ειδικά για φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες, Μεμβράνη Ανταλλαγής Ιόντων IEM (Ion Exchange Membrane). Πρόκειται για μια λεπτή συμπολυμερής μεμβράνη, ημικρυσταλλικής δομής, με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Έχει χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας της κυψελίδας και είναι μη διαπερατή από ανιόντα. [26].



Εικόνα 12 Χημική δομή του Nafion® [25 & 27]

Το Nafion® έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE - polyperfluorosulfonic acid) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO<sub>3</sub>H). Η κύρια αλυσίδα (PTFE), παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων [28-30].

Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγραση της πολυμερικής μεμβράνης [31-32]. Σημαντικό είναι η χρήση της Nafion® να περιορίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C, όπου εμφανίζονται προβλήματα ευαισθησίας και μειωμένης αγωγιμότητας.



Εικόνα 13 Υδρόφιλη φάση της PEM [35]



## 1.1. Κατασκευή Μονάδας Κυψέλης Καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί ένα μηχανισμό για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατρέποντας υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία κυψέλη είναι αυτή της οξείδωσης (Oxidation) του υδρογόνου η οποία πραγματοποιείται στην άνοδο και της Αναγωγής (Reduction) του οξυγόνου στην κάθοδο.

Η καρδιά μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης. Παλαιότερα ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνταν κάποιο υγρό διάλυμα (καυστικού καλίου ή φωσφορικού οξέος). Τα τελευταία χρόνια ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε στερεά κατάσταση (μεμβράνη Nafion).

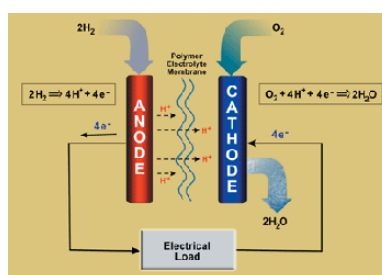
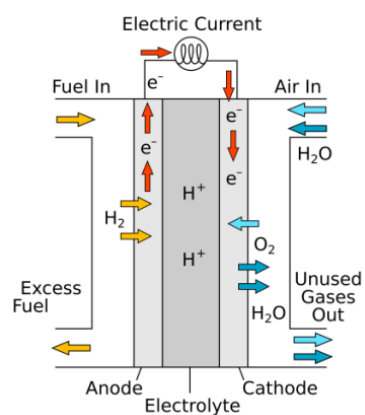
Βασικό στοιχείο λειτουργία της Κυψέλης καυσίμου, που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, αποτελεί η Μεμβράνη PEM (Proton Exchange Membrane). Γενικά, οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<80°C) και παράγουν ισχύ αρκετή για εφαρμογές που ικανοποιούν καθημερινές ενεργειακές ανάγκες. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα και πιέσεις. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται

για τη λειτουργία των κυψελών PEM, Υδρογόνο καθαρότητας 99,999%, υπό ελεγχόμενη πίεση ίση με την ατμοσφαιρική (1 Atm), για αποφυγή της καταστροφής της μεμβράνης.

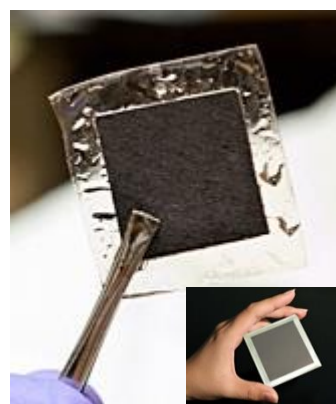
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν 3 μεμβράνες Nafion® της εταιρείας DuPont με χαρακτηριστικό κωδικό N117 που έχει πάχος 183μm [33] [34].



Membranes	Thickness <sup>1</sup> (mil)	IEC (meq/g)	Water uptake	D of V <sup>4+</sup> [cm <sup>2</sup> /min]	HFR <sup>2</sup> (Ωcm <sup>2</sup> )
Nafion 117	7.0	0.99	35%	4.7x10 <sup>-6</sup>	0.84



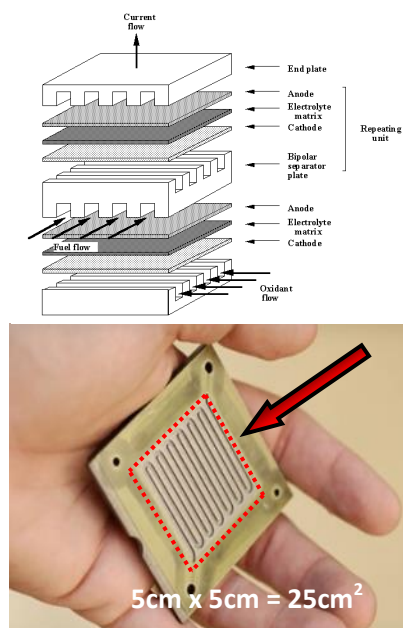
Εικόνα 14 Λειτουργία Κυψέλης Καυσίμου



Εικόνα 16 Μεμβράνη PEM

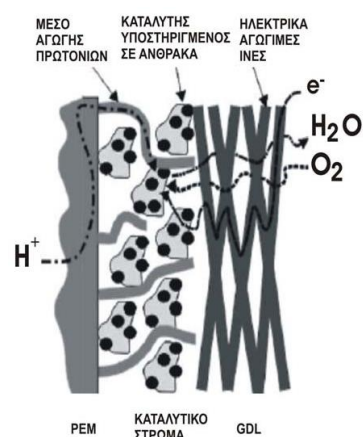


Η συνεκτική δομή των Ηλεκτροδίων (Πλακιδίων) με τον ηλεκτρολύτη που βρίσκεται ανάμεσα τους είναι ένα πολύ βασικό στοιχείο του σχεδιασμού των κυψελών καυσίμου. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η αντίδραση, είναι ανάλογος με την επιφάνεια (εμβαδόν) των ηλεκτροδίων. Η επιφάνεια που καλύπτει το ηλεκτρόδιο είναι ένα ζωτικό στοιχείο της απόδοσης της κυψέλης, που συχνά αναφέρεται ως πυκνότητα ρεύματος ( $A/cm^2$ ). Η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων υπολογίζεται ως μήκος επί πλάτος, που είναι τα σχεδιαστικά - γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων που εφάπτονται της μεμβράνης.



Εικόνα 15 Ενεργή Επιφάνεια Ηλεκτροδίου

Επίσης, βασικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων είναι η καταλυτική τους ενεργότητα, καθώς οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η λειτουργία της κυψέλης λαμβάνουν χώρα σε αυτά [36]. Το καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με το στρώμα διάχυσης αερίου όσο και με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ώστε και τα τρία είδη που συμμετέχουν στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, μεταφέρουν τα αντιδρώντα αέρια, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να μπορούν να έρθουν σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα μέσω του ηλεκτροδίου.

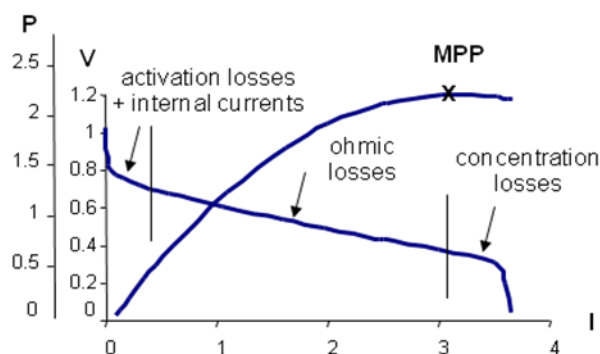


Εικόνα 16 Μεταφορές στη PEMFCs

Η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα έχει καταβάλει σημαντικές προσπάθειες, [37] επικεντρώνοντας στη μελέτη ηλεκτροκαταλυτών χαμηλής περιεκτικότητας με πλατίνα (Pt : Λευκόχρυσο) στην άνοδο και την κάθοδο. Έχοντας ως στόχο την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου τύπου PEM, μειώνουν την ποσότητα της πλατίνας σε επίπεδο  $<150 \mu g_{Pt} cm^{-2}_{MEA}$  (ή  $<200 mg/kW$  ή  $> 5 mW/\mu g <15g$  για αυτοκίνητα των 75kW).

Η τάσης εξόδου μιας κυψέλης καυσίμου είναι περίπου 0,7 - 0,8Volt υπό φορτίο. Αν συνδεθούν σε σειρά κυψέλες καυσίμου, (Συστοιχία Κυψελών καυσίμου / Stack Fuel Cells), μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της τάσης εξόδου. Το θέμα με αυτή τη διάταξη είναι ότι τα ηλεκτρόνια, θα πρέπει να διατρέξουν όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέχρι να φθάσουν στο άκρο της εξωτερικής ηλεκτρικής σύνδεσης. Ενώ τα ηλεκτρόδια έχουν σχετικά υψηλή αγωγιμότητα, ακόμα και μια μικρή πτώση τάσης είναι εξαιρετικά σημαντική. Το πρόβλημα επιλύεται χρησιμοποιώντας Διπολικές πλάκες ή πλάκες από Γραφίτη.

Βασικό παράγοντα αποτελεί η χαρακτηριστική καμπύλη της κυψέλης καυσίμου, η οποία καθορίζει τη σχέση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και την τάση των κυψελών. Η μείωση της τάσης της κυψέλης οφείλεται σε απώλειες. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την καμπύλη είναι: [35]



Εικόνα 17 Χαρακτηριστική Καμπύλη & Καμπύλη Ισχύος

- Απώλειες ενεργοποίησης (Activation losses) είναι αποτέλεσμα της αργής ταχύτητας των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα εντός της κυψέλης.
- Η Αποκοπή Κυψέλης (Fuel crossover) καθώς και τα εσωτερικά ρεύματα (internal currents) που παρατηρούνται κατά τη διέλευση του Υδρογόνου από τη μεμβράνη, έχουν ως αποτέλεσμα να μην συμβάλλουν στην χημική αντίδραση οξειδοαναγωγής, άρα δεν συμβάλλουν και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Οι Ωμικές απώλειες (Ohmic losses) έχουν άμεση σχέση με τη συνδυασμένη αντίσταση των διαφόρων συστατικών εντός του κυκλώματος των κυψελών καυσίμου. Αυτό περιλαμβάνει το υλικό των ηλεκτροδίων, την ίδια τη μεμβράνη και τις διάφορες διασυνδέσεις.
- Η Μεταφοράς Μάζας (Mass transport), που συχνά αποκαλείται και Απώλειες Συγκέντρωσης, είναι αποτέλεσμα της μείωσης της συγκέντρωσης του υδρογόνου και του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό οφείλεται στην αδυναμία να μεταφέρει τα απαιτούμενα αέρια στις επιφάνειες του ηλεκτροδίου.

Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το σημείο μέγιστης ισχύος MPP της κυψέλης καυσίμου που προκύπτει από τη γραφική παράσταση της σχέσης μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και της ισχύος εξόδου της κυψέλης.

Η ηλεκτροχημική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζει τον λόγο του παραγόμενου έργου (W) προς τη θεωρητικά μέγιστη ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ( $\Delta G$ ):  $\varepsilon = \frac{W}{-\Delta G} = \frac{U}{U_{rev}}$  Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι ίση με 100% όταν το κελί δεν διαρρέεται από ρεύμα (δηλαδή όταν  $U=U_{rev}$ ) [38].

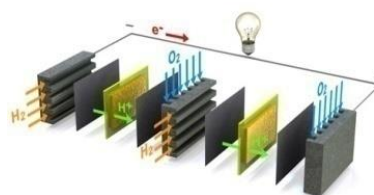
Επομένως, με έναν προσεκτικό σχεδιασμό λαμβάνοντας υπόψη όλες τις συνιστώσες που αφορούν επιστημονικά, μηχανικά, καθώς και τεχνικά θέματα, οι απώλειες αυτές μπορούν να ελαχιστοποιηθούν, με αποτέλεσμα οι κυψέλες καυσίμου να είναι αποδοτικές (>35-50%) και να παρέχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος.

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω πληροφορίες, έγινε η κατασκευή και λειτουργήσε η Κυψέλη καυσίμου τύπου PEM.

Στο Παράρτημα IV (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Κυψέλης Καυσίμου) φαίνεται ο τρόπος κατασκευής, οι μέθοδοι και τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή και τελικά τη λειτουργία της Κυψέλης Καυσίμου τύπου PEM που υλοποιήθηκε στα πλαίσια και για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Αναλυτικότερα χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρολύτης: 3 τεμάχια λεπτής πολυμερικής μεμβράνης PEM (Nafion® 117) που είναι διαπερατή στα πρωτόνια ( $H^+$ ) αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων.



- Ηλεκτρόδια: 4 τεμάχια πλακίδια (7,5cm x7,5 cm) από πορώδη Γραφίτη - Άνθρακα, διαποτισμένα από έναν

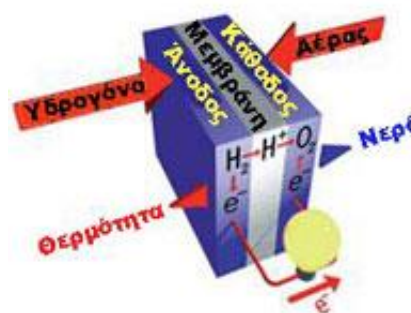
Εικόνα 17 Συστοιχία Κυψελών Καυσίμου

καταλύτη Πλατίνας - Pt - Λευκόχρυσου, 0.3 mg Pt/cm<sup>2</sup> που αντιστοιχεί σε 40% Pt/C catalyst). Τα πλακίδια σκαλίστηκαν από μια φρέζα, για την δημιουργία αυλακώσεων.

Τα στοιχεία καύσης PEM λειτουργούν σε μια θερμοκρασία < 80°C, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να πραγματοποιούνται πολύ αργά. Γι' αυτό καλό είναι να καταλύονται επιπλέον, από ένα πολύ λεπτό στρώμα από πλατίνα (Pt) σε κάθε ηλεκτρόδιο.

- Υδρογόνο: ως καύσιμο υλικό είναι καθαρότητας 99,999% σε ατμοσφαιρική πίεση.

- Κύκλωμα Ροής Υδρογόνου: στο στοιχείο καύσης προς την άνοδο, όπου και οξειδώνεται σε υδρογονοκατιόντα (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια. Τα υδρογονοκατιόντα διαπερνούν κατά μήκος τον ηλεκτρολύτη κατευθυνόμενα προς την κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος εξασφαλίζοντας ηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 18 Λειτουργία Κυψέλης Καυσίμου

- Οξυγόνο: υπό μορφή ατμοσφαιρικού αέρα, παρέχεται στην κάθοδο όπου αναγόμενο συνδυάζεται με τα υδρογονοκατιόντα και τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό νερού.

Γενικά είναι σκόπιμο να αναφερθεί, ότι η εισαγωγή των κυψελών καυσίμου στην αγορά προϋποθέτει τη μείωση του κόστους κατασκευής τους. Το σημερινό κόστος μίας κυψέλης τύπου PEM είναι αρκετά υψηλό (3000-5000 €/kW), κάτι που οφείλεται κυρίως στο υψηλό κόστος της πλατίνας (για φόρτιση του ηλεκτροδίου ίση με 0.3 mg Pt/cm<sup>2</sup>, υπολογίζεται ίσο με 400-800 €/ kW) και της πολυμερικής μεμβράνης Nafion® (40-200 €/kW) [38a & 38b].

## 1.2. Κατασκευή ΦωτοΗλεκτροχημικών (ΦΗΧ) Συστημάτων

Βασικές πληροφορίες για την κατασκευή ενός ΦΗΧ Συστήματος, παρατίθενται παρακάτω:

### ➤ Μορφή & Λειτουργίες ΦΗΧ Συστημάτων

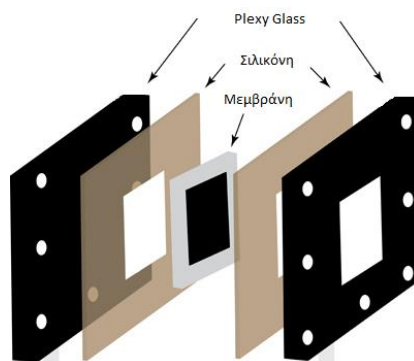
Για τις ανάγκες τις παρούσας εργασίας κατασκευάστηκαν από Plexy Glass ορθογωνίου μορφής, 2 διαφορετικών διαστάσεων φωτοηλεκτροχημικά συστήματα:

#### I. Το Μεγάλο φωτοηλεκτροχημικό σύστημα

Διαστάσεων 20cm x 20cm, πάχους 10cm και φέρει παράθυρο που να επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας UV στο φωτοκαταλύτη, διαστάσεων 10cm x 10cm, και

#### II. Το Μικρό φωτοηλεκτροχημικό σύστημα

Διαστάσεων 7,5cm x 7,5cm, πάχους 5cm και φέρει παράθυρο που να επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας UV στο φωτοκαταλύτη, διαστάσεων 2,54cm x 2,54cm.



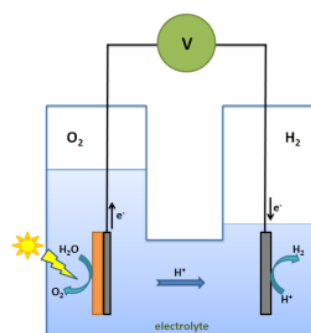
Εικόνα 19 Σκαρίφημα Κυψελίδας

Κάθε σύστημα παρέχει 2 δυνατότητες λειτουργίας, ως:

α. Μονάδα Ηλεκτρόλυσης, όπου παρέχοντας της τροφοδοσία από εξωτερική πηγή, παράγεται Υδρογόνο και Οξυγόνο, με ηλεκτρολύτη το καθαρό Απιονισμένο Νερό και ως

β. Μονάδα φωτοηλεκτροκατάλυσης - φωτοκυψέλη καυσίμου (Photofuel cell, PFC), όπου έχει τη δυνατότητα φωτοενεργοποίησης του Ηλεκτροδίου που φέρει το φωτοκαταλύτη, από τεχνητή πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας, για την απευθείας παραγωγή ρεύματος με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων (π.χ. μεθανόλης -  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

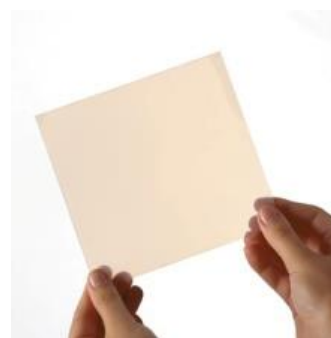
Στα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα το ηλεκτρόδιο της ανόδου που φέρει το φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα, βρίσκεται σε **απόσταση 5mm** από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ενώ παρέχεται η δυνατότητα να τοποθετηθεί ανάμεσά τους μεμβράνη αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρο. Μια μικρή οπή (12cm x 6mm) στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα επιτρέπει την εισαγωγή του ηλεκτρολύτη.



Στο Παράρτημα V (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος) και στο Παράρτημα VI (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος) φαίνεται αναλυτικά ο τρόπος κατασκευής, οι μέθοδοι και τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή και τελικά η λειτουργία των Φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας.

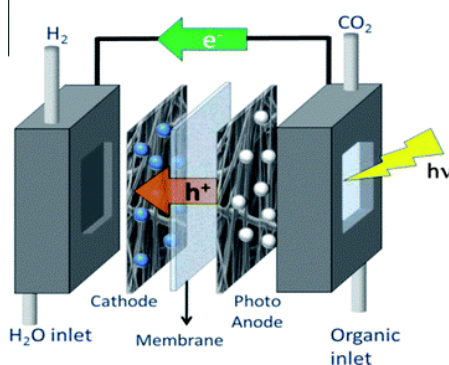
### ➤ Επιλογή Διαχωριστικής Μembrάνης της Φωτοηλεκτροχημικής Κυψέλης

Βασικό στοιχείο λειτουργίας Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος αποτελεί η Μembrάνη Ηλεκτροφόρησης. Το πάχος αυτής της μεμβράνης κυμαίνεται μεταξύ των 25 έως 175μm. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και Διηθητικό Χαρτί, που είναι 2 με 7 φορές πιο παχύ. Για τη λειτουργία της κυψέλης απαιτείται η μεμβράνη να είναι ένυδρη. Η ιδιαιτερότητα των PEM μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες (Μembrάνη Ηλεκτροφόρησης) είναι ότι



Εικόνα 20 Μembrάνη Ηλεκτροφόρησης

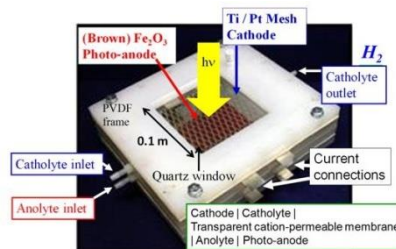
παρουσία νερού, τα αρνητικά ιόντα παραμένουν σταθερά στη θέση τους, ενώ μπορούν να κινηθούν μόνο τα θετικά. Η κίνηση αυτή πρέπει να γίνεται προς μία κατεύθυνση μόνο. Επίσης η μεμβράνη εκ κατασκευής εμποδίζει το αέριο υδρογόνο να αναμειχθεί με το αέριο οξυγόνο διότι σε αντίθετη περίπτωση δεν θα ήταν δυνατή η λειτουργία της Φωτοηλεκτροχημικής κυψέλης. Η μεμβράνη αυτή ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρικών μονωτών κι έτσι παρεμποδίζεται η διέλευση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής και αυτά αναγκάζονται να ακολουθήσουν το δρόμο ενός εξωτερικού κυκλώματος.



Εικόνα 21 Λειτουργικά χαρακτηριστικά

### ➤ Παράθυρο φωτοηλεκτροχημικής κυψέλης

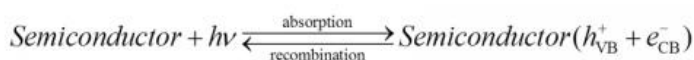
Εναλλακτικά, η **φωτοηλεκτροχημική κυψέλη** μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως φωτοκυψέλη καυσίμου (Photofuel cell, PFC) για την παραγωγή Υδρογόνου καθώς και απευθείας παραγωγή ρεύματος με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων (π.χ. μεθανόλης). Αυτή η λειτουργία προβλέπει ένα



Εικόνα 22 Ενδεικτική κατασκευή παραθύρου UV [76]

**παράθυρο (10cm x 10cm) στην πλευρά της φωτοανόδου** για να μπορεί να περάσει η φωτεινή ακτινοβολία UV ώστε να ενεργοποιήσει τον φωτοκαταλύτη.

Υπενθυμίζεται ότι οι ημιαγωγοί n-τύπου (TiO<sub>2</sub>) απορροφούν φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα. Τα ηλεκτρόνια προωθούνται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), αφήνοντας «οπές» (h<sup>+</sup>) στη ζώνη σθένους (VB): [76]





### ➤ Επιλογή των Ηλεκτροδίων της Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας

Αναφορικά με τα Ηλεκτρόδια, επιδιώκεται να έχουν πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το Ηλεκτρόδιο ανόδου και το Ηλεκτρόδιο καθόδου, κατά τη λειτουργία του συστήματος ως Μονάδα Ηλεκτρόλυσης, για την καθαρότητα του Ηλεκτρολύτη καλό είναι να κατασκευάζονται από αδρανές μέταλλο λευκοχρύσου. Το κόστος μειώνεται χρησιμοποιώντας απλά μέταλλα τα οποία έχουν υποστεί **Επιμετάλλωση από Πλατίνα της τάξης των 0.5 Pt/cm<sup>2</sup>**. Αντίθετα, εάν τα ηλεκτρόδια δεν αποτελούνται από πλατίνα (που περιέχει ορισμένα δραστικά μέταλλα), η οξείδωση των ηλεκτροδίων επίσης μπορεί να προκαλέσει κάποια απώλεια O<sub>2</sub>.

Ωστόσο τα Ηλεκτρόδια που τίθενται να χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες της εργασίας είναι 2 είδη:

α. **Μεταλλικά Ηλεκτρόδια** ( Ανοξειδωτος χάλυβας INOX 316L, πάχους 1-2mm).

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι κράμα σιδήρου, άνθρακα και χρωμίου. Πρόκειται για κοινό ωστενιτικό χάλυβας 18/8 (18% Cr, 8% Ni) που ανήκει στη σειρά 300, σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE. Στο Χάλυβα AISI 316L, το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (5-15 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και τη διάβρωση. Ο ανοξειδωτος χάλυβας περιέχει και άλλα κραματικά στοιχεία ενίσχυσης της ωστενιτικής δομής, όπως το μολυβδαίνιο Mo (2%), το μαγγάνιο Mn(0,2%), το Χαλκός (Cu), το Άζωτο (N), καθώς επίσης και στοιχεία ενίσχυσης της φερριτικής δομής, όπως το Τιτάνιο (Ti), το Νιόβιο (Nb), το Πυρίτιο (Si) και το Αλουμίνιο(Al), ενώ φέρει ουδέτερα στοιχεία ως ανεπιθύμητες ακαθαρσίες όπως το Θείο (S) και Φώσφορος (P) [78].

Τέλος, υπάρχει και ο Υπερωστενιτικός Ανοξειδωτος Χάλυβας με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Ni (>20%) και Mo (>6%) για υψηλή αντοχή στη διάβρωση από οξέα, χλώριο και χλωριούχα διαλύματα. Γνωστότερος τύπος αυτής της κατηγορίας είναι ο AISI 904L (19-23% Cr, 23-28% Ni, 4-5%Mo) [78].

β. **Διαφανή Ηλεκτρόδια** (κρύσταλλα ή γυάλινα - τζάμια), πάχους από 1mm έως 5mm. Χαρακτηριστικά των διάφανων ηλεκτροδίων είναι: να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (>600°C) και να αποτελούν γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα. Για να επιτευχθεί αυτό εναποτίθεται στην επιφάνεια τους ένα ηλεκτραγώγιμο υμένιο, (από οξείδιο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn - Indium Tin Oxide, ITO), επιφανειακής αντίστασης 5-20Ω. Επίσης, πρέπει να έχουν πολύ καλή διαπερατότητα φωτεινής ακτινοβολίας >85%, στην περιοχή του ορατού φάσματος αλλά κυρίως στο υπεριώδες.

Τα 2 Φωτοηλεκτροχημικά συστήματα που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας παρέχουν τη δυνατότητα τοποθέτησης σε 2 **Μεγέθη Ηλεκτροδίων**,

Ηλεκτροχημικά Ενεργής Επιφάνειας,

(Electrochemical Active Surface - EAS):

α.  $100\text{cm}^2$  (διαστάσεων  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ )

η μορφή του φαίνεται στο διπλανό σχήμα και

β.  $6,5\text{cm}^2 \approx 1\text{in}^2$  (διαστάσεων  $2,54\text{cm} \times 2,54\text{cm}$ )



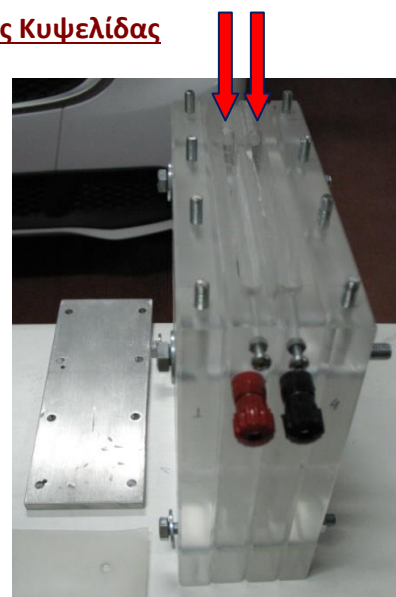
**Ηλεκτρόδιο  $12\text{cm} \times 12\text{cm}$**



**Εικόνα 23 Ηλεκτρόδιο  $1\text{in}^2$  με το σύνδεσμο συγκράτησης για τη μικρή ΦΗΧ Κυψελίδα**

➤ **Επισκεψιμότητα Ηλεκτροδίων Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας**

Για τις πειραματικές ανάγκες του εργαστηρίου έχει προβλεφθεί και σχεδιαστεί εργονομικά, υποδοχή στη Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, ώστε τα Ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου να είναι επισκέψιμα από την πάνω πλευρά της, με το άνοιγμα ενός καπακιού, όπου συγκρατείται από βίδες σύσφιξης, ενώ στεγανώνει πλήρως. Αυτονόητο είναι ότι η στάθμη του διαλύματος του Ηλεκτρολύτη, που επικοινωνεί με τα δοχεία αποθήκευσης των παραγόμενων αερίων της αντίδρασης, πρέπει να είναι κάτω από το καπάκι πριν ανοιχθεί.



**Εικόνα 24 Επισκεψιμότητα Ηλεκτροδίων**

### ➤ Επιλογή Γυαλιών για τα Παράθυρα της Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας

Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην επιλογή των γυαλιών, που χρησιμοποιήθηκαν στη θέση του παραθύρου (στην πλευρά της φωτοανόδου) των φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων. Στόχος, η προσπίπτουσα ακτινοβολία UV να έχει την μέγιστη διαπερατότητα από το γυαλί, ώστε να μπορέσει να ενεργοποιηθεί ο φωτοκαταλύτης. Πραγματοποιήθηκε μελέτη διαπερατότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο υπεριώδες-ορατό-κοντινό υπέρυθρο σε 5 γυαλιά. Τα φάσματα οπτικής διαπερατότητας της ακτινοβολίας που καταγράφηκαν, φαίνονται στο Παράρτημα II (Μελέτη - Διαγράμματα Γυαλιών UV).

Για τη μελέτη των γυαλιών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2401PC UV-VIS Recording Spectrophoto Meter (Instruction Manual & Accessories).



Τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων, για κάθε γυαλί συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας: Διαπερατότητας Ακτινοβολίας UV (%) ανά Είδος Γυαλιού**

A/A	Είδος Γυαλιού	Διαπερατότητας Ακτινοβολίας UV (%)		
		315nm	365nm	400nm
1	<b>Borosilicate glass (4mm)</b>	50%	90%	90%
2	ITO glass (4mm)	5%	50%	77%
3	Energy glass (4mm)	2%	60%	70%
4	<b>Extra Clear glass (5mm)</b>	50%	89%	91%
5	Thermo glass (3 mm)	14%	87%	89%

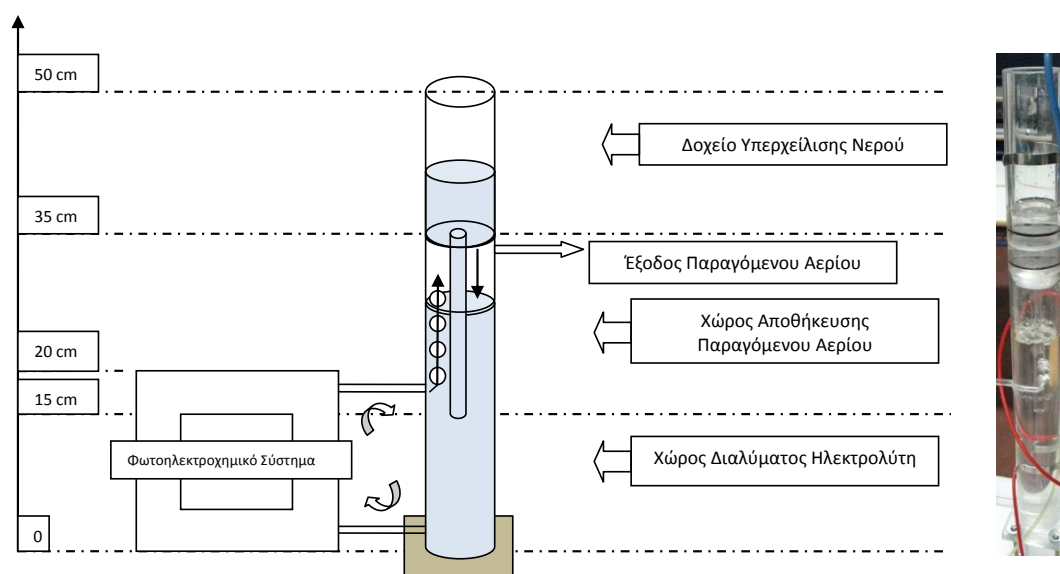
Παρατηρείται ότι, σε μήκη κύματος γύρω και άνω των 365nm, τα γυαλιά 1, 4 και 5, προσεγγίζουν διαπερατότητα ακτινοβολίας UV σε επίπεδο 90%. Σε μικρότερα μήκη κύματος (<365nm) μόνο τα γυαλιά 1 και 4 έχουν σχετικά υψηλότερο ποσοστό διαπερατότητας (50%). Τελικά, επιλέχθηκε από τα παραπάνω γυαλιά να χρησιμοποιηθεί το **1°: Borosilicate glass** στην πλευρά της φωτοανόδου και το **4°: Extra Clear glass** στην πλευρά της καθόδου.

Το 1° γυαλί είναι εντελώς διαφορετικό από το 4° γυαλί. Συγκεκριμένα, στα παραδοσιακά γυαλιά χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους, χαλαζίας, ανθρακικό άλας νατρίου, και ανθρακικό άλας ασβεστίου. Η χαρακτηριστική σύνθεση όμως του **Borosilicate glass (βοριοπυριτικό γυαλί) τύπου Pyrex ή Πυρίμαχο**, όπως συνηθίζεται να λέγεται, εκτός των παραπάνω υλικών κατασκευής, έχει περίπου 70% πυρίτιο, 10% βορικό οξείδιο, 8% οξείδιο του νατρίου, 8% οξείδιο του καλίου, και 1% οξείδιο του ασβεστίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να το κάνουν ανθεκτικότερο στη θερμοκρασία (αντέχει στο 600°C), ενώ έχει χαμηλό συντελεστή θερμοδιαστολής.



### 1.3 Στήλες Αποθήκευσης Παραγόμενων Αερίων

Οι στήλες αποθήκευσης αποτελούνται από 2 ξεχωριστά κυλινδρικά δοχεία, το ένα πάνω από το άλλο. Το διάλυμα του Ηλεκτρολύτη καταλαμβάνει αρχικά όλο το κάτω δοχείο. Η αποθήκευση του παραγόμενου αερίου (Υδρογόνου και Οξυγόνου) γίνεται στο κάτω δοχείο και αφού πρόκειται για αέριο καταλαμβάνει τον πάνω χώρο του. Τα χαρακτηριστικά του καθαρού χώρου αποθήκευσης του παραγόμενου αερίου, (Εσωτερική Διάμετρος Κυλίνδρου/Καθαρό Ύψος), είναι: για το Μεγάλο Φωτοηλεκτροχημικό σύστημα Φ40mm/15cm και για το Μικρό Φωτοηλεκτροχημικό σύστημα Φ30mm/10cm. Τα δοχεία σε κάθε περίπτωση αποθηκεύουν τις αέριες μάζες σε ατμοσφαιρική πίεση. Στο παρακάτω σκαρίφημα φαίνονται αναλυτικά οι διαστάσεις και η λειτουργία των δοχείων αποθήκευσης των αερίων.



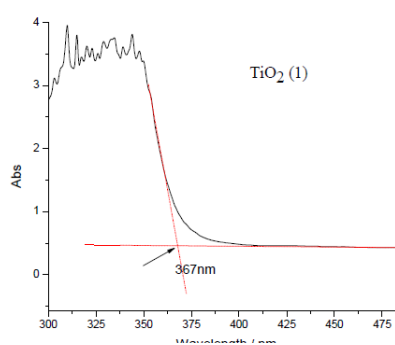
Εικόνα 25 Σκαρίφημα: Κυλινδρικό Δοχείο Αποθήκευσης Αερίων (Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος)

Σημαντικό ρόλο παίζει στη λειτουργία των δοχείων, το σωληνάκι που ενώνει το πάνω δοχείο υπερχειλίσης, με το να κρέμεται μέσα στο κάτω δοχείο αποθήκευσης των παραγόμενων αερίων. Η χωρητικότητα του δοχείου υπερχειλίσης είναι η ίδια με αυτή του χώρου αποθήκευσης των παραγόμενων αερίων. Και αυτό γιατί όταν παράγονται οι αέριες μάζες, στην προσπάθειά τους να εισχωρήσουν στο δοχείο αποθήκευσης, που είναι γεμάτο με τον ηλεκτρολύτη, τον εκτοπίζουν, ανεβάζοντάς τον στο πάνω δοχείο υπερχειλίσης από το σωληνάκι που τις ενώνει.

Στο Παράρτημα V -> Εικόνα 5 Κοπή & Συγκόλληση Δοχείων Αποθήκευσης των παραγόμενων Αερίων ( $H_2$  &  $O_2$ ) και στο Παράρτημα VI -> Εικόνα 5. Κατασκευή Δοχείων Αποθήκευσης των Παραγόμενων Αερίων & Βάση Στήριξης, φαίνεται αναλυτικά ο τρόπος κατασκευής και τα επιμέρους εξαρτήματα που χρησιμοποιήθηκαν.

#### 1.4. Παρασκευή Φωτοκαταλυτών (Φωτοάνοδοι)

Με τον όρο Κατάλυση, εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν αυτή η ουσία ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται φωτοκατάλυση [39a]. Η φωτοάνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που φέρει το φωτοκαταλύτη (Ημιαγωγός: στερεό που οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης του  $10^{-4}$  έως  $10^{-7}$  Ω.μ ή εναλλακτικά ως στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV), ο οποίος διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίων. Σ' ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατής ακτινοβολίας του  $\text{TiO}_2$ , δείχνει ότι απορροφά σε μήκος κύματος 367nm, που αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 3,37eV [95]. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την καταλληλότητα ενός ημιαγωγού για τη χρήση του σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες, είναι η ηλεκτρονική του δομή, το ενεργειακό του χάσμα, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τα ηλεκτροχημικά του δυναμικά. Η συνιστώσα που επηρεάζει κατά κύριο λόγο την απόδοση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού, είναι το είδος του φωτοκαταλύτη. Το κριτήριο για την επιλογή του αποδοτικότερου καταλύτη σε αυτή την ενότητα, είναι η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για το λόγο αυτό, προτού τεθούν οι τεχνικές, οι μέθοδοι και τα αποτελέσματα των μετρήσεων, θα ήταν χρήσιμη μία σύντομη ανασκόπηση, μερικών βασικών στοιχείων που πρέπει να ληφθούν υπόψη, για την παρασκευή των καταλυτών που θα εναποτεθούν στην φωτοάνοδο.



Εικόνα 26 Φάσμα απορρόφησης  $\text{TiO}_2$

Οι ερευνητές της NREL (National Renewable Energy Laboratory) εργάζονται για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας των φωτοβολταϊκών κυττάρων για φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου [39b].



Ενώ το υδρογόνο είναι άφθονο στη γη βρίσκεται σχεδόν πάντα σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, όπως με το οξυγόνο (σε νερό) και τον άνθρακα (σε ορυκτά υλικά). Καθαρό υδρογόνο παράγεται από τις ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο. Μία από τις καθαρότερους τρόπους για την παραγωγή υδρογόνου είναι να χρησιμοποιηθεί το φως του ήλιου για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η ηλιακή φωτοηλεκτροχημική διεργασία (Solar-Powered PhotoElectroChemical - PEC) χρησιμοποιεί ημιαγωγούς που βυθίζονται σε ένα υδατικό ηλεκτρολύτη (διάλυμα που διεξάγει ηλεκτρική ενέργεια) για το διαχωρισμό του νερού.

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά, είτε φωτονικά. Για να επιτευχθεί θερμική διέγερση, πρέπει ο ημιαγωγός να έχει μικρό ενεργειακό χάσμα, ώστε να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στη φωτοδιέγερση, προσπίπτουν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας ( $h\nu \geq E_g$ ) στον ημιαγωγό. Έτσι ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους απορροφά το φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) του ημιαγωγού ( $E_g \leq h\nu$ ) [39c, 40]. Γενικά, οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος  $\lambda_g$  το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

$$\lambda_g(nm) = \frac{h \times c}{E_g} = \frac{(4,135667 \times 10^{-15} eV \cdot sec) \times (3 \times 10^8 ms^{-1})}{E_g(eV)} = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

όπου  $h$ : η σταθερά του Planck, και  $c$ : η ταχύτητα του φωτός.

Στην περίπτωση του  $TiO_2$  για  $E_g=3,2eV$ , ισχύει:  $\lambda_g(nm) = \frac{1240}{3,2eV} = 387,5nm$

Αυτό το μήκος κύματος βρίσκεται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας.

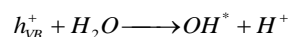
Όταν ο ημιαγωγός διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.

Συγκεκριμένα για το  $TiO_2$  ισχύει:  $TiO_2 + h\nu(\geq E_g) \longrightarrow h_{VB}^+ + e_{CB}^-$

Μερίδα των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται τόσο στη μάζα όσο και στην επιφάνεια του  $TiO_2$ , όπου και συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους με την οποία εκλύουν θερμότητα:



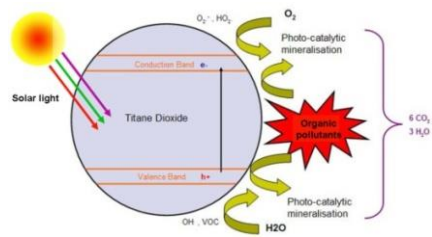
Όταν το  $TiO_2$  βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το  $H_2O$  ή με τα προσροφημένα ιόντα  $OH^-$  στην επιφάνεια του  $TiO_2$ , τα οποία είναι παγίδες οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου:



Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και ανάγουν τα παραγόμενα ιόντα  $H^+$ , παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), σύμφωνα με την αντίδραση:  $H^+ + e^- \longrightarrow (1/2)H_2$

Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για τη βέλτιστη απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος γίνεται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή του) [40].

Το  $\text{TiO}_2$  (διοξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια), αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη [40]. Πρόκειται για ένα n-τύπου ημιαγωγό που βρίσκει εφαρμογές στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, στην παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτικές διεργασίες και σε φωτοβολταϊκά κελιά [42, 46].

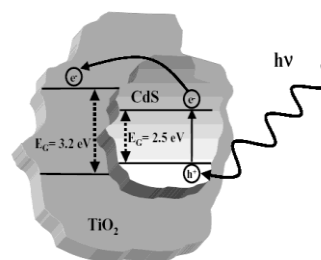


Απαντάται σε 2 τετραγωνικές κρυσταλλικές δομές:

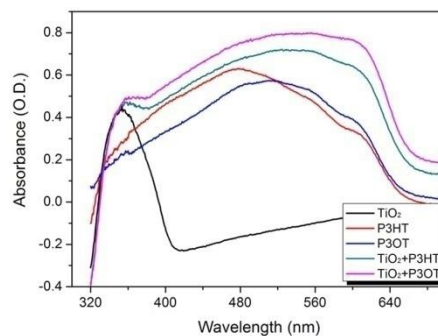
A. Ανατάση (Anatase) και

B. Ρουτήλιο (Rutile)

Ο Ανατάσης είναι χρήσιμος σε φωτο-κατάλυση, ενώ το Ρουτήλιο σε οπτικές εφαρμογές (μεγάλος δείκτης διάθλασης). Το Ρουτήλιο αποτελεί την πιο σταθερή δομή του  $\text{TiO}_2$ , αλλά πιο αποτελεσματική δομή σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι ο Ανατάσης [47]. Η μεγάλη δραστηριότητα του ανατάση σε σχέση με αυτή του ρουτηλίου οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής και στο επίπεδο Fermi του ανατάση, που είναι μεγαλύτερο κατά 0.1eV από αυτό του ρουτηλίου [49]. Το ενεργειακό χάσμα του Ανατάσης είναι 3.23 eV με και το κατώφλι του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφά είναι στα 384nm ενώ αντίστοιχα του Ρουτηλίου 3.02 eV, στα 410nm [44, 45]. Οι μεγάλες τιμές ενεργειακού χάσματος του  $\text{TiO}_2$ , αποτελούν ένα σημαντικό μειονέκτημα για τη φωτοκαταλυτική του δράση. Η ακτινοβολία που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό απορροφάται από το υπεριώδες φάσμα και όχι από το ορατό. Επομένως, από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη, μόνο το 5% μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες [40].



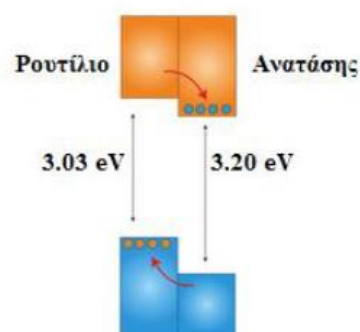
Η έρευνα για την επέκταση της ενεργού περιοχής στην περιοχή του ορατού, είναι μια μεγάλη επιστημονική πρόκληση. Μέθοδοι επίτευξης της βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας είναι η φωτοευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών, η μίξη ημιαγωγών, η ενίσχυση του ημιαγωγού με προσμίξεις ή ιόντα μετάλλων και η προσθήκη οργανικών ενώσεων [41].



Εικόνα 1 Έρευνα στο Ορατό Φάσμα

Η απόδοση του  $\text{TiO}_2$  εξαρτάται από τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα (ή φωτοενεργότητα, ή φωτοευαισθητοποίηση) του ημιαγωγού (ποσοστό παραγωγής ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών κατά τη φωτοδιέγερσή του  $\text{TiO}_2$ ), [43], που επηρεάζεται από:

- τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του  $\text{TiO}_2$  αναφορικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας κάθε δομής (το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, και η ειδική επιφάνεια, αλλά και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η ένταση της ακτινοβολίας, και το pH του ηλεκτρολύτη) [48].
- τις συνθήκες παρασκευής του  $\text{TiO}_2$  και η θερμική του κατεργασία, καθώς σε υψηλότερες των  $600^\circ\text{C}$  θερμοκρασίες, η δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοενεργότητάς του [50].
- την παρουσία της δομής του ανατάση που αυξάνει την ενεργότητα του υλικού, ενώ ταυτόχρονα το ρουτήλιο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών [51, 52].

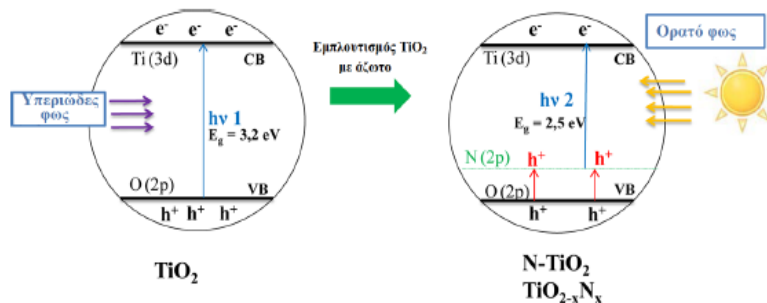
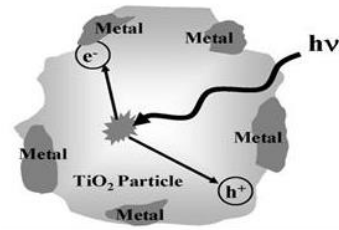


Επομένως, η συνύπαρξη των δύο κρυσταλλικών δομών, ανατάση και ρουτηλίου, σε συγκεκριμένες αναλογίες (π.χ. η εμπορικά διαθέσιμη Degussa P-25, μείγμα ανατάση:ρουτηλίου σε αναλογία 4:1), στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του  $\text{TiO}_2$  [51,52]. Το Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  είναι σε μορφή σκόνης και έχει εφαρμοστεί παγκοσμίως λόγω αξιοπρόσεκτης δραστηρότητας στη UV ακτινοβολία. Παράγεται με τη διαδικασία υδρόλυσης  $\text{TiCl}_4$ , ψήνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους  $1200^\circ\text{C}$  με την παρουσία  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2$  και μετά χρησιμοποιείται ατμός για την απομάκρυνση του υπολείμματος του  $\text{HCl}$ . Το τελικό προϊόν είναι κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 99,5% καθαρό  $\text{TiO}_2$  με μικρές ποσότητες προσμίξεων όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [89].

**Πίνακας 2 Μορφολογικά Χαρακτηριστικά Εμπορικών Τύπων  $\text{TiO}_2$**

Εμπορικοί τύποι $\text{TiO}_2$	Κρυσταλλικότητα (%)	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)	Ειδική Επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )
Degussa P-25 (Degussa-Huels)	Ανατάσης 80% Ρουτήλιο 20%	$24 \pm 2$ $37 \pm 3$	50
Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie)	Ανατάσης 100%	6	250
Anatase (Aldrich)	Ανατάσης 100%	47	10

- τις μεταλλικές εναποθέσεις στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  (όπως είναι ο Pt, Au, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni και συγκεκριμένα ο φωτοκαταλύτης Pt/ $\text{TiO}_2$  [53-57]) βελτιώνουν τη φωτοενεργότητα και αυξάνουν το ρυθμό παραγωγής  $\text{H}_2$ , (παγιδεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αναγωγικά μέσα, προκαλώντας την αντίδραση της αναγωγής των κατιόντων  $\text{H}^+$  σε μοριακό  $\text{H}_2$ ) [53-57].
- τον εμπλουτισμό του  $\text{TiO}_2$  με μη-μεταλλικά στοιχεία όπως το άζωτο. Αποτελεί την πιο αποτελεσματική τεχνική επιλογή εμπλουτιστή/ενισχυτικού (dopant), στην επέκταση της φωτοευαισθητοποίησης του ημιαγωγού στο ορατό φάσμα [58].



Εικόνα 27 Ενεργειακά Επίπεδα  $\text{TiO}_2$  εμπλουτισμένου με Άζωτο

Επίσης, οι απαιτήσεις κατά την ανάπτυξη μιας επίστρωσης είναι:

- Σωστό και ομοιόμορφο «στρώσιμο» του υποστρώματος
- Καλή επικόλληση της επίστρωσης στο υπόστρωμα
- Σωστή χημική σύσταση (π.χ.  $\text{VO}_2$  και όχι  $\text{V}_2\text{O}_5$ )
- Σωστή φάση του υλικού (π.χ. ανατάσιο και όχι ρουτίλιο  $\text{TiO}_2$ )
- Σωστή λειτουργικότητα του υλικού για κάποια εφαρμογή
- Εύκολη διαδικασία, χαμηλό κόστος, μεταφορά σε παραγωγή

Αυτό επιτυγχάνεται ως εξής:

- Επιλογή της κατάλληλης τεχνικής εναπόθεσης
- Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών εναπόθεσης
- Σωστός βασικός χαρακτηρισμός

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω χαρακτηριστικά σχετικά με το  $\text{TiO}_2$ , στην παρούσα εργασία για την εναπόθεση των καταλυτών στην φωτοάνοδο, η υλοποίηση έγινε ως εξής:

➤ **A' Μέθοδος Εναπόθεσης: Sol-gel & επικάλυψη με περιστροφή (Spin Coating)** [64]

Με τη χημική μέθοδος εναπόθεσης που συνδυάζει τις τεχνικές Sol-gel (διαλύματος - πηκτής) και Spin Coating, παρασκευάζονται λεπτά, μεσοπορώδη υμένα από θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα. Η μέθοδος μετατροπής λύματος (κολλοειδούς διαλύματος, sol) σε πήκτωμα (gel) είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες χημικές διεργασίες παρασκευής οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Με τον τρόπο αυτό, προκύπτουν διαφανή και οπτικά ομοιόμορφα νανοδομημένα υμένα  $\text{TiO}_2$ . Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετρα-ισοπρόπυλ-ορθο-τιτανικό τιτάνιο ή ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP -  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) [59].

Αρχικά, για την παρασκευή 2 σειρών δειγμάτων, (που θα χρησιμοποιηθούν αργότερα ως φωτοάνοδοι, της μικρής φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας, διαστάσεων  $2,54\text{cm} \times 2,54\text{cm} = 6,5\text{cm}^2 \approx 1\text{in}^2$ ), ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

**Παρασκευή πρόδρομου διαλύματος**

Μέσα σε 25ml αιθανόλης (καθαρότητας 99.8% του οίκου Sigma-Aldrich) προστέθηκε 2,8ml ισοπροποξείδιο του τιτανίου ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  καθαρότητας 99.999% του οίκου Sigma-Aldrich).

Το ισοπροποξείδιο του τιτανίου, όπως όλα τα αλκοξείδια των μετάλλων, υδρολύεται παράγοντας οξείδια και την αντίστοιχη αλκοόλη [62].

Το διάλυμα παρέμεινε σε κλειστό δοχείο, χωρίς να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, για περίπου 15min, υπό ταυτόχρονη συνεχή ανάδευση και θέρμανση στους  $60^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}=9$ ).

Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl, 37% του οίκου Sigma-Aldrich) και μετρήθηκε η τιμή του  $\text{pH}=1,5$ . Προκειμένου το διάλυμα να παραμείνει ομογενές και διαυγές, αναδεύτηκε για 20min στους  $60^\circ\text{C}$  σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Τέλος, για να φτάσει το διάλυμα τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, διεκόπη η θέρμανση ενώ συνεχιζόταν η ανάδευση.

**Προετοιμασία των υποστρωμάτων γυαλιού ITO**

Παράλληλα, γινόταν προετοιμασία των υποστρωμάτων γυαλιού ITO. Αρχικά ξεπλύθηκαν με ισοπροπανόλη και μετά βυθίστηκαν σε διάλυμα ισοπροπανόλης ενώ παρέμειναν για 10min σε λουτρό υπερήχων. Τέλος, ακολούθησε θέρμανση και ξήρανση στους  $120^\circ\text{C}$  ώστε να απομακρυνθούν οι τυχόν οργανικές ακαθαρσίες που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνειά τους.



### Εναπόθεση των υμενίων στην επιφάνεια του γυαλιού ITO

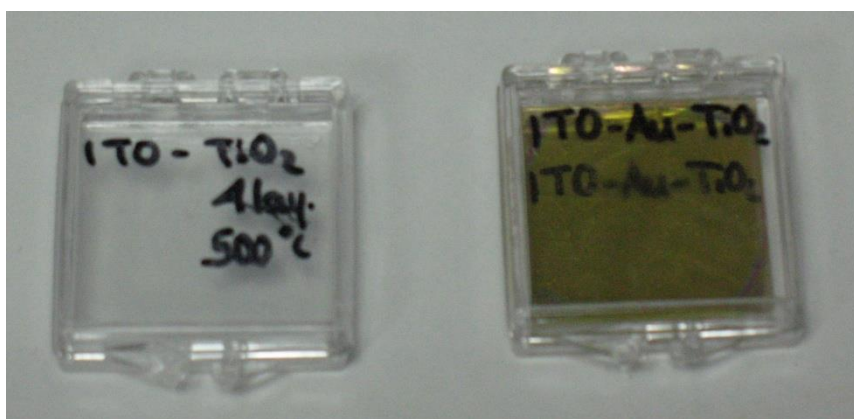
Η εναπόθεση των υμενίων στην επιφάνεια του γυαλιού ITO έγινε με τη μέθοδο περιστροφικής φυγοκέντρισης (spin coating), ως ακολούθως:

- Αρχικά, τοποθετήθηκε στο κέντρο του υποστρώματος, μια σταγόνα διαλύματος όγκου 50μl και τα δείγματα τέθηκαν σε περιστροφή με ταχύτητα 2500RPM για 30sec.
- Μετά τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 350°C για 10min προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα.
- Έγινε επανάληψη των παραπάνω βημάτων ώστε να εναποτεθούν 4 διαδοχικά στρώματα (4 Layers). Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη αυξάνει την φωτοενεργότητα με άμεσο αποτέλεσμα και την αύξηση του φωτορεύματος κάτι που οφείλεται στην ολοένα και μεγαλύτερη απορρόφηση των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα σωματίδια του φωτοκαταλύτη [64].
- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο προκειμένου να επιτευχθεί το στάδιο της ανόπτησης σε θερμοκρασία 500°C για 2 ώρες με σταθερό ρυθμό ανόδου (5°C/min) και καθόδου (2°C/min) της θερμοκρασίας.

Κατόπιν, σε μία από τις δύο σειρές δειγμάτων, πριν από την εναπόθεση του TiO<sub>2</sub> με sol-gel, είχε προηγηθεί επιμετάλλωση του υποστρώματος ITO με χρυσό (Au) πάχους 100nm.

Τελικά, κατασκευάστηκαν 2 σειρές Δειγμάτων (φωτοάνοδοι, για τη μικρή φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, διαστάσεων 2,54cm x 2,54cm = 6,5cm<sup>2</sup> ≈ 1in<sup>2</sup>):

- A. ITO - TiO<sub>2</sub> (4 Layer - 500°C) και
- B. ITO - Au - TiO<sub>2</sub> (4 Layer - 500°C)



Εικόνα 28 Αντιπροσωπευτικά δείγματα των 2 σειρών: A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel & B. ITO-Au-TiO<sub>2</sub> sol-gel



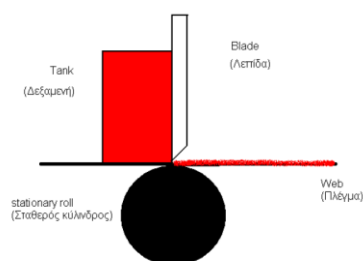
### **Β' Μέθοδος Εναπόθεσης: Doctor-Blade με την εμπορική Degussa P-25** [40]

Η διαδικασία εναπόθεσης της εμπορικής Degussa P-25 σε μεταλλικά (INOX - ανοξειδωτού χάλυβα) ή γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά της σκόνης σε κολλοειδή αιωρήματα και στη συνέχεια εξάτμιση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη [59].



Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής  $\text{TiO}_2$  με την εμπορικά διαθέσιμη σκόνη, αναμιγνύονται 0.5gr Degussa P25 με 0,2ml αιθυλενογλυκόλης (EG) και 0,8gr  $\text{H}_2\text{O}$ .

Από την ανάμειξη της σκόνης Degussa P25 με το διάλυμα, μετά από μαγνητική ανάδευση και ανάδευση σε λουτρό υπερήχων, προκύπτει ένας παχύρευστος αδιαφανής χυλός (λευκού χρώματος) ο οποίος επιστρώνεται στο ανοξειδωτό ή στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα, είτε με τη μέθοδο Doctor-Blade, είτε μετά από αραίωση με τη μέθοδο spray, (Πιστόλι αέρος - Αερογράφος).



**Εικόνα 29 Doctor-blade**

Παράλληλα, το Ηλεκτρόδιο (Υπόστρωμα) προετοιμάζεται με καθαρισμό σε διαλύματα νερού, αιθανόλης και ακετόνης μέσα σε λουτρό υπερήχων όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Μετά την επίστρωση το ηλεκτρόδιο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία ( $500^\circ\text{C}$ ), ώστε να καεί το οργανικό περιεχόμενο που προσκολλήθηκε στο υπόστρωμα και να παραμείνει καθαρή τιτάνια.

Τελικά, κατασκευάστηκε 1 σειρά δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  πάνω σε γυάλινα υποστρώματα **Glass-ITO- $\text{TiO}_2$ -500°C, (TFKV009 & TFKV13)** που θα χρησιμοποιηθούν τόσο για τη μελέτη στην κυκλική βολταμετρία όσο και ως φωτοάνοδοι στη μικρή φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, διαστάσεων  $2,54\text{cm} \times 2,54\text{cm} = 6,5\text{cm}^2 \approx 1\text{in}^2$ , με εναπόθεση πάστας - pasta  $\text{TiO}_2$  της εμπορικής Degussa P-25 που έγινε με την τεχνική Doctor-Blade.



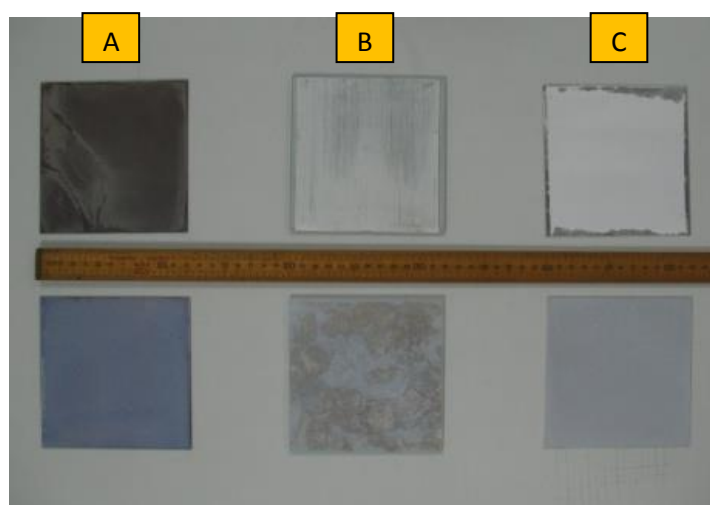
Εικόνα 30 Ηλεκτρόδιο  $1\text{in}^2$

Επίσης, κατασκευάστηκαν 3 είδη ηλεκτροδίων, με χρήση 2 διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης, που θα χρησιμοποιηθούν αργότερα ως φωτοάνοδοι, για τη μεγάλη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, διαστάσεων  $(12 \times 12)\text{cm}^2$ :

A. Ανοξείδωτα INOX- $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 - 500°C)

B. Γυάλινα Energy Glass - $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 - 500°C) και

Γ. Αλουμινένια Al- $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 - 500°C).



Εικόνα 31 Ηλεκτρόδια  $(12 \times 12)\text{cm}^2$

Στα μισά (στη φωτογραφία η πάνω σειρά) η εναπόθεση πάστας - pasta  $\text{TiO}_2$  της εμπορικής Degussa P-25 έγινε με την τεχνική Doctor Blade.

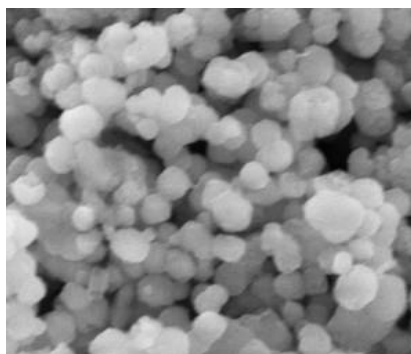
Στα άλλα μισά (στη φωτογραφία η κάτω σειρά) η εναπόθεση αραιωμένου διαλύματος  $\text{TiO}_2$  της εμπορικής Degussa P-25, έγινε με πιστόλι αέρος (Αερογράφος) - spray.



## 1.5. Χαρακτηρισμός των Επιστρώσεων των Δειγμάτων - Ηλεκτροδίων

Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων και νανοδομών συνοδεύεται πάντα από διερεύνηση των βασικών τεχνικών χαρακτηριστικών τους καθώς αυτά απαιτούνται για την περαιτέρω χρήση τους.

Η γνώση απαραίτητων ενδεικτικών χαρακτηριστικών είναι: η σύσταση, η διάταξη των ατόμων στο χώρο, η κρυσταλλικότητα, το μέγεθος (πάχος λεπτών υμενίων και διαστάσεις νανοδομών), η μορφολογία, η



Εικόνα 32 Titanium Oxide – SEM

η τραχύτητα της επιφάνειας, η οπτική διαπερατότητα, οι οπτικές και ηλεκτρικές σταθερές, οι μηχανικές ιδιότητες, οι μαγνητικές ιδιότητες κλπ. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των καταλυτών συσχετίζονται άμεσα με τη συμπεριφορά που επιδεικνύουν στις ετερογενείς διεργασίες [95].

Ωστόσο, αναφορικά με τον χαρακτηρισμό των εναποθέσεων, υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες:

A. **Μορφολογικός χαρακτηρισμός:** εύρεση σχήματος, μεγέθους και κατεύθυνσης του συνόλου και των επιμέρους δομών. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις τεχνικές **SEM**, TEM, AFM, προφίλομετρία.

B. **Δομικός χαρακτηρισμός:** εύρεση χημικής σύστασης, διάταξης ατόμων στο χώρο, δεσμού μεταξύ ατόμων, ιοντικής κατάστασης κλπ. Ο δομικός χαρακτηρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις τεχνικές **XRD**, FTIR, **Raman**, SEM-EDS, XPS.

Γ. **Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός:** εύρεση ηλεκτρικής κατάστασης, αντίστασης, πυκνότητας φορέων φορτίου κλπ. Ο ηλεκτρονικός χαρακτηρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο των δύο ή των τεσσάρων σημείων καθώς και με την μέθοδο Van der Pauw σε συνδυασμό με Hall.

Δ. **Οπτικός χαρακτηρισμός:** οπτική διαπερατότητα. Ο οπτικός χαρακτηρισμός μπορεί να γίνει με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (**UV-Vis**).

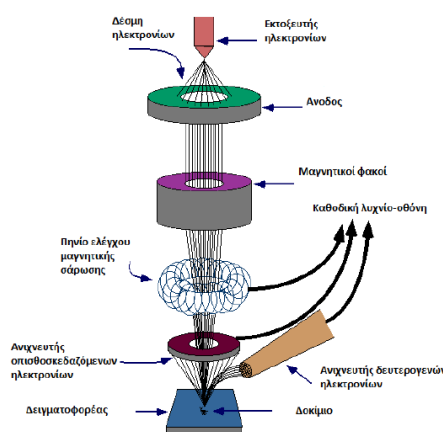
Στις παρακάτω ενότητες περιγράφονται οι βασικές θεωρητικές αρχές των τεχνικών καθώς και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού, που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

### 1.5.1. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών σε νανομετρική κλίμακα.

Η βασική ιδέα της λειτουργίας του είναι: μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου, σαρώνει μια περιοχή της επιφάνειας του δείγματος, (όπως σαρώνουν τα μάτια μας τη σελίδα ενός βιβλίου όταν διαβάζουμε), με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-30 kV, για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης που

προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος, διεγείρουν την περιοχή γύρω από το σημείο πρόσπτωσης και προκαλούν δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται ανά μονάδα χρόνου (δηλαδή η ένταση του σήματος) σχετίζεται με την δομή της επιφάνειας του δείγματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτύπωση της μορφολογίας της επιφάνειας. Οι βασικές δομές που απαρτίζουν ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης και εστίασης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και το σύστημα κενού [60].



**Εικόνα 33 Βασική Δομή SEM**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελεί σήμερα ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της μορφολογίας υμενίων. Παρέχει τη δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης του δείγματος, με υψηλή διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3nm, ενώ επιτρέπει τη μελέτη δειγμάτων και σε μικρές μεγεθύνσεις [61].

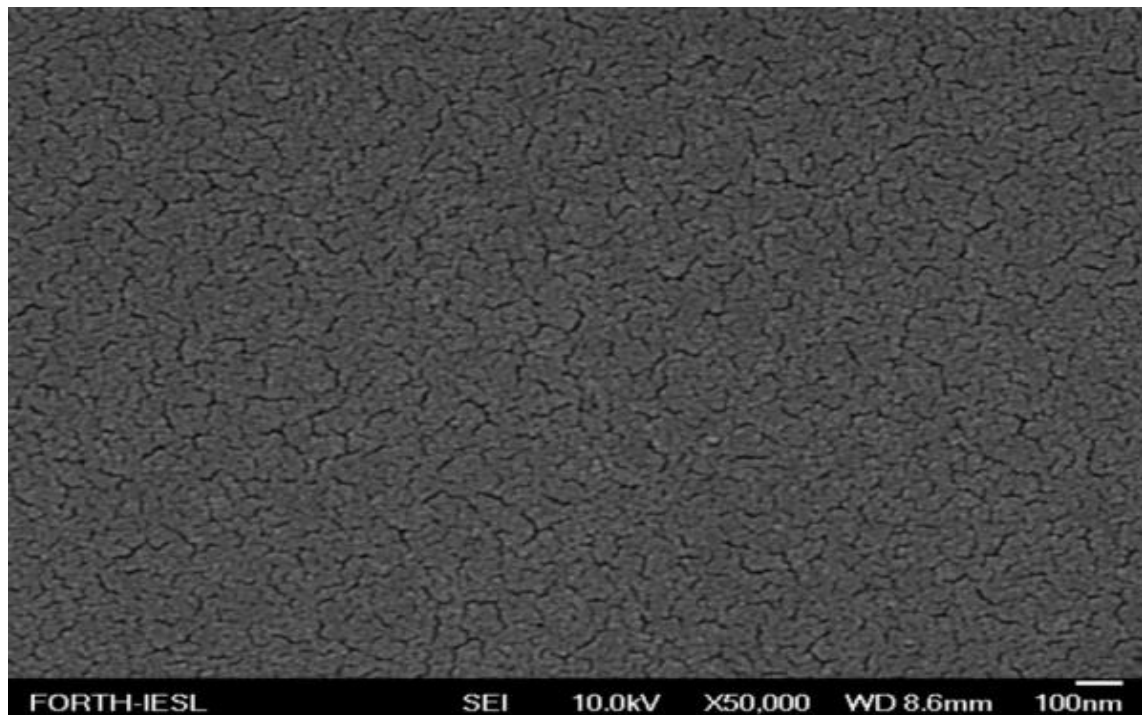


**Εικόνα 34 Μικροσκόπιο SEM (JEOL CM630 LV)**

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL CM630 LV. Στόχος να καταγραφεί η μορφολογία της επιφάνειας από τις εναποθέσεις των υλικών που έγιναν πάνω στα ηλεκτρόδια για τις μονάδες φωτοηλεκτροκατάλυσης.

➤ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM: Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel

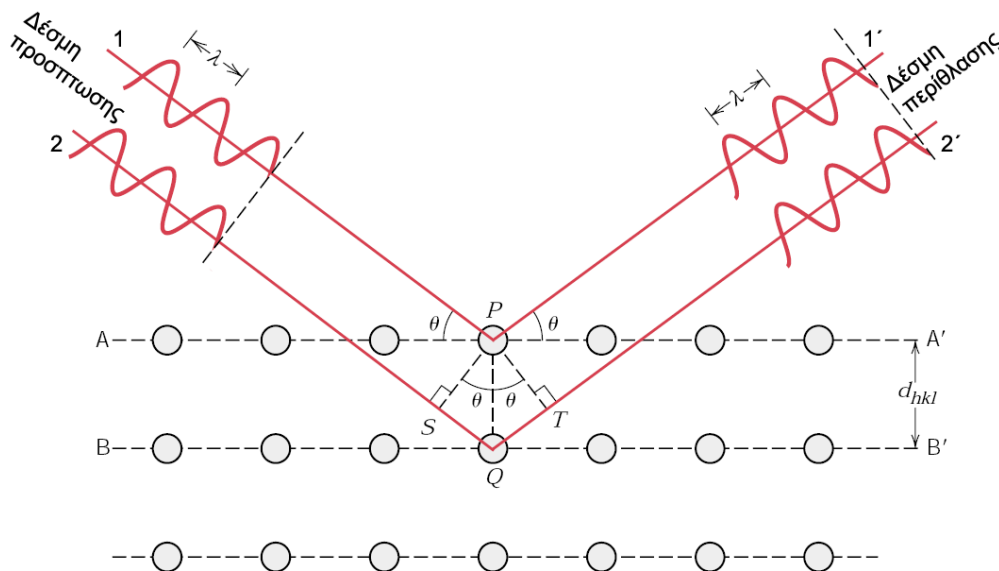
Στην παρακάτω φωτογραφία φαίνεται από την Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, η κάτοψη του δείγματος Glass ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C), δηλαδή η πλευρά του που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται ο φωτοκαταλύτης έχει ομοιόμορφη δομή, αποτελείται από κόκκους των οποίων το μέγεθος μετρήθηκε οπτικά, με χρήση του λογισμικού του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30nm σε όλο τον όγκο του φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 35 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM: κάτοψη Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)

### 1.5.2. Δομικός Χαρακτηρισμός: Περίθλαση ακτίνων - X (XRD)

Τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να περιθλούν τις ακτίνες - X. Με τον όρο περίθλαση εννοούμε την ελαστική σκέδαση των φωτονίων των ακτίνων -X (X-Ray Diffraction, XRD) από τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Οι γωνίες περίθλασης είναι διαφορετικές για κάθε ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων ενός κρυστάλλου, με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλική ένωση ή στοιχείο να δίνει, κατά την ακτινοβολήσή του με ακτίνες - X, το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων - X (diffraction pattern). Το συγκεκριμένο διάγραμμα περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν μόνο στις κρυσταλλικές ενώσεις του στερεού. Όσο μεγαλύτεροι είναι οι κρύσταλλοι μιας ουσίας τόσο πιο οξείες είναι και οι αντίστοιχες κορυφές, που θα εμφανιστούν στο διάγραμμα περίθλασης [95].



Εικόνα 36 Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο

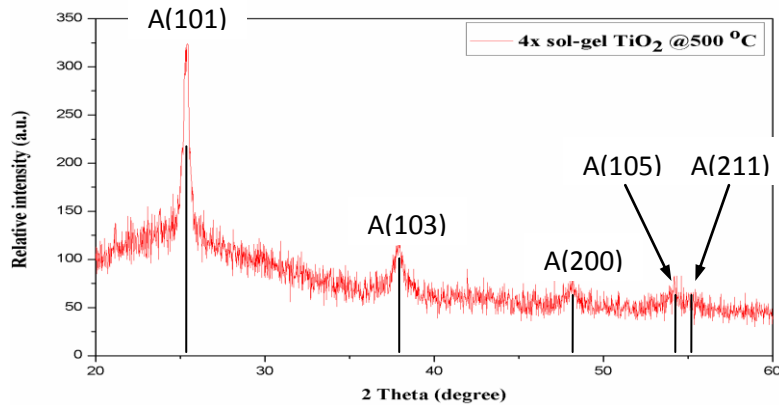
Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων -X (XRD).

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X ήταν ίδιο για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, έτσι στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται από ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα για κάθε περίπτωση.

➤ **Περίθλαση ακτίνων – X (XRD): A. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)**

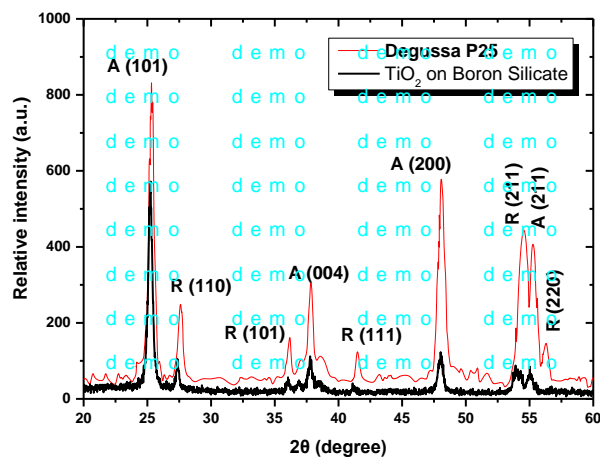
Όπως φαίνεται όλες οι κορυφές του TiO<sub>2</sub> αντιστοιχούν στη μορφή του ανατάσης, δηλαδή η τιτάνια είναι 100% ανατάσης. Από την ανάλυση του διαγράμματος XRD καταγράφηκαν οι ακόλουθες κορυφές και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα: **25,34°(101)**, **37,84°(103)**, **48,18(200)**, **54,02°(105)** και **55,12°(211)**, που σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No84-1286 αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή του ανατασίου.

Οι κορυφή αυτές υποδεικνύονται με Α στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 37 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD): A. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)

➤ **Περίθλαση ακτίνων – X (XRD): B. ITO-TiO<sub>2</sub> Degussa P25 Doctor-Blade**



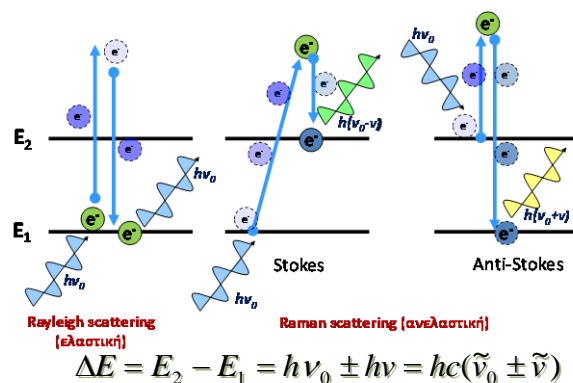
Εικόνα 38 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD): B. ITO- TiO<sub>2</sub> Degussa P25 - τεχνικής Doctor-Blade

Από την ανάλυση του διαγράμματος XRD οι κορυφές του TiO<sub>2</sub> αντιστοιχούν στις μορφές του ανατασίου και του ρουτιλίου. Οι κορυφές του ανατασίου υποδεικνύονται με Α στο παραπάνω διάγραμμα, ενώ οι κορυφές του ρουτιλίου υποδεικνύονται με R. Σε αντίθεση λοιπόν με το δείγμα TiO<sub>2</sub> που εναποτέθηκε με την τεχνική sol-gel, το δείγμα TiO<sub>2</sub> με Doctor-Blade εμφανίζει τόσο την δομή του ανατασίου (κυρίαρχη), όσο και την δομή του ρουτιλίου.



### 1.5.3. Δομικός Χαρακτηρισμός: Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν μια μονοχρωματική δέσμη διαπερνά το δείγμα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία καταγράφεται. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία περιλαμβάνει κορυφές έντασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος που αντιστοιχούν οι δονητικές,



Εικόνα 39 Ενεργειακές μεταβολές κατά το φαινόμενο Raman

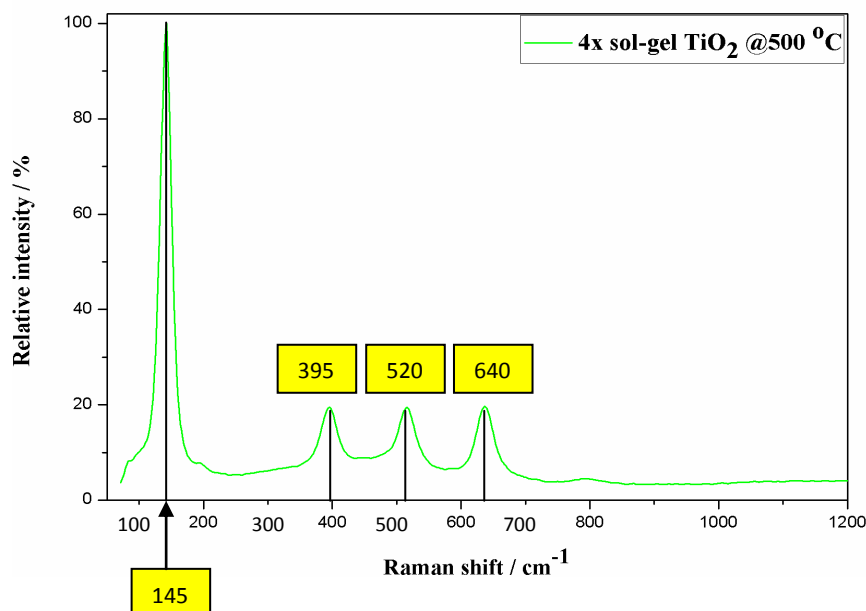
περιστροφικές και χαμηλής συχνότητας διεγέρσεις του δείγματος που μελετάται.

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Raman. Το φάσμα ήταν σχεδόν ίδιο για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, έτσι στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα.

#### ➤ Φασματοσκοπία Raman: Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το φάσμα Raman του δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel, με χαρακτηριστικές συχνότητες:

- 1 μεγάλη και οξεία κορυφή στα 145 cm<sup>-1</sup> και 3 μικρότερες στα 395cm<sup>-1</sup>, 520cm<sup>-1</sup> και 640cm<sup>-1</sup>, που αντιστοιχούν στους δεσμούς TiO<sub>2</sub> με την δομή του ανατασίου.



Εικόνα 40 Διάγραμμα φασματοσκοπίας Raman: Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)

Άρα, το φάσμα Raman της εικόνας 40 υποδηλώνει ότι το δείγμα sol-gel παρουσιάζει χαρακτηριστικούς δεσμούς TiO<sub>2</sub> και είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις, σε συμφωνία με την ανάλυση από την περιθλασιμετρία ακτίνων -Χ.

#### 1.5.4. Οπτικός Χαρακτηρισμός: Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

##### ➤ Φασματοφωτομετρία UV-Vis: Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 Layer - 500°C)

Το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.

Όπως είναι αναμενόμενο η τιτάνια απορροφά κυρίως την υπεριώδη ακτινοβολία.

Από την τομή των ευθειών, υπολογίζεται η τιμή του ενεργειακού χάσματος, με χρήση της εξίσωσης του Θεμελιώδη Νόμου της Κυματικής:

$$c = \lambda \times \nu \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow E_g(eV) = \frac{1240(eV \cdot nm)}{\lambda(nm)}$$

όπου: **h** -> Σταθερά του Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Jsec )

**c** -> Ταχύτητα του φωτός  $c = 3 \times 10^8$  m/sec στο κενό

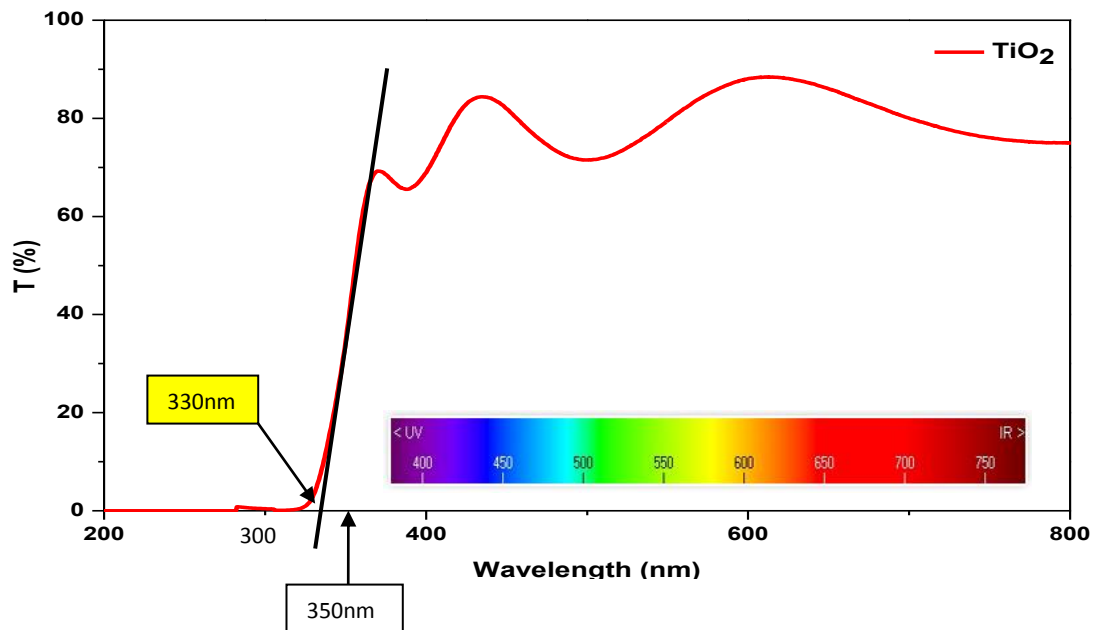
**λ** -> Μήκος κύματος σε nm

**ν** -> Συχνότητα σε Hz

**E** -> Ενέργεια φωτονίου σε eVolt

επομένως, για το δικό μας δείγμα ισχύει:

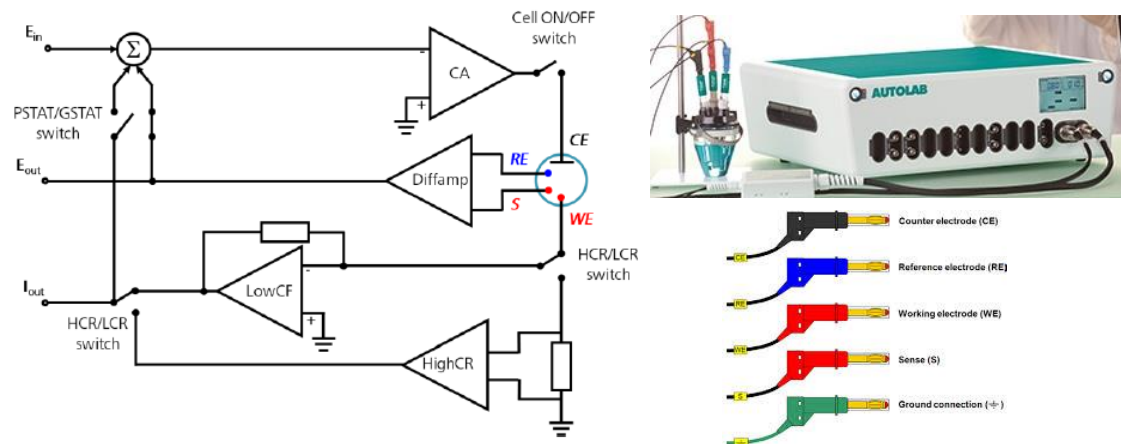
$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \Rightarrow E_g = \frac{1240}{330} \Rightarrow E_g = 3,75eV$$



Εικόνα 41 Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού (UV-Vis): Α. Δείγματος ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel

## 1.6. Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry) αποτελεί μία από τις ποτενοδυναμικές τεχνικές, που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές ηλεκτροχημείας ώστε να διερευνηθούν ηλεκτρολυτικοί μηχανισμοί. Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο Ποτενοστάτης του εργαστηρίου Type: Autolab PGSTAT302N - S/N: AUT83501.

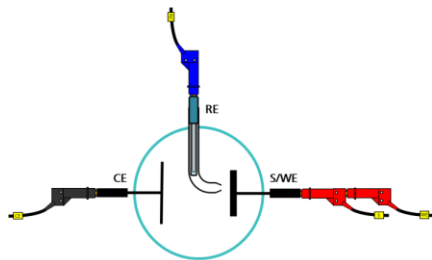


Εικόνα 42 Basic diagram of a potentiostat/galvanostat

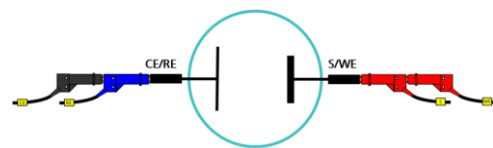
Το καλώδιο που συνδέει το Autolab έχει πέντε ακροδέκτες:

1. Ηλεκτρόδιο εργασίας WE, 2. Ηλεκτρόδιο μέτρησης CE, 3. Ηλεκτρόδιο αναφοράς RE,
4. Αισθητήριο S και 5. Ηλεκτρόδιο γείωσης.

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψέλη (σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.



Εικόνα 44 Schematic view of the 3 electrode setup

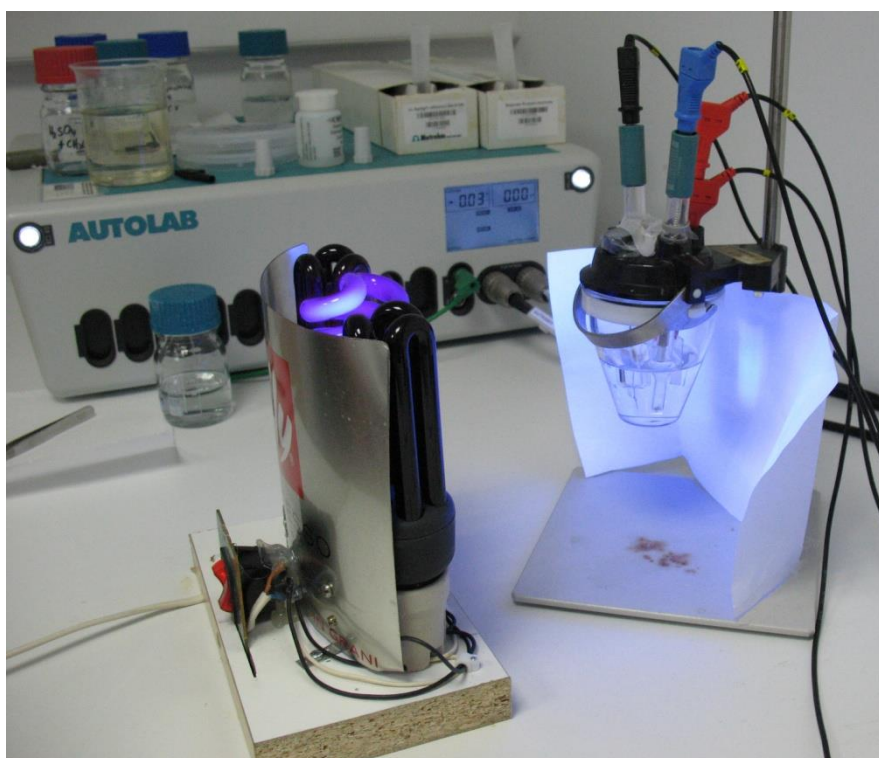


Εικόνα 43 Schematic view of the 2 electrode setup

Το δυναμικό μετριέται πάντα μεταξύ του RE και S ενώ το ρεύμα μετριέται πάντα μεταξύ του WE και CE. Το βύσμα γείωσης χρησιμοποιείται για τη σύνδεση εξωτερικών συσκευών στην ίδια γείωση του Autolab. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα ρέει μεταξύ του CE και του WE. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του WE και του CE, μετριέται μεταξύ του RE και S, το οποίο διατηρείται σε επαφή με το WE. Αυτή η διαμόρφωση επιτρέπει τον έλεγχο του δυναμικού, σε όλη τη ηλεκτροχημική διεπαφή του WE, σε σχέση με το RE. Η κυψελίδα αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 100ml το οποίο περιέχει τον ηλεκτρολύτη και από μία ειδική βάση στήριξης των τριών ηλεκτροδίων [64].

Βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού ( $U$ ) του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ηλεκτρικού ρεύματος ( $I$ ), με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων  $I=f(U)$  [64]. Στη συνέχεια, με την πυκνότητα ρεύματος ( $J = I/S$ ), καθορίζεται το διερχόμενο ρεύμα ( $I$ ) μέσα από την επιφάνεια ( $S$ ) του ηλεκτροδίου που είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού, (potential scanning ή sweep rate). Για τις ανάγκες της εργασίας η ταχύτητα σάρωσης ρυθμίστηκε ώστε να παραμένει σταθερή για όλες τις μετρήσεις:  $u = dU/dt = 10mV/s$ .

Κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας μπορεί να αντιστοιχηθεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση, αντίστοιχα. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η ένταση του ρεύματος είναι ενδεικτική για το ρυθμό της αντίδρασης (αύξηση του ρυθμού οδηγεί σε αύξηση της έντασης του ρεύματος).



Εικόνα 45 Διάταξη Κυκλικής Βολταμετρίας εκτιθέμενη σε Ακτινοβολία UV

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (σε μορφή διαγραμμάτων: Διαγράμματα Βολταμετρίας) συνδυαστικά για ηλεκτρολυτικά διαλύματα μεθανόλης (0,5M CH<sub>3</sub>OH) σε αλκαλικό αλλά και όξινο περιβάλλον. Τα αλκαλικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτης είχαν βάση το καυστικό νάτριο (0,25M NaOH) ενώ τα όξινα το θειικό οξύ (0,25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Μετρήσεις χωρίς και υπό την επίδραση ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν και για τις 3 σειρές δειγμάτων:

**A. ITO - TiO<sub>2</sub> - sol-gel (4 Layer - 500°C),**

**B. ITO - Au -TiO<sub>2</sub> - sol-gel (4 Layer - 500°C) και**

**Γ. TFKV0009-pasta-TiO<sub>2</sub>**

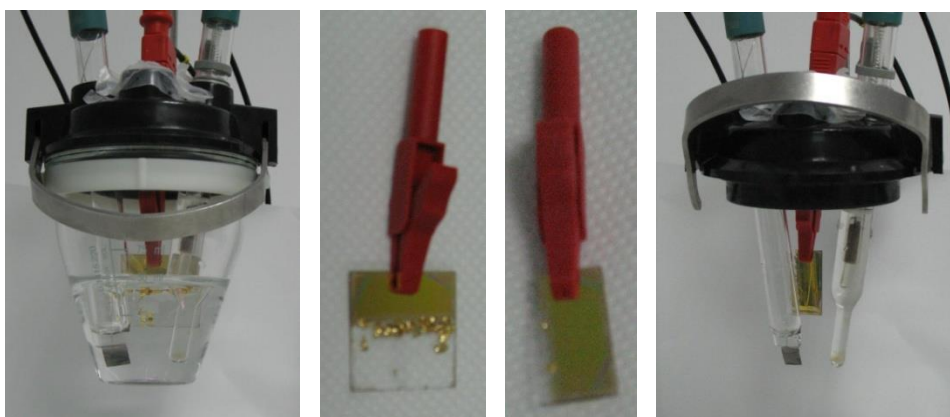
διαστάσεων: 2,54cm x 2,54cm = 6,4516cm<sup>2</sup> ≈ 1in<sup>2</sup>.

Στις αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής, λαμβάνει ενεργό μέρος στη διαδικασία των μετρήσεων, η μισή διάσταση του δείγματος (κάτω μέρος) ενώ το υπόλοιπο (πάνω μέρος) ήταν έξω από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα υπολογίζεται ότι το τμήμα που λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής, είναι για το:

**A. ITO - TiO<sub>2</sub> (4 Layer - 500°C), η επιφάνεια είναι SA = 6,4516cm<sup>2</sup> / 2 = 3,226cm<sup>2</sup> ≈ 1/2in<sup>2</sup>.**

Για το δεύτερο δείγμα (με το Au) μετά την πρώτη μέτρηση στην κυκλική βολταμετρία σε όξινο διάλυμα θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), έγινε αποκόλληση του υμενίου. Για να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω στην κυκλική βολταμετρία, κόπηκε στην μέση και από αυτό τώρα το μισό (μόλις το 1/4 του ολόκληρου), λάμβανε χώρα στη διαδικασία της οξειδοαναγωγής, ως ενεργό μέρος, δηλαδή για το:

**B. ITO-Au-TiO<sub>2</sub> (4 Layer - 500°C), η επιφάνεια είναι SB = 6,4516cm<sup>2</sup>/4 = 1,613cm<sup>2</sup> ≈ 1/4 in<sup>2</sup>.**



**Εικόνα 46 Αλλαγή μεγέθους ενεργής επιφάνειας μετά την Αποκόλληση του υμενίου (με το Au) στην κυκλική βολταμετρία σε διάλυμα θειικού οξέως (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Τέλος, το τρίτο δείγμα με την πάστα κόπηκε στην μέση, όπου από αυτό το ήμισυ λάμβανε χώρα στην διαδικασία της οξειδοαναγωγής, ως ενεργό μέρος, δηλαδή για το:

**Γ. TFKV0009-pasta-TiO<sub>2</sub>, η επιφάνεια είναι SC = 6,4516cm<sup>2</sup>/4 = 1,613cm<sup>2</sup> ≈ 1/4 in<sup>2</sup>.**

## 1.7. Πηγές Υπεριωδών Ακτινοβολιών UV (Ultraviolet)

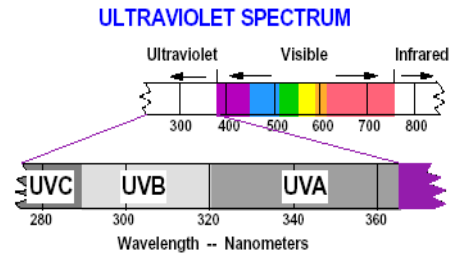
Οι ακτινοβολίες με μήκη κύματος μεταξύ 10 και 400nm ονομάζονται Υπεριώδης UV. Όμως για μήκη κύματος κάτω των 180nm ονομάζονται **UV κενού** επειδή αν διαδοθούν στον ατμοσφαιρικό αέρα απορροφούνται πολύ γρήγορα από τα μόρια του.

Το φάσμα που παραμένει χωρίζεται σε τρεις περιοχές: [65]

α) το **UV-A (315 - 400nm)** που ευθύνεται για το καλοκαιρινό μαύρισμα,

β) το **UV-B (280 - 315nm)** που προκαλεί τα ηλιακά εγκαύματα και καρκίνο του δέρματος και

γ) το **UV-C (180 - 280nm)** που απορροφάται από το DNA και προκαλεί γενετικές βλάβες και αδρανοποιεί τα βακτήρια και τους ιούς.



Εικόνα 47 Περιοχές Υπεριωδών Φασμάτων

Το είδος και ο βαθμός της βλάβης που προκαλείται στους ζωντανούς οργανισμούς εξαρτάται από παράγοντες όπως: [66]

α) ο χρόνος έκθεσης (ας μην ξεχνάμε εδώ ότι οι Η/Μ ακτινοβολίες έχουν την προσθετική ιδιότητα),

β) η ένταση της ακτινοβολίας (δηλ. την προσπίπτουσα ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας),

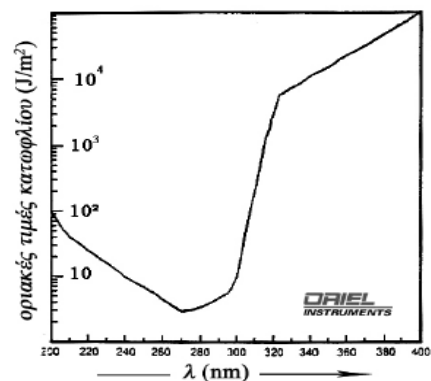
γ) το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος τόσο μεγαλύτερη ενέργεια μεταφέρεται και τόσο περισσότερο διεισδυτική γίνεται η ακτινοβολία),

δ) Από την ατομική ευαισθησία του καθενός, στο είδος αυτό της ακτινοβολίας.

Στο σχήμα δίνεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα των ορίων έκθεσης σε ακτινοβολία UV για περίοδο οκτώ ωρών [67]. Αφορά έκθεση από λυχνίες τόξου και φασματοσκοπικές, λαμπτήρες φθορισμού και πυράκτωσης καθώς και την ηλιακή ακτινοβολία.

Ο ασφαλέστερος τρόπος για να αποφύγουμε την ακτινοβολία UV εφόσον δεν πρόκειται να τη χρησιμοποιήσουμε για συγκεκριμένο σκοπό είναι αυτή

ν' απορροφηθεί τη στιγμή της παραγωγής της. Αυτό γίνεται με το να περιβάλλουμε την πηγή με ένα γυάλινο κλωβό ο οποίος όπως ήδη έχουμε αναφέρει απορροφά την UV ακτινοβολία. Σε αντίθετη περίπτωση θα πρέπει για την προστασία μας να χρησιμοποιήσουμε γάντια και γυαλιά και να σκεπάζουμε κάθε μέρος του σώματός μας που πιθανόν μπορεί να εκτεθεί.



Εικόνα 48 Όρια έκθεσης σε Ακτινοβολίες UV



Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν **8 είδη Λαμπτήρων**, κάνοντας χρήση 2 συστημάτων από τον εξοπλισμό του Εργαστηρίου:

A. **Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+** και

B. **LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800**

Σε κάθε λαμπτήρα έγιναν 2 μετρήσεις. Αρχικά για να προσδιοριστεί το μήκος κύματος και σε δεύτερο στάδιο η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπει ανά μονάδα επιφάνειας.

Στο Παράρτημα I (Μελέτη - Διαγράμματα Λαμπτήρων UV - Lamps Spectrum), παρατίθενται τα σχετικά Φάσματα Ακτινοβολίας και η μελέτη που έγινε με τη βοήθεια του Matlab.

Μια πρώτη ματιά δίδει τα αποτελέσματα που φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας: Χαρακτηριστικά Λαμπτήρων UV (Κορυφή και Ισχύς/Επιφάνεια)**

A/A	Είδος Λαμπτήρα	Κορυφή	Ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> .nm)	Ισχύς/Επιφάνεια All <--> 300-400nm	Απόσταση
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	365nm	0.1105	3.4W/m <sup>2</sup>	30cm
2	1U lamp OSRAM UVC 9W/240V with shock G23	366nm	0.1266	6.3W/m <sup>2</sup>	18cm
3	OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W with Blocked UV	536nm	0.4200	33.2W/m <sup>2</sup>	40cm
4	OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W without Blocked UV	592nm	0.3200	62W/m <sup>2</sup>	40cm
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	365nm	0.1467	3.09W/m <sup>2</sup>	30cm
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	365nm	0.04564	1.45W/m <sup>2</sup>	30cm
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	364nm	0.01938	0.65W/m <sup>2</sup>	30cm
8	Leds UV 16 τεμαχίων	402nm	-	0.01W/m <sup>2</sup>	30cm

Παρατηρείται αρχικά ότι οι λαμπτήρες που εκπέμπουν ακτινοβολία γύρω από τα 365nm είναι με Άξοντα/Αριθμός: 1, 2, 5, 6 και 7. Ο λαμπτήρας με A/A: 2, διαγράφεται γιατί εκπέμπει στο UVC, μήκη κύματος υπερβολικά επικίνδυνα, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω. Ο λαμπτήρας με A/A: 7 "φαίνεται" να έχει πολύ μικρή ισχύ, σε απόσταση λειτουργίας 30cm, αλλά θα αποδειχθεί αργότερα ότι αποδίδει για τα δεδομένα της εργασίας την απαιτούμενη ισχύ των 10W/m<sup>2</sup> στα 2,5cm. Τελικά, επιλέχθηκαν από τους παραπάνω λαμπτήρες να χρησιμοποιηθούν τα 3 είδη με A/A: 1, 5, 6, σε 2 κατασκευές φωτεινών πηγών UV και ο λαμπτήρας με A/A: 7 ενσωματώθηκε στο μικρό ηλεκτροχημικό σύστημα.

Σχετικά στο Παράρτημα VIII (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Φωτεινών Πηγών UV).

Το **1° Σύστημα UV** που κατασκευάστηκε αποτελείται από **3 λαμπτήρες 1U** κάθε μία, Φθορισμού UV 9W/240V with shock G23 (A/A: 1), οι οποίες ελέγχονται από ένα διακόπτη όλες μαζί που βρίσκεται στο καλώδιο τροφοδοσίας.

Το **2° Σύστημα UV** που κατασκευάστηκε αποτελείται από 1 λαμπτήρα OO Φθορισμού Black light 25W/240V-B27 στο κέντρο (A/A: 5) και 2 λαμπτήρες 3U Φθορισμού Black light 20W/240V-E27 δεξιά και αριστερά (A/A: 6). Αυτές ελέγχονται κεντρικά από ένα διακόπτη που βρίσκεται στο καλώδιο τροφοδοσίας αλλά και επιμέρους από ένα διπλό διακόπτη χωριστά η μεσαία και χωριστά οι 2 ακραίες.

Το ενδιαφέρον της εργασίας εστιάζεται στο ότι η χρήσιμη περιοχή των φασμάτων ακτινοβολίας των λαμπτήρων είναι από τα 300-400nm. Επομένως αρχικά γίνεται επεξεργασία στο Matlab ώστε να βρεθεί το Ολοκλήρωμα (Εμβαδόν) της περιοχής τόσο όλου του φάσματος (300-1100nm), όσο και της ενδιαφερόμενης περιοχής (300-400nm) και ακόμα πιο συγκεκριμένα της περιοχής από 320-390nm, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας: Συγκεντρωτικά στοιχεία Ακτινοβολίας (W/m<sup>2</sup>) από την επεξεργασία στο Matlab**

Λαμπτήρες*	Ακτινοβολία χωρίς γυαλί (ανά περιοχές μήκους κύματος)			Ακτινοβολία με γυαλί (300-400nm)	
	300nm -1100nm	300nm-400nm	320nm-390nm	Borosilicate	Extra Clear
UV1 (25cm)	5.004	3.3028	3.2818	-	-
UV2 (18cm)	6.2594	3.8411	3.8156	-	-
UV3 (40cm)	33.2170	7.3158	6.7155	-	-
UV4 (40cm)	62.7258	1.8823	1.8788	-	-
UV5 (40cm)	63.1396	2.4191	2.4134	-	-
UV6 (40cm)	28.6463	4.1840	3.9260	-	-
UVT1 (30cm)	5.2905	3.0717	3.0583	2.6959	2.6860
UVT2 (30cm)	3.2827	3.1000	3.0907	2.7457	2.7479
UVT3 (30cm)	1.5940	1.4557	1.4519	1.2692	1.2599
UVT4 (30cm)	0.8717	0.6567	0.6518	0.5673	0.5614

\*UV1: UVA9W, UV2: UVC9W, UV3&UV6: HQIwithglass, UV4&UV5: HQIwithoutglass, UVT1: UVA9W UVT2: BL25W, UVT3: BL20W, UVT4: BL15W.

Παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στην ακτινοβολία της ενδιαφερόμενης περιοχής (300-400nm), σε σχέση με αυτή που δίνει ο λαμπτήρας σε όλο το φάσμα του (300-1100nm). Ενώ μικρές διαφορές, έως και ασήμαντες, μπορούν να θεωρηθούν οι τιμές της ακτινοβολίας για την περιοχή των 320-390nm. Επομένως στο εξής θα λαμβάνονται υπόψη οι τιμές έντασης ακτινοβολίας που εκπέμπει ο κάθε λαμπτήρας στην περιοχή των 300-400nm. Επίσης, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η ακτινοβολία αυτή θα περάσει από ένα γυαλί, το Borosilicate glass ή το Extra clear glass. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της διαπερατότητα κάθε γυαλιού ανά μήκος κύματος, με την βοήθεια του Matlab, έγινε πολλαπλασιασμός με την κάθε τιμή έντασης της ακτινοβολίας που δίνει ο κάθε λαμπτήρας στα όρια της ενδιαφερόμενης περιοχής. Με ολοκλήρωση ξανά, προκύπτει μια μικρότερη τιμή ένταση ακτινοβολίας που εξέρχεται από το κάθε γυαλί στην ενδιαφερόμενη περιοχή των 300-400nm. Οι τιμές αυτές φαίνονται στον παραπάνω πίνακα. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας για αυτά τα 2 είδη γυαλιού. Επομένως, στο εξής θα χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω μελέτη οι τιμές έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας που προκύπτουν από τη χρήση του γυαλιού Borosilicate. Υπενθυμίζεται ότι η απόσταση της φωτεινής πηγής έχει ληφθεί στα 30cm.



Ο συνηθέστερος τρόπος για τη μέτρηση της φωτεινής έντασης  $I$  μιας φωτεινής πηγής στηρίζεται στο απλό και γενικευμένο Φωτομετρικό Νόμο των Αποστάσεων [80]:  $E=I/d^2$   
 Όπου:  $E$  η ένταση φωτισμού επιφάνειας και  $I$  η ένταση ακτινοβολίας της πηγής σε απόσταση  $d$ . Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές έντασης της ακτινοβολίας μετά το γυαλί (Borosilicate) σε διάφορες αποστάσεις για κάθε λαμπτήρα:

**Πίνακας: Ακτινοβολία ( $W/m^2$ ) μετά από το γυαλί (Borosilicate) σε Διάφορες Αποστάσεις**

A/A	Είδος Λαμπτήρα (Περιοχή μήκους κύματος 300-400nm)	Ακτινοβολία ( $W/m^2$ ) μετά από το γυαλί (Borosilicate) σε Απόσταση					
		30cm	25cm	20cm	15cm	10cm	5cm
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	2.6959	3.8821	6.0658	10.7836	24.2633	97.0532
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	2.7457	3.953	6.1778	10.9828	24.7115	98.8460
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	1.2692	1.8277	2.8559	5.0771	11.4236	45.6945
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	0.5673	0.8169	1.2764	2.2692	5.1058	20.4235

Παρατηρείται η έντονη μεταβολή της έντασης της ακτινοβολία μαζί με τη χρήση του γυαλιού Borosilicate για κάθε 5cm μετακίνησης της φωτεινής πηγής.

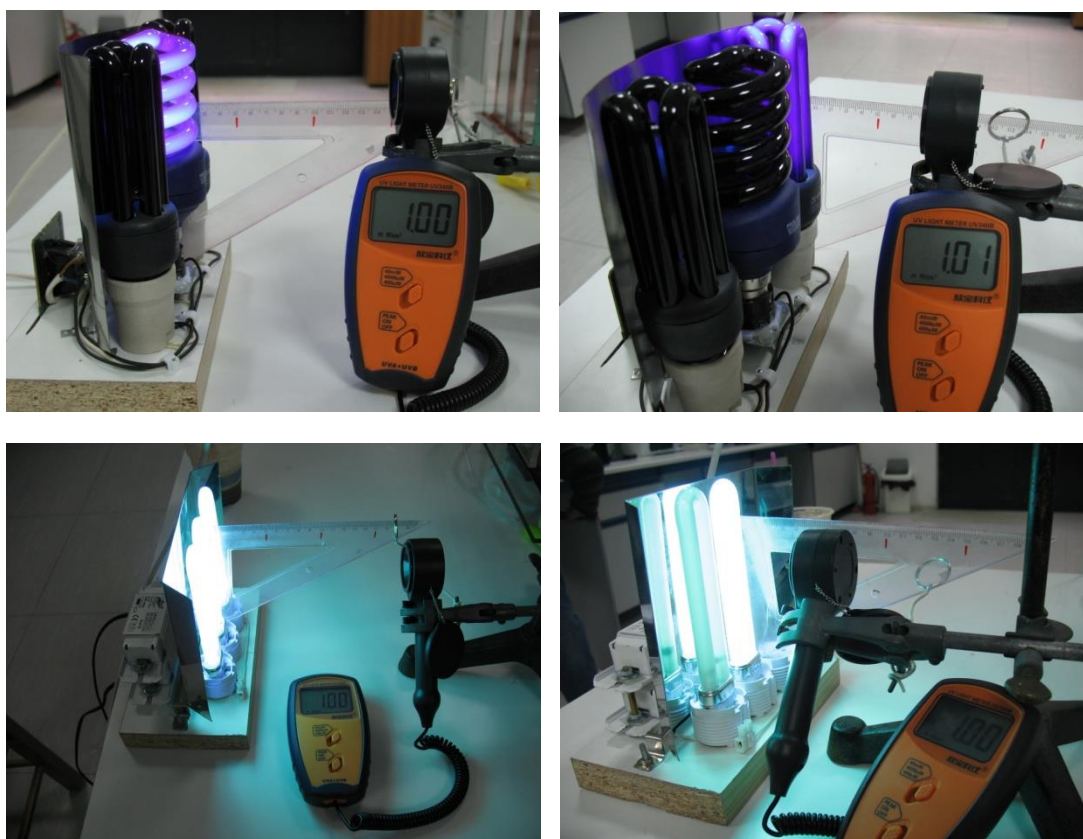
Στην περίπτωση όμως που επιδιώκεται να επιτύχουμε ένταση ακτινοβολίας ίση με  $10W/m^2$ , η απόσταση δίδεται στον παρακάτω πίνακα, για κάθε είδος λαμπτήρα:

**Πίνακας: Αποστάσεις για επίτευξη Ακτινοβολία  $10W/m^2$  μετά από το γυαλί (Borosilicate)**

A/A	Είδος Λαμπτήρα (Περιοχή μήκους κύματος 300-400nm)	Ακτινοβολία $10W/m^2$ μετά από το γυαλί (Borosilicate) σε Απόσταση (cm)
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	15.5766 cm
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	15.7198 cm
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	10.6881 cm
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	2.1455 cm

Ωστόσο, σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές εντάσεις της ακτινοβολίας (έως  $20 mW/cm^2$ ) ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από την ένταση. Σε ενδιάμεσες τιμές της έντασης ( $20-25mW/cm^2$ ) ο ρυθμός είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο ρυθμός παραμένει ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών έναντι στο σχηματισμό τους. Για παράδειγμα, σε χαμηλές τιμές έντασης, επικρατεί ο σχηματισμός των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών [81, 82]. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο σχηματισμός αυτός ανταγωνίζεται την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [83]. Επομένως, ο σχεδιασμός του φωτοηλεκτρικού συστήματος καθιστά την απόσταση των λαμπτήρων των συστημάτων UV από τα ηλεκτρόδια εργασίας μεταβλητή από 1 - 15cm.

Για του λόγου το αληθές, η ένταση της προσπίπτουσα ακτινοβολίας στη κυψελίδα μετρήθηκε με τη χρήση του **UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector**, το οποίο καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας. Τα βασικά μέρη του οργάνου είναι ένας αισθητήρας ο οποίος ανιχνεύει την ακτινοβολία και ένας ψηφιακός καταγραφέας στον οποίο αποτυπώνεται η μέτρηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Ο αισθητήρας του ανιχνευτή έχει άμεση απόκριση στο φως και το εύρος του μήκους κύματος της μετρούμενης έντασης είναι **290-390nm**. Με τη βοήθεια αυτού του οργάνου μετρήθηκε η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για τα διάφορα είδη λαμπτήρων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία. Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται οι αποστάσεις που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, για να επιτευχθεί ένταση ακτινοβολίας ίση με  $10\text{W}/\text{m}^2$ , που αντιστοιχεί σε  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  με βάση την ένδειξη του οργάνου.



**Εικόνα 49 Μέτρηση της έντασης ακτινοβολίας με το UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector**

Στο Παράρτημα XI παρατίθενται οι προδιαγραφές για το:

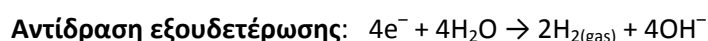
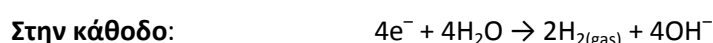
**UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector.**

## 1.8. Περιγραφή Πειράματος - Ηλεκτρολυτικής Παραγωγής Υδρογόνου

Η Εφαρμογή της Ηλεκτρόλυσης του νερού (τύπου PEM) για την παραγωγή του υδρογόνου, εφαρμόζεται σήμερα κυρίως όταν υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις σε καθαρό υδρογόνο και οι ποσότητες αυτού που απαιτούνται δεν είναι πολύ μεγάλες. Οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές καθαρότητας του υδρογόνου (99,999%), αποτελούν το βασικό πλεονέκτημα των συστημάτων Ηλεκτρόλυσης, αφού δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Ευρεία απήχηση έχει σε εργαστηριακές μεθόδους η χρησιμοποίηση ηλεκτρικού ρεύματος που προέρχεται από το Δημόσιο Δίκτυο Μεταφοράς, όπου μετατρέπεται μέσω ενός τροφοδοτικού από 230VAC σε χαμηλότερες τάσεις 12VDC ή 24VDC ή και 36VDC. Στην παρούσα εργασία τα 2 ηλεκτρόδια που είναι κατασκευασμένα από Ανοξείδωτο Χάλυβα INOX 316L συνδέονται με τροφοδοτικό συνεχούς τάσης AC/DC στα 36V ( $I_{max}=2A$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε εφαρμογές μόνιμης λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού συστήματος, καλό είναι να συνδυάζεται με την τεχνολογία ΑΠΕ. Η άντληση ηλεκτρικής ενέργειας π.χ. από τον ήλιο και στη συνέχεια τροφοδοσία των ηλεκτρολυτικών μονάδων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του όλου συστήματος. Η πρακτική επίδειξη που αποκαλύπτει τη σύσταση του νερού, βασίζεται στην αντίδραση διάσπασης του νερού προς παραγωγή δύο όγκων αερίου υδρογόνου και ενός όγκου του αερίου οξυγόνου, με βάση τις χημικές εξισώσεις, χρησιμοποιώντας τη συσκευή Hoffman [84].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος είναι:

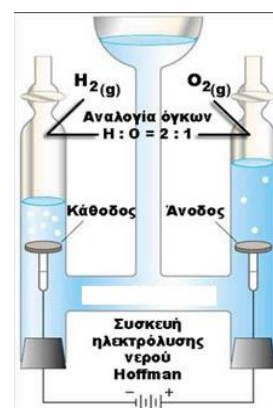


Εικόνα 50 Συσκευή Hoffman

Στην πράξη όμως, τα πειραματικά αποτελέσματα συχνά δεν συμφωνούν με τη θεωρία π.χ. ο όγκος του  $H_2$  που παράγεται είναι μεγαλύτερος, από το διπλάσιο όγκο του  $O_2$ .

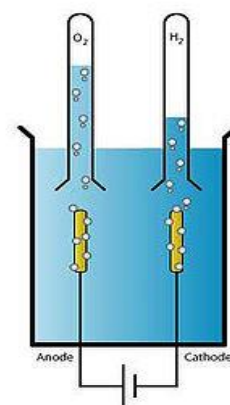
Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου [85].

Αξιοσημείωτο είναι ότι το αέριο  $O_2$  είναι πιο διαλυτό στο νερό από ότι το αέριο  $H_2$ . Σε θερμοκρασία  $20^\circ C$  και πίεση  $100kPa$ , η διαλυτότητα του  $O_2$  στο νερό είναι  $31ml/L$  ενώ του  $H_2$  είναι  $18ml/L$  [86]. Συνεπώς, ο όγκος του  $O_2$  τόσο στο χώρο της κυψελίδας όσο και στο αποθηκευτικό δοχείο των παραγόμενων αερίων της αντίδρασης, μειώνεται αναλογικά περισσότερο από τον όγκο του  $H_2$ , δίνοντας έτσι ένα σφάλμα στην αναλογία του εκλυόμενου αερίου. Προκειμένου να μειωθεί αυτό το σφάλμα, το νερό πρέπει να κορεστεί με  $O_2$  και  $H_2$  πριν την πειραματική επίδειξη.



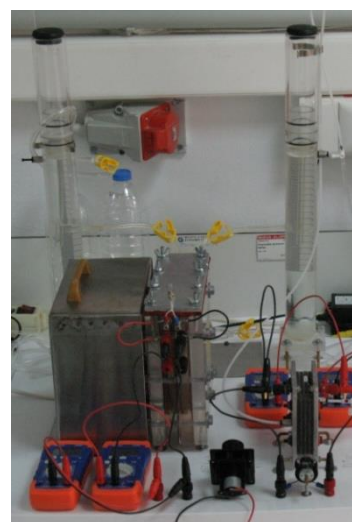
Εικόνα 51 Κορεσμός  $O_2$  &  $H_2$

Στα 2 Φωτοηλεκτροχημικά συστήματα, κατά την λειτουργία τους ως Ηλεκτρολυτικές Μονάδες, παράγονται φυσαλίδες πάνω στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, που δεν είναι τίποτε άλλο από τα αδιάλυτα (καθαρά) αέρια  $O_2$  και  $H_2$ , αντίστοιχα. Αυτά συγκεντρώνονται στα δοχεία αποθήκευσης παραγόμενων αερίων της αντίδρασης, τα οποία απελευθερώνονται με το άνοιγμα των αντίστοιχων στροφίγγων, που βρίσκονται πάνω σε αυτές. Η συνδυαστική λειτουργία των δοχείων αποθήκευσης των παραγόμενων αερίων της αντίδρασης, με τα δοχεία υπερχειλίσης, έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα (1.3).



Εικόνα 52 Αναπαράσταση Ηλεκτρόλυσης

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη Ηλεκτροφόρησης και ως διάλυμα ηλεκτρολύτη το καθαρό νερό. Προκειμένου να διευκολυνθεί η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος στη διάταξη της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, μπορεί να προστεθεί στο νερό λίγο  $H_2SO_4$  ή  $NaOH$  ή  $KOH$ . Επίσης τα άλατα  $Na_2SO_4$  ή  $NaCl$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ίδιο σκοπό. Κανένας από τους παραπάνω ηλεκτρολύτες δεν εμπλέκεται άμεσα στις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στα ηλεκτρόδια. Τα πυκνά διαλύματα  $H_2SO_4$  ή  $NaOH$  δεν είναι κατάλληλα για χρήση λόγω των ισχυρών διαβρωτικών ιδιοτήτων τους. Αντίθετα, πιο αραιά διαλύματα θα χρειαστούν περισσότερο χρόνο για να παράγουν αρκετό  $O_2$  και  $H_2$ . Είναι γνωστό ότι όσο υψηλότερη τάση, τόσο ταχύτερη είναι η διάσπαση του νερού και έτσι λιγότερο  $O_2$  χάνεται. Επιπλέον, προκειμένου να διατηρηθεί μια δεδομένη ταχύτητα στην αντίδραση, όσο χαμηλότερη είναι η τάση τόσο πιο πυκνός πρέπει να γίνει ο ηλεκτρολύτης ( $H_2SO_4$  ή  $NaOH$ ).



Εικόνα 53 Μονάδα Ηλεκτρόλυσης

Έχει παρατηρηθεί ότι υδατικό διάλυμα 10 -15 % κ.β.  $H_2SO_4$  ή  $NaOH$  είναι οι καταλληλότερες συγκεντρώσεις για βέλτιστη ταχύτητα αντίδρασης, με εύρος τάσης από 18-24VDC [84]

Ωστόσο, στις δοκιμαστικές λειτουργίες της μονάδας στα πλαίσια της εργασίας έγινε χρήση μόνο μη αλκαλικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μόνο αποσταγμένο και απιονισμένο νερό, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έγινε και συνδυασμός με 15 σταγόνων φυσικού ορού ανά 1,5Lt νερού (Φυσικός Ορός: Απεσταγμένο νερό με περιεκτικότητα 0,9% σε  $NaCl$ ).

Παρατηρείται ότι βασική προϋπόθεση προϊόν για την παραγωγή Υδρογόνου είναι η ύπαρξη, τί άλλου, του νερού. Αναφορικά με το νερό, ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται, απαιτείται να έχει χημική σύσταση που να ικανοποιεί κάποιες προδιαγραφές, που αυτό για να επιτευχθεί κοστίζει. Η καταλληλότητα του νερού προσδιορίζεται



με μία σειρά από χημικές αναλύσεις που συνήθως είναι: το pH, η αγωγιμότητα, η σκληρότητα, τα χλωριόντα, τα θειικά ιόντα, τα ανθρακικά ιόντα, τα υδρογονοανθρακικά ιόντα, τα νιτρώδη, το αμμώνιο, τα κατιόντα νατρίου, τα κατιόντα καλίου, τα κατιόντα ασβεστίου, τα κατιόντα μαγνησίου και τα κατιόντα σιδήρου. Με τον όρο **σκληρότητα** αναφέρεται στο σύνολο των αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου, με ιόντα χλωρίου, θειικά, ανθρακικά και υδρογονοανθρακικά.

Σε γενικές γραμμές, το τυποποιημένο νερό, που βρίσκεται ευρέως στην αγορά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροχημικές διεργασίες ως ηλεκτρολύτης, όπως στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, έχει τις παρακάτω τρεις μορφές:

**α. Το Αποσταγμένο νερό** είναι αυτό που έχει περισυλλεχθεί από τον ατμό, νερού που βράζει. Το αποσταγμένο νερό είναι απαλλαγμένο από ανόργανα ιόντα υψηλού αλλά και χαμηλότερου μοριακού βάρους, αλλά και από ορισμένους μόνο μικροοργανισμούς που θανατώθηκαν λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Ουσιαστικά διαμέσου της απόσταξης αφαιρούνται όλες οι ακαθαρσίες, επομένως θεωρείται υπερ-καθαρό νερό, γι αυτό και προμηθεύεται από τα φαρμακεία.

**β. Το Απιονισμένο νερό**, που η παραγωγή του επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφόρων ιονανταλλακτικών οργανικών ρητινών που έχουν την ιδιότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα (κατιονανταλλακτικές ρητίνες,  $R(H)_n$ ) με ιόντα  $H^+$  και τα ανιόντα (ανιονανταλλακτικές ρητίνες,  $R(OH)_n$ ) με ιόντα  $OH^-$ , οι οποίες κατά τακτά χρονικά διαστήματα αναγεννιούνται με ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις.

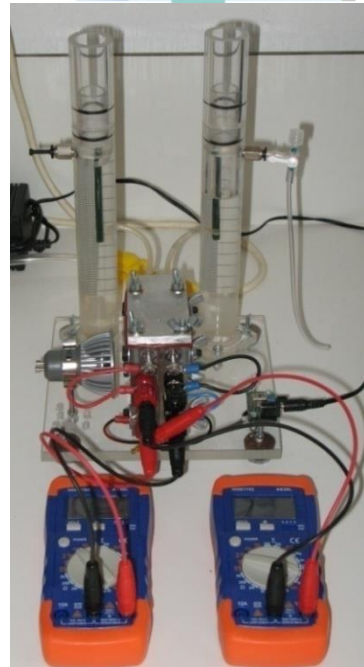
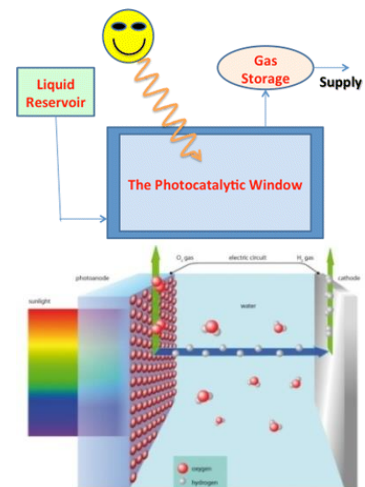
**γ. Ο Φυσικός ορός.** Πρόκειται για αποσταγμένο νερό με συγκέντρωση 0,9%  $NaCl$ , ο οποίος προμηθεύεται από τα φαρμακεία.



## 1.9. Περιγραφή Πειράματος - Φωτοηλεκτροχημικής Διάσπασης του Νερού

Η Εφαρμογή της Φωτοηλεκτροχημικής Διάσπασης του Νερού μέσω φωτόλυσης, αποτελεί έναν άλλο τρόπο για την παραγωγή του υδρογόνου, που επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της υδρόλυσης του καθαρού νερού. Ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου από ολοκληρωμένα φωτο-ακτινοβολούμενα συστήματα και αποτελεί την κατηγορία των λεγόμενων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ή στοιχείων Grätzel (photoelectrochemical cells - PEC cells ή Gratzel cells) [88].

Η επίπεδη επιφάνεια του Ηλεκτροδίου, (συλλέκτης της ακτινοβολίας), περιέχει στο εσωτερικό του ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο από  $\text{TiO}_2$ , το οποίο βρίσκεται σε επαφή με την ποσότητα του νερού της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Όταν η επιφάνεια εκτεθεί σε φωτεινή ακτινοβολία προκαλείται διέγερση με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων ζευγών Ηλεκτρονίων & Οπών, (δηλαδή ζεύγη που αποτελούνται από θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια). Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται στο εσωτερικό του λεπτού υμενίου, μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας του λεπτού μεταλλικού στρώματος που βρίσκεται σε επαφή με την εσωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου και από τη



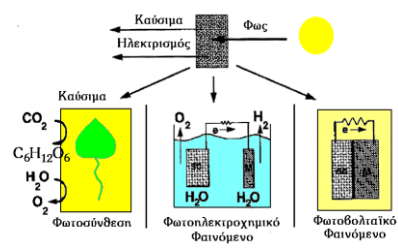
Εικόνα 54 φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα

ζώνη αυτή μέσω ενός στρώματος ηλεκτρολύτη στην άνοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης που βρίσκεται στο εσωτερικό του όλου συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Η άνοδος της ηλεκτρολυτικής διάταξης του συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου βρίσκεται προφανώς συνδεδεμένη με την κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος (αντίσταση), οπότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, κινούμενα προς την κάθοδο, δημιουργούν το επιθυμητό ηλεκτρικό ρεύμα. Η τάση του ηλεκτρικού αυτού ρεύματος που παράγεται, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την ηλεκτρόλυση της ποσότητας του νερού που βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη και έτσι παράγεται τελικά το υδρογόνο.

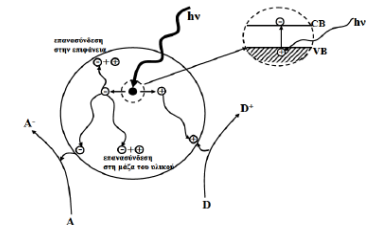
## 1.10. Περιγραφή Πειράματος - Φωτοκατάλυση για την παραγωγή H<sub>2</sub>

Όπως έχει προαναφερθεί, η εκπομπής φωτονίων στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> συνεπάγουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η ενεργοποίηση των επιφανειών του TiO<sub>2</sub> από την ακτινοβολία συνοδεύεται από την παρουσία φαινομένων εκπομπής ηλεκτρονίων (photoinduced phenomena). Οι τρεις κύριες κατηγορίες αυτών των φαινομένων είναι η φωτοκατάλυση, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα και η υδροφιλική ιδιότητα της επιφάνειας του TiO<sub>2</sub>. Όλες αυτές οι διεργασίες προέρχονται από το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών (band gap).

Συγκεκριμένα, όταν ένα φωτόνιο έχει υψηλότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη TiO<sub>2</sub> απορροφάται από αυτόν και τότε ένα ηλεκτρόνιο προωθείται προς την ζώνη αγωγιμότητας (CB: Conduction Band), αφήνοντας μια οπή στην ζώνη σθένους (VB: Valence Band). Αυτή η διέγερση του ηλεκτρονίου μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί άμεσα για τη δημιουργία της ηλεκτρικής



ενέργειας σε φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα, είτε να οδηγήσει σε μια χημική αντίδραση, η οποία ονομάζεται **φωτοκατάλυση** [89]. Επομένως, φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη. Πρόκειται για διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (συνήθως OH<sup>·</sup>) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού ετερογενούς καταλύτη κάτω από την έκθεση ακτινοβολίας σε συγκεκριμένου μήκους κύματος [40].



Εικόνα 55 Φωτοδιέγερση ημιαγωγού

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο **βασικές κατηγορίες**, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος:

- A. στις Ομογενείς και B. στις Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.
- Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής. Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων. Μία χαρακτηριστική περίπτωση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, απαντάται όταν ο φωτοκαταλύτης, που συνήθως είναι ημιαγωγός n-τύπου, είναι εναποτεθειμένος στην άνοδο ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Σε αυτήν την περίπτωση η διεργασία λέγεται «φωτοηλεκτροκατάλυση» με την οποία και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία [39c, 40].

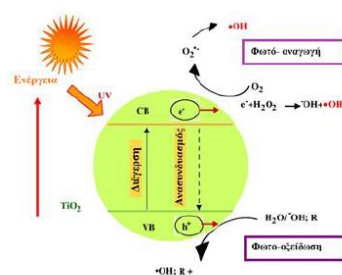
Το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης του  $\text{TiO}_2$ , λαμβάνει χώρα στις αντιδράσεις των παρακάτω περιπτώσεων - εφαρμογών:

➤ **Φωτοκατάλυση Ανόργανων Ενώσεων** είναι ένα είδος αντιδράσεων στο οποίο το  $\text{TiO}_2$  εφαρμόζεται και συγκεκριμένα στην απομάκρυνση πολύτιμων μετάλλων, όπως του λευκόχρυσου (Pt), του χρυσού (Au), του αργύρου (Ag), καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου ( $\text{Hg}^{+2}$ ), του μολύβδου ( $\text{Pb}^{+2}$ ) και του χρωμίου ( $\text{Cr}^{+6}$ ). Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα  $e^-$  ανάγουν το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στον ημιαγωγικό κόκκο με αποτέλεσμα με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα [89].

Ωστόσο, η περίπτωση αυτή δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

➤ **Φωτοκατάλυση Οργανικών Ενώσεων** είναι ένα άλλο είδος αντιδράσεων. Συγκεκριμένα παρατηρείται, ότι με τη φωτοενεργοποίηση - φωτοευαισθητοποίηση του  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιώντας ακτινοβολία με υπεριώδες φως, σε συνδυασμό με την προσθήκη οργανικών ρύπων στον ηλεκτρολύτη, κυρίως μεθανόλης, επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. Ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί μπορεί χωρίς οξυγόνο στο χώρο της καθόδου, να οδηγήσει στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου, με τη διάσπαση του νερού.

➤ **Φωτοαποδόμηση Οργανικών Ενώσεων** αποτελεί το πιο ενεργό πεδίο του  $\text{TiO}_2$  στη φωτοκατάλυση. Το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται στην περιβαλλοντική εξυγίανση για μια μεγάλη ποικιλία από οργανικές ενώσεις, ιούς, βακτήρια, μύκητες, φύκια και καρκινικά κύτταρα, τα οποία μπορούν να υποβαθμιστούν και να ανοργανοποιηθούν εντελώς σε  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , και αβλαβή ανόργανα ανιόντα. Επίσης, μεγάλη εφαρμογή βρίσκει η φωτοκατάλυση στην αποδόμηση οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, κ.α. Η επίδοση αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) που είναι γνωστές ως ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες [89].

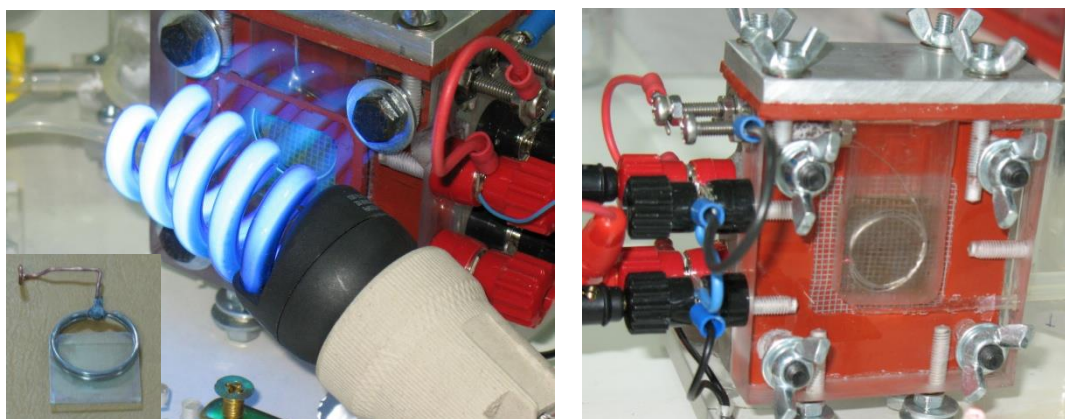


Εικόνα 56 Αναπαράσταση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης  $\text{TiO}_2$

Συνοπτικά, η ετερογενής φωτοκατάλυση, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος.



Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκαν τυπικά πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής  $H_2$ , με την μικρή Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα II, κάνοντας χρήση, αρχικά του δείγματος  $1in^2$  που φέρει τον φωτοκαταλύτη ITO -  $TiO_2$  (4 Layer -  $500^\circ C$ ), που κατασκευάστηκε με την μέθοδο sol-gel και εναπόθεση με Spin Coating και στη συνέχεια αυτό που κατασκευάστηκε με την τεχνική doctor blade. Το δείγμα σε κάθε περίπτωση, τοποθετήθηκε στην αριστερή πλευρά της κυψελίδας όπου υπάρχει το παράθυρο Borosilicate ως φωτοάνοδος. Στο παράθυρο μπροστά τοποθετείται και η λυχνία UV BL15W που χρησιμοποιήθηκε για τη φωτοενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Στη συνέχεια από την δεξιά πλευρά της καθόδου τοποθετήθηκε σύρμα πλατίνας 30cm σε μορφή σπείρας. Τέλος τοποθετήθηκε το καπάκι της κυψελίδας και ελέγχθηκε η στεγανότητα.



**Εικόνα 57 Έναρξη λειτουργίας Μικρής ΦΗΧ Κυψελίδας**

Μέσα στην κυψελίδα εισάγεται ο ηλεκτρολύτης, το υδατικό διάλυμα της οργανικής ένωσης συνολικού όγκου 100ml.

Το παραγόμενα αέρια μπορούν να συλλέγονται σε ατμοσφαιρική πίεση μέσα στα δοχεία αποθήκευσης, ενώ μετράται ο χρόνος λειτουργίας για να υπολογιστεί αργότερα ο ρυθμός παραγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα αποθηκευμένα αέρια θα αναλυθούν σε επόμενη φάση μέσω αέριας χρωματογραφίας για να βρεθεί η χημική τους σύσταση.

Ομοίως, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τυπικά πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής  $H_2$  και στη μεγάλη Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα I, κάνοντας χρήση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων, διαστάσεων  $(12 \times 12)cm^2$ .

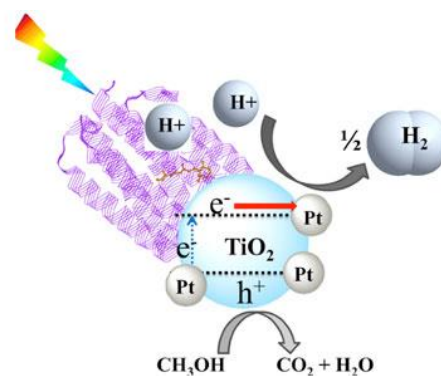
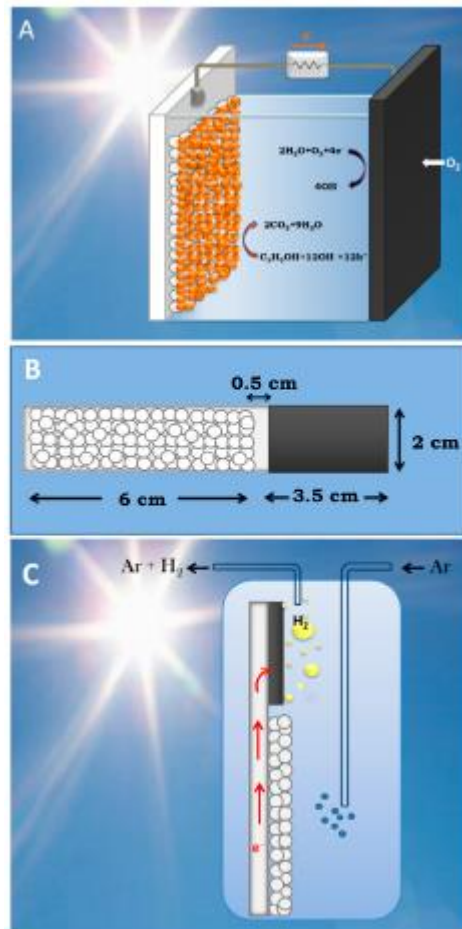
Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε, μελέτες έχουν δείξει φωτοκαταλυτικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου. Παραδειγματικά φαίνονται παρακάτω δύο εφαρμογές:

- Μελέτες σχετικά με τις Φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες (PhotoFuelCells) που καταναλώνουν καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου έχουν δείξει ότι έχουν κατασκευαστεί με τη χρήση νανοσωματιδίων τιτανίας στη φωτοάνοδο (photoanodes) ενώ στην κάθοδο χρησιμοποιούν διάφορα είδη ηλεκτροκαταλύτη [92]. Στην περίπτωση όπου η κυψέλη λειτουργούσε με μια αεριούχο κάθοδο, το ηλεκτρόδιο αποτελούσε ύφασμα άνθρακα διαποτισμένο με νανοσωματίδια πλατίνας (Pt).

Επίσης, διαπιστώθηκε ότι είναι δύσκολη η παραγωγή υδρογόνου σε ένα αλκαλικό περιβάλλον, εάν δεν ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες. Ωστόσο, ένας τρόπος για να περιοριστούν οι απώλειες είναι να βραχυκυκλωθούν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου ή να τοποθετηθούν πολύ κοντά

μεταξύ τους. Αυτό επιτυγχάνεται στο φωτοηλεκτροκαταλυτικό φύλλο, κάτι το οποίο αποδεικνύεται ικανό να παράγει υδρογόνο, ακόμη και σε ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον.

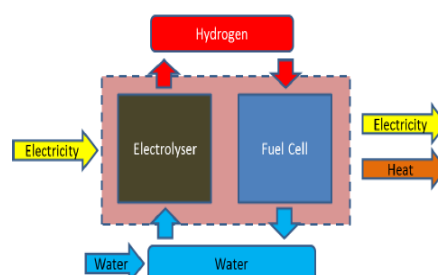
- Ερευνητές στο Εθνικό Εργαστήριο της Argonne (Nanobio Interfaces and Nanophotonics groups, Argonne National Laboratory) χρησιμοποιούν το φως του ήλιου, ως πηγή ενέργειας που επιτρέπει να ενεργεί ως αντλία πρωτονίων συνδυάζοντας μια πρωτεΐνη που βρίσκεται σε μικροοργανισμούς που ζουν στις αλυκές στην έρημο, για την παραγωγή υδρογόνου. Μελέτες δείχνουν την αποτελεσματική απορρόφηση και μεταφορά φορτίου μεταξύ των μορίων της πρωτεΐνης Br και των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (nanocatalyst Pt/ $\text{TiO}_2$ ) [93].



**Εικόνα 58 Παραγωγή  $\text{H}_2$  από  $\text{CH}_3\text{OH}$**

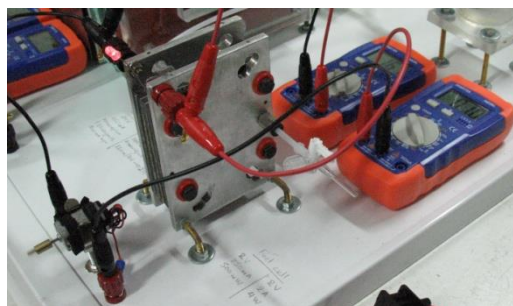
## 1.11. Περιγραφή Πειράματος - Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με χρήση Κυψέλης Καυσίμου Υδρογόνου

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια νέα τεχνολογία αιχμής που συγκαταλέγονται στα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Πρόκειται για συσκευές που μετατρέπουν άμεσα τη χημική ενέργεια ενός αέριου καυσίμου ταυτόχρονα σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.



Εικόνα 59 Κύκλος Λειτουργίας H<sub>2</sub>

Το αέριο καύσιμο (H<sub>2</sub>), που χρησιμοποιείται στην εργασία, ακολουθεί κυκλική διαδικασία, μιας και προέρχεται από την ίδια παραγωγή της μονάδας Ηλεκτρόλυσης, που έχει αποθηκευτεί στο αντίστοιχο δοχείο. Η μονάδα ηλεκτρόλυσης της εργασίας είναι ικανή να παρέχει ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο (99%), που με τη σειρά του απαιτείται από την κυψέλη καυσίμου, διότι η ύπαρξη προσμίξεων εμποδίζει τη διάχυση των ιόντων μέσω της μεμβράνης, ακυρώνοντας ουσιαστικά τη λειτουργία ολόκληρης της διάταξης.



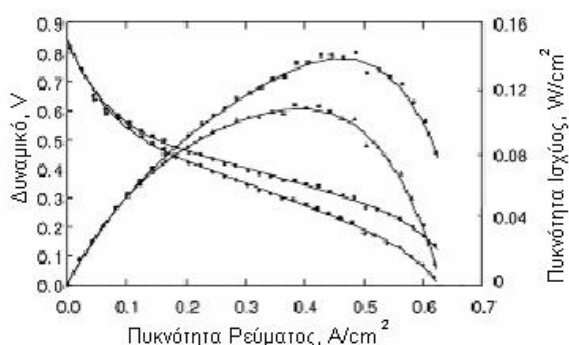
Εικόνα 60 Πειραματική Διάταξη Κυψέλης Καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια (Άνοδος και Κάθοδος) και ένα ηλεκτρολυτικό μέσο. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου τροφοδοτείται συνεχώς με το αναγωγικό καύσιμο (H<sub>2</sub>) ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου εκτίθεται σε κάποιο οξειδωτικό μέσο (συνήθως O<sub>2</sub> από τον ατμοσφαιρικό αέρα) και συνδέονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος (Ηλεκτρικό φορτίο). Στην άνοδο το H<sub>2</sub> οξειδώνεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, ενώ στην κάθοδο το O<sub>2</sub> ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου και αντιδρά με τα ιόντα υδρογόνου σχηματίζοντας νερό. Συγκεκριμένα, στην άνοδο το H<sub>2</sub> διασπάται σε ιόντα H<sup>+</sup> και ηλεκτρόνια e<sup>-</sup>. Τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Μόλις τα ιόντα και τα e<sup>-</sup> φτάσουν στην κάθοδο πραγματοποιείται αντίδραση με το O<sub>2</sub> και παράγεται νερό και θερμότητα. Η μεταφορά των ιόντων γίνεται αυθόρμητα. Η κατευθυνόμενη αυτή κίνησή τους, συνεχίζεται όσο τα τμήματα του κελιού (Αυλακώσεις) τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό και εφόσον το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου. Στο εξωτερικό κύκλωμα επομένως, ρέουν ηλεκτρόνια, σε αντίθεση με το εσωτερικό του κελιού (στον ηλεκτρολύτη) όπου μετακινούνται ιόντα [90].

Ωστόσο, η καρδιά μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, από πρακτική άποψη παίζει και το ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη της κυψέλης. Στην παρούσα εργασία η κυψέλη καυσίμου, φέρει πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), η οποία λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-90°C). Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων τύπου Nafion® (πολυφθοροσουλφονικό οξύ), η οποία χαρακτηρίζεται από την εξαιρετική πρωτονιακή αγωγιμότητά της. Συχνά, οι κυψέλες καυσίμου παράγουν πολύ μικρή ποσότητα ρεύματος εξαιτίας της μικρής περιοχής επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη και του αερίου. Επίσης, ένα άλλο στοιχείο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Για να αυξηθεί η απόδοση των κυψελών καυσίμου και να μεγιστοποιηθεί η περιοχή επαφής χρειάζεται ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη με επίπεδα πορώδη ηλεκτρόδια για τη διείσδυση του αερίου [91].

Κύριο προϊόν της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι το ηλεκτρικό ρεύμα. Οι αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου μπορούν να παράγουν τάσεις τάξη μεγέθους 0,5 - 0,9 Volts (συνήθως 0,7V). Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες τάσεις, είναι απαραίτητο να συνδυαστούν αρκετές μεμονωμένες κυψέλες οι οποίες τοποθετούνται σε σειρά και αποτελούν τη συστοιχία κελιών καυσίμου (fuel cells stack).

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψελίδας, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης. Η ηλεκτρική απόδοσή τους είναι μεταξύ 40-50% [90].

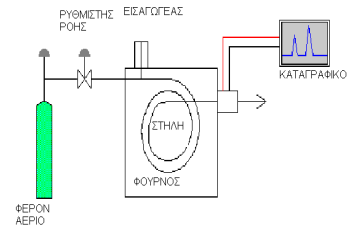


**Εικόνα 61 Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου**

Στην πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η κυψέλη καυσίμου που κατασκευάστηκε, για να συγκεντρωθούν στοιχεία σχετικά με τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της.

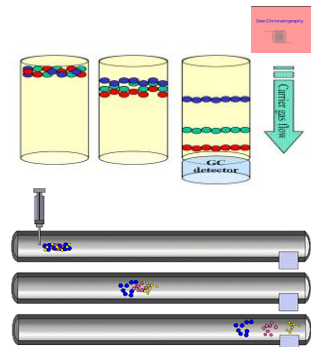
## 1.12. Αέρια Χρωματογραφία (GC/TCD/FID)

Η Αέρια χρωματογραφία (GC - Gas Chromatograph) είναι μία από τις βασικότερες διαχωριστικές μεθόδους της Χημικής Ανάλυσης και βασίζεται στη διαφορετική διασπορά μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση βρίσκεται σταθερή



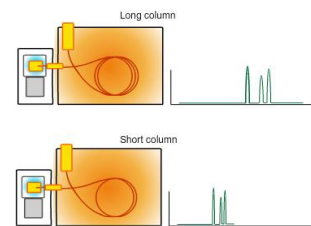
μέσα στη στήλη χρωματογραφίας και ονομάζεται στατική φάση, ενώ η δεύτερη κινείται σε σχέση με τη στατική φάση μεταφέροντας το προς ανάλυση δείγμα και είναι η κινητή φάση.

Ο διαχωρισμός ενός μίγματος ουσιών επιτυγχάνεται λόγω της διαφορετικής κατανομής των συστατικών του μίγματος στις δύο φάσεις με βάση φυσικές διαφορές των ουσιών όπως η πολικότητα, το φορτίο, το μέγεθος κλπ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετικές ουσίες να κινούνται με διαφορετική ταχύτητα μέσα στη στήλη, ανάλογα με τη συγγένεια της



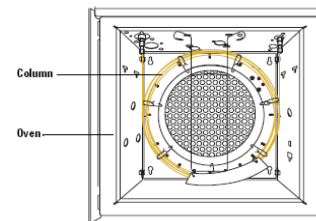
Εικόνα 63 Διαχωρισμός στη Στήλη

καθεμίας με τη στατική φάση και επομένως να βγαίνουν από τη στήλη σε διαφορετικούς χρόνους (Σχετικός Χρόνος Κατακράτησης), με συνέπεια το διαχωρισμό τους. Ο σχετικός χρόνος κατακράτησης εξαρτάται από: τις ενώσεις, τη στήλη (διαστάσεις, στατική φάση), την ταχύτητα ροής, την πίεση στήλης, τη θερμοκρασία, το φέρον αέριο, το νεκρό όγκο και τα ενεργά σημεία μεταξύ του συστήματος εισαγωγής και του ανιχνευτή.



Εικόνα 62 Σχετικός Χρόνος Κατακράτησης

Η στήλη είναι ενσωματωμένη σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο (Κλίβανος), όπου ο αέρας διαχέεται με τη βοήθεια ενός ανεμιστήρα. Ευαίσθητα θερμοστοιχεία καταγράφουν την ακριβή θερμοκρασία στο σύστημα και ανάλογα με τις απαιτήσεις του χρήστη, ρυθμίζεται αναλόγως. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μονάδα Αέριας χρωματογραφίας SHIMADZU GC\_2010Plus, που έχει ως



Εικόνα 64 Η Στήλη στον Κλίβανο

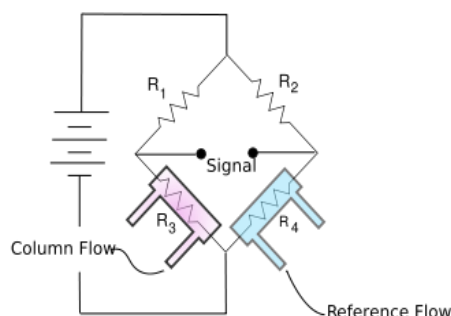
φέρον αέριο το Άζωτο, χρωματογραφικής καθαρότητας  $\geq 99,999\%$ , ενώ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά το Ήλιο ή το Υδρογόνο. Η στήλη χρησιμοποιείται για την κατακράτηση των υδρογονανθράκων και για το διαχωρισμό των αερίων  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  και  $CO_2$ .



Η Μονάδα χρησιμοποιεί 2 ανιχνευτικά συστήματα:

**i. Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD -**

**Thermal Conductivity Detector).** Ανιχνεύει όλες τις ουσίες, εκτός από το ίδιο το φέρον αέριο. Το μεταλλικό νήμα του ανιχνευτή θερμαίνεται με την εφαρμογή ρεύματος. Η αντίσταση αναφοράς R4 (διπλανή εικόνα) διέρχεται μόνο από το φέρον αέριο που έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Η τιμή

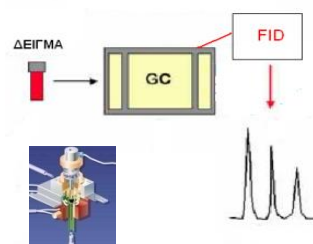


**Εικόνα 65 Ανιχνευτής TCD**

της αντίστασης R3 αλλάζει μόνο όταν «περάσει» μια ουσία με χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα, που προκαλεί άμεσα την αύξηση της θερμοκρασία του νήματος. Αυτή η μεταβολή καταγράφεται και παράγεται χρωματογράφημα με βάση τη σχέση:  $\frac{R1}{R2} = \frac{R3}{R4}$ .

**ii. Ανιχνευτής Ιονισμού φλόγας (FID - Flame Ionization**

**Detector).** Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε φλόγα αέρα/υδρογόνου ( $CH \xrightarrow{Oxidation} CHO^+ + e^-$ ) παράγοντας ένα ηλεκτρικό σήμα στον ανιχνευτή, μέσω του οποίου γίνεται η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της κάθε ουσίας.

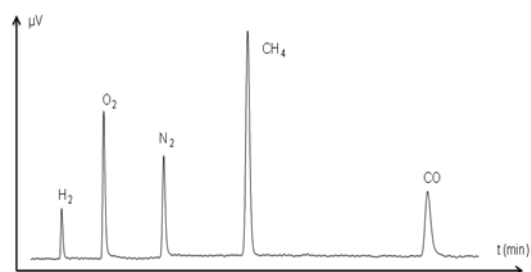


**Εικόνα 66 Ανίχνευση FID**

Τα αέρια που μπορεί να ανιχνευτούν, φαίνονται ενδεικτικά στο παρακάτω γράφημα με Carrier Gas = Helium 25cm/sec, ενώ στον πίνακα απεικονίζονται τα δεδομένα με το Σχετικό Χρόνο Κατακράτησης από τη στήλη.

**Πίνακας: Ενδεικτική κατανομή χρόνου**

Peak#	Name	Ref. Time	Area %
1	Hydrogen	2,051 min	4,500
2	Oxygen	2,574 min	25,500
3	Nitrogen	4,197 min	10,500
4	Methane	5,276 min	40,500
5	Carbon Monoxide	16,130 min	19,000
Total			100%

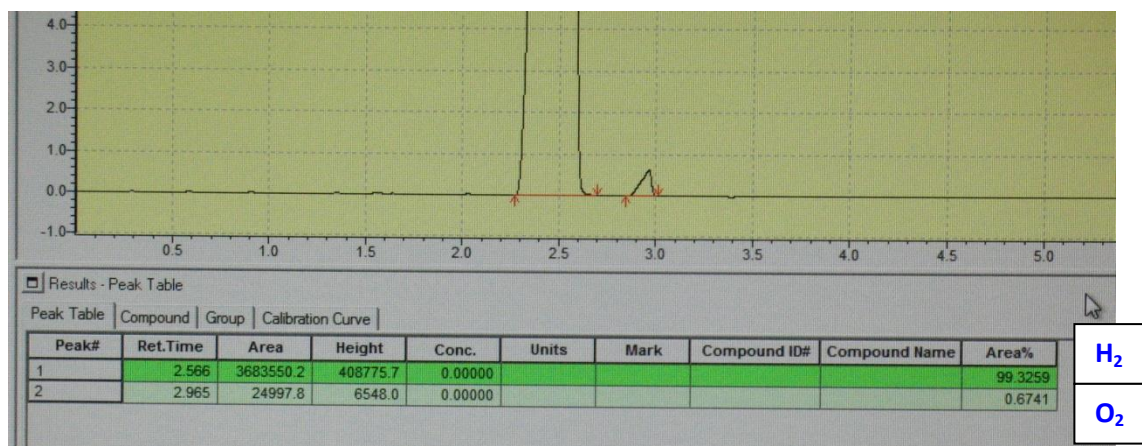
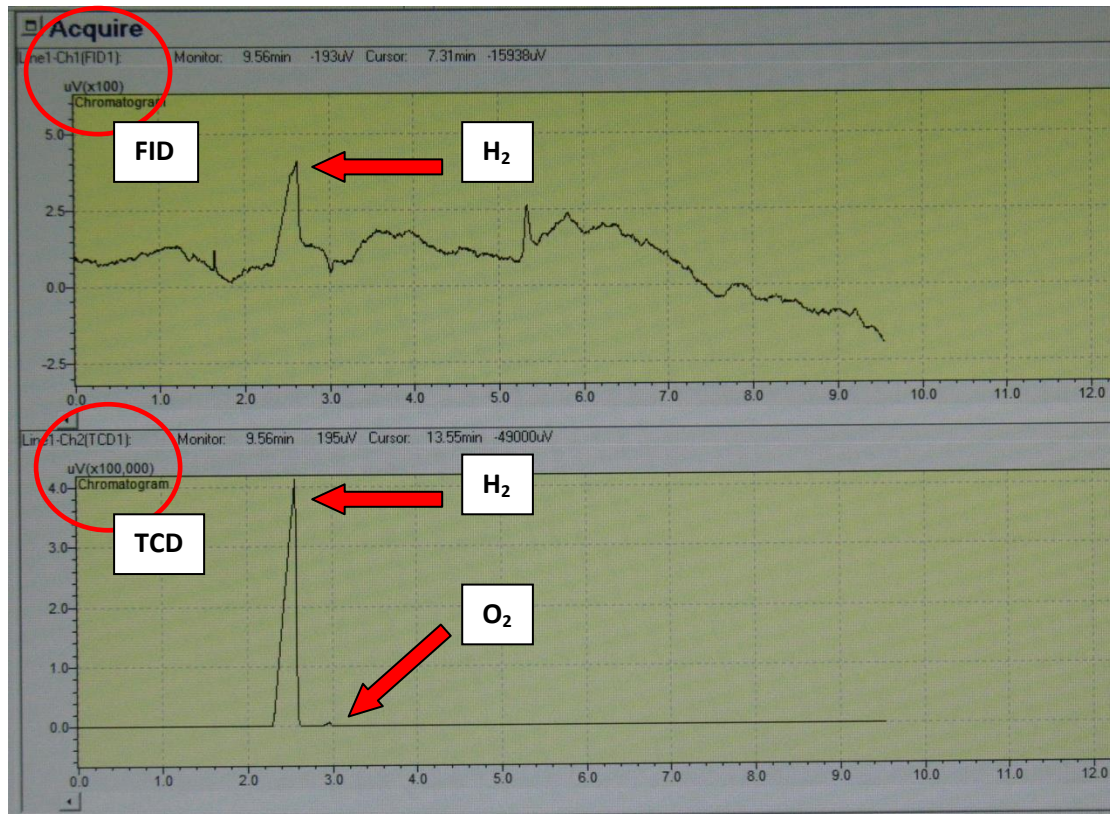


**Εικόνα 67 Διάγραμμα Κατανομής Χρόνου**

Στα πλαίσια της παρούσας εργασία έγινε χρήση του αέριου χρωματογράφου, προκειμένου να προσδιοριστούν τα αέρια που παράγονται από τα ΦΗΧ συστήματα.

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν, με μια έντονη κορυφή (σε χρόνο  $t=2,566\text{min}$ ), ότι το Αέριο που παράγεται είναι καθαρό Υδρογόνο, ποσοστό 99,3259%.

Επίσης παρατηρείται η ύπαρξη μιας πολύ μικρής διαρροής Οξυγόνου (σε χρόνο  $t=2,965\text{min}$ ), με ποσοστό 0,6741%.



Εικόνα 68 Μελέτη Αποτελεσμάτων Αέριας Χρωματογραφίας

## 2. Αποτελέσματα

Στα πλαίσια της εργασίας μελετήθηκαν οι λειτουργίες των δύο φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων (Μικρής - I & Μεγάλης - II) καθώς επίσης και της κυψέλης καυσίμου Υδρογόνου, με στόχο την καταγραφή βασικών παραμέτρων Ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού.

Αρχικά οι δύο φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες λειτούργησαν ως μονάδες Ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή Υδρογόνου, χρησιμοποιώντας δοκιμαστικά διάφορους ηλεκτρολύτες.

Αργότερα, τέθηκε σε λειτουργία το σύστημα κυκλικής βολταμετρίας του Εργαστηρίου για αποδοθούν τα σχετικά διαγράμματα των 2 σειρών δειγμάτων που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel καθώς και με τη μέθοδο Doctor-Blade, σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολίας UV, με χρήση διαφορετικών Ηλεκτρολυτών.

Στη συνέχεια, λειτούργησαν ως μονάδα φωτοηλεκτροκατάλυσης τόσο για την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος όσο και για την παραγωγή υδρογόνου με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων.

Σε κάθε περίπτωση, τα παραγόμενα αέρια προϊόντα από τις χημικές αντιδράσεις συγκεντρωνόταν σε ξεχωριστά δοχεία ατμοσφαιρικής πίεσης.

Στη συνέχεια το αέριο Υδρογόνο τροφοδοτούσε την PEM Κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.



**Εικόνα 69** Διάταξη Φωτοηλεκτροχημικών Μονάδων και PEM Κυψέλης Καυσίμου στο χώρο του Εργαστηρίου με τον Ανιχνευτή Αέριας Χρωματογραφίας





## 2.1. Μονάδα Ηλεκτρόλυσης

Στα πλαίσια της εργασίας μελετήθηκε η λειτουργία της Μεγάλης ΦΗΧ Κυψελίδας I ως μονάδα Ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιώντας δοκιμαστικά διάφορους ηλεκτρολύτες, με στόχο την καταγραφή βασικών παραμέτρων Ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού.

Τα παραγόμενα αέρια συγκεντρώνονταν σε ατμοσφαιρική πίεση στα δοχεία αποθήκευσης παραγόμενων αερίων Φ40 (Διαμέτρου 4cm : Ακτίνας 2cm), ενώ υπολογίστηκε η επιφάνεια:  $S_{\Phi 40} = \pi \times r^2 = \pi \times 2^2 = 12,566\text{cm}^2$ .



Εικόνα 70 Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε τάση τροφοδοσίας της Ηλεκτρολυτικής μονάδας η  $U_1 = 24\text{VDC}$ . Οι μετρήσεις που λήφθηκαν καθώς και οι υπολογισμοί που υλοποιήθηκαν με βάση τον κάθε Ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε, περιγράφονται παρακάτω:

**A. 100% Αποσταγμένο Νερό:** (0,00mS/cm). Για τάση τροφοδοσίας  $U_1=24\text{VDC}$  το ρεύμα είναι μηδενικό ( $I=0\text{A}$ ). Αυτό είναι αναμενόμενο μιας και οφείλεται στο γεγονός ότι αυτός ο τύπος νερού είναι το καθαρότερο νερό, αφού έχει απαλλαγεί από κάθε ίχνος ξένων σωματιδίων και επομένως δεν υπάρχει τρόπος για τη μεταφορά φορτίων. Άρα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του, για τη διάσπαση του νερού σε Υδρογόνο και Οξυγόνο.

**B. 100% Φυσικό Ορό** (Απεσταγμένο Νερό με 0.9% NaCl με 14,80mS/cm):

Για τάση τροφοδοσίας  $U_1=24\text{VDC}$  το ρεύμα είναι:  $I=14\text{A}$ . Παρατηρείται αρκετά μεγάλο ρεύμα με συνέπεια τη γρήγορη ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, με έντονο το φαινόμενο της δημιουργίας φυσαλίδων πάνω στα Ηλεκτρόδια, καθώς και κιτρίνισμα του νερού, μετά από λειτουργία μίας ώρας, κάτι που οφείλεται στην αντίδραση των  $\text{Cl}^-$  που περιέχει ο Ηλεκτρολύτης, με τα Ηλεκτρόδια INOX 316L.

Η παραγωγή του υδρογόνου φτάνει το  $Y_{\Phi 40}/t = 221,5\text{cm}/\text{h}$  (Φ40), (Ανάστροφο Ύψος Αερίου μέσα στην φιάλη σε cm, με εσωτερική διάμετρο Φ40: 4cm, σε χρόνο (t) μιας ώρας).

Αυτό αντιστοιχεί σε όγκο παραγόμενου αερίου Υδρογόνου:

$$V = S_{\Phi 40} \times Y_{\Phi 40}/t = 12,566\text{cm}^2 \times 221,5\text{cm}/\text{h} = 2783,369\text{cm}^3/\text{h} = 46,39\text{cm}^3/\text{min} (\Phi 40).$$

Τέλος, από την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $S_e = 10\text{cm} \times 10\text{cm} = 100\text{cm}^2$ , υπολογίζεται η πυκνότητα του ρεύματος, ως εξής:  $J=I/S_e = 14\text{A}/100\text{cm}^2 = 0.14\text{A}/\text{cm}^2$ ,

ενώ η ισχύς της μονάδας είναι:  $P=U \times I = 24\text{V} \times 14\text{A} = 336\text{Watt}$ .

**Γ. Νερό Υδραγωγείου** (1,90mS/cm): Για τάση τροφοδοσίας  $U_1=24\text{VDC}$  το ρεύμα είναι:  $I=3\text{A}$ . Το νερό που έχει απολυμανθεί για χρήση ως πόσιμο περιέχει μικροοργανισμούς. Τυπικά μια συνηθισμένη αστική χρήση του νερού συνεισφέρει περίπου 300mg/lit ολικών διαλυμένων ανόργανων συστατικών στο νερό. Αυτό καθορίζει τη σκληρότητα του νερού, το pH και κατ' επέκταση την αγωγιμότητα του.

Η παραγωγή του υδρογόνου φτάνει στο  $Y_{\Phi 40}/t = 47,5\text{cm/h}$  ( $\Phi 40$ ).

Αυτό αντιστοιχεί σε όγκο παραγόμενου αερίου Υδρογόνου:

$$V = S_{\Phi 40} \times Y_{\Phi 40}/t = 12,566\text{cm}^2 \times 47,5\text{cm/h} = 596,885\text{cm}^3/\text{h} = 9,95\text{cm}^3/\text{min} \text{ ( $\Phi 40$ )}.$$

Τέλος, από την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $S_e = 10\text{cm} \times 10\text{cm} = 100\text{cm}^2$ , υπολογίζεται η πυκνότητα του ρεύματος, ως εξής:  $J=I/S_e = 3\text{A}/100\text{cm}^2 = 0.03\text{A}/\text{cm}^2$ , ενώ η ισχύς της μονάδας είναι:  $P=U \times I = 24\text{V} \times 3\text{A} = 72\text{Watt}$ .

**Δ. Νερό Απιονισμένο 100%** (0,04mS/cm):

Για τάση τροφοδοσίας  $U_1=24\text{VDC}$  το ρεύμα είναι:  $I=165\text{mA}$ .

Η παραγωγή του υδρογόνου φτάνει στο  $Y_{\Phi 40}/t = 2,5\text{cm/h}$  ( $\Phi 40$ ).

Αυτό αντιστοιχεί σε όγκο παραγόμενου αερίου Υδρογόνου:

$$V = S_{\Phi 40} \times Y_{\Phi 40}/t = 12,566\text{cm}^2 \times 2,5\text{cm/h} = 31,415\text{cm}^3/\text{h} = 0,52\text{cm}^3/\text{min} \text{ ( $\Phi 40$ )}.$$

Τέλος, από την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $S_e = 10\text{cm} \times 10\text{cm} = 100\text{cm}^2$ , υπολογίζεται η πυκνότητα του ρεύματος, ως εξής:  $J=I/S_e = 0,165\text{A}/100\text{cm}^2 = 0,00165\text{A}/\text{cm}^2$ , ενώ η ισχύς της μονάδας είναι:  $P=U \times I = 24\text{V} \times 0,165\text{A} = 3,96\text{Watt}$ .

**Ε. Σε Νερό Απιονισμένο 100% με προσθήκη 20 σταγόνες Φυσικού Ορού** (0,7mS/cm):

Για τάση τροφοδοσίας  $U_1=24\text{VDC}$  το ρεύμα είναι:  $I=450\text{mA}$ . Παρατηρείται ελαφρός κιτρίνισμα του νερού μετά από την λειτουργία μίας ώρας.

Η παραγωγή του υδρογόνου φτάνει στο  $Y_{\Phi 40}/t = 7\text{cm/h}$  ( $\Phi 40$ ).

Αυτό αντιστοιχεί σε όγκο παραγόμενου αερίου Υδρογόνου:

$$V = S_{\Phi 40} \times Y_{\Phi 40}/t = 12,566\text{cm}^2 \times 7\text{cm/h} = 87,962\text{cm}^3/\text{h} = 1,47\text{cm}^3/\text{min} \text{ ( $\Phi 40$ )}.$$

Τέλος, από την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $S_e = 10\text{cm} \times 10\text{cm} = 100\text{cm}^2$ , υπολογίζεται η πυκνότητα του ρεύματος, ως εξής:  $J=I/S_e = 0,450\text{A}/100\text{cm}^2 = 0,00450\text{A}/\text{cm}^2$ , ενώ η ισχύς της μονάδας είναι:  $P=U \times I = 24\text{V} \times 0,450\text{A} = 10,8\text{Watt}$ .

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις και του υπολογισμούς που έλαβαν χώρα στην εργασία, αναφορικά με την καταγραφή των βασικών παραμέτρων ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού, κατά τη λειτουργία της μονάδας Ηλεκτρόλυσης I, σε διαφορετικά είδη ηλεκτρολυτών, για τις δυο τάσεις πειραματικής λειτουργίας U1 =24VDC και U2=35,5VDC, που ελέγχθηκαν.

**Πίνακας: Χαρακτηριστικά Στοιχεία Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης I με τάση U1=24Volt**

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Τάση Λειτουργίας: U1= 24 Volt DC					
		I (A)	P(W)	Y/t(cm/h)	Y/t(cm/min)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
1	Αποσταγμένο Νερό	0	0	0	0	0	0
2	Φυσικός Ορός (Αποσταγμένο Νερό με 0.9% NaCl)	14	336	221,5	3,70	46,39	0.14000
3	Νερό Υδραγωγείου	3	72	47,5	0,80	9,95	0.03000
4	Νερό Απιονισμένο	0,165	3,96	2,5	0,04	0,52	0,00165
5	Νερό Απιονισμένο με Φυσικό Ορό 1ml/lt	0,45	10,8	7,0	0,12	1,47	0,00450

**Πίνακας: Χαρακτηριστικά Στοιχεία Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης I με τάση U2=35,5Volt**

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Τάση Λειτουργίας: U2 = 35,5 Volt DC					
		I (A)	P(W)	Y/t(cm/h)	Y/t(cm/min)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
1	Αποσταγμένο Νερό	0	0	0	0	0	0
2	Φυσικός Ορός (Αποσταγμένο Νερό με 0.9% NaCl)	20,703	735	484,5	8,08	101,47	0,2070
3	Νερό Υδραγωγείου	4,437	158	104,0	1,73	21,78	0,0444
4	Νερό Απιονισμένο	0,235	8,34	5,5	0,09	1,15	0,0024
5	Νερό Απιονισμένο με Φυσικό Ορό 1ml/lt	0,665	23,6	15,5	0,26	3,25	0,0067

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ο συνοπτικός πίνακας που περιέχει τα βασικά Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά λειτουργίας της μονάδας Ηλεκτρόλυσης I, (Ρεύμα, Όγκος παραγόμενου Υδρογόνου και Πυκνότητας Ρεύματος με βάση την ενεργή επιφάνεια λειτουργίας), σε 5 είδη Ηλεκτρολυτών και των 2 διακριτών τιμών τάσης:

**Πίνακας: Βασικά Χαρακτηριστικά λειτουργίας Μονάδας Ηλεκτρόλυσης I (σε δύο τάσεις)**

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Ρεύμα (A) & Παραγωγή H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)/ Τάση Λειτουργίας (V)					
		Τάση Λειτουργίας 24V			Τάση λειτουργίας 35,5V		
		I (A)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )	I (A)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
1	Αποσταγμένο Νερό	0	0	0	0	0	0
2	Φυσικός Ορός (Αποσταγμένο Νερό με 0.9% NaCl)	14	46,39	0.14000	20,7	101,47	0,2070
3	Νερό Υδραγωγείου	3	9,95	0.03000	4,438	21,78	0,0444
4	Νερό Απιονισμένο	0,180	0,52	0,00165	0,230	1,15	0,0024
5	Νερό Απιονισμένο με Φυσικό Ορό 1ml/lt	0,450	1,47	0,00450	0,666	3,25	0,0067

Τελικά, για τις ανάγκες τις επίδειξης της μονάδας Ηλεκτρόλυσης I, επιλέχθηκε ως ηλεκτρολύτης το καθαρό απιονισμένο νερό, με τάση τροφοδοσίας **U=36VDC**, όπου το ρεύμα είναι **I=0,235A**, ενώ η απορροφούμενη ισχύς **P = U x I = 24V x 0,165A = 3,96Watt**.

Η παραγωγή του υδρογόνου φτάνει στο **Y<sub>Φ40</sub>/t = 5,5cm/h (Φ40)**.

Αυτό αντιστοιχεί σε όγκο παραγόμενου αερίου Υδρογόνου:

$$V = S_{\Phi 40} \times Y_{\Phi 40} / t = 12,566 \text{cm}^2 \times 5,5 \text{cm/h} = 69,113 \text{cm}^3 / \text{h} = 1,152 \text{cm}^3 / \text{min} (\Phi 40).$$

Τέλος, σχετικά με την μικρή ΦΗΧ κυψελίδα II έγιναν κάποιες δοκιμαστικές λειτουργίες ως μονάδα Ηλεκτρόλυσης, μόνο με καθαρό απιονισμένο νερό, σε δυο τάσεις λειτουργίας  $U_1 = 37\text{VDC}$  και  $U_2 = 35,5\text{VDC}$ . Τα παραγόμενα αέρια συγκεντρώνονταν σε ατμοσφαιρική πίεση στα δοχεία αποθήκευσης παραγόμενων αερίων  $\Phi 20$  (Διαμέτρου  $2\text{cm}$  : Ακτίνας  $1\text{cm}$ ), ενώ υπολογίστηκε η επιφάνεια:

$$S_{\Phi 40} = \pi \times r^2 = \pi \times 1^2 = 3,142\text{cm}^2.$$

Επίσης, η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι:

$$S_e = 2,54\text{cm} \times 2,54\text{cm} = 6,5\text{cm}^2 \approx 1\text{in}^2$$



Εικόνα 71 Μικρή Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα

Οι μετρήσεις που λήφθηκαν καθώς και οι υπολογισμοί που υλοποιήθηκαν περιγράφονται συνοπτικά στους παρακάτω πίνακες:

#### Πίνακας: Χαρακτηριστικά Στοιχεία Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης II με τάση $U_1 = 37\text{Volt}$

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Τάση Λειτουργίας: $U_2 = 37\text{ Volt DC}$					
		I (A)	P(W)	Y/t(cm/h)	Y/t(cm/min)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
4	Νερό Απιονισμένο	0,0125	0,46	1,2	0,0200	0,063	0,002

#### Πίνακας: Χαρακτηριστικά Στοιχεία Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης II με τάση $U_2 = 35,5\text{Volt}$

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Τάση Λειτουργίας: $U_2 = 35,5\text{ Volt DC}$					
		I (A)	P(W)	Y/t(cm/h)	Y/t(cm/min)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
4	Νερό Απιονισμένο	0,0120	0,43	1,12	0,0187	0,05879	0,00192

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ο συνοπτικός πίνακας που περιέχει τα βασικά χαρακτηριστικά λειτουργίας της μονάδας Ηλεκτρόλυσης II, (Ρεύμα, Όγκος παραγόμενου Υδρογόνου και Πυκνότητας Ρεύματος με βάση την ενεργή επιφάνεια λειτουργίας), στις 2 διακριτές τιμές τάσεων:

#### Πίνακας: Βασικά Χαρακτηριστικά λειτουργίας Μονάδας Ηλεκτρόλυσης II (σε δύο τάσεις)

α/α	Είδος Ηλεκτρολύτη	Ρεύμα (A) & Παραγωγή H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)/ Τάση Λειτουργίας (V)					
		Τάση Λειτουργίας 35,5V			Τάση λειτουργίας 37V		
		I (A)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )	I (A)	V(cm <sup>3</sup> /min)	J (A/cm <sup>2</sup> )
4	Νερό Απιονισμένο	0,0120	0,05879	0,00192	0,0125	0,06382	0,0020

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση λειτουργία των συστημάτων Ηλεκτρόλυσης I και II, π.χ. για τάση 35,5V με ηλεκτρολύτη απιονισμένο νερό, η πυκνότητα του ρεύματος παραμένει σταθερή, στην τιμή των 0,0020A/cm<sup>2</sup>.

Επίσης, αφού οι ενεργές επιφάνειες των ηλεκτροδίων έχουν αναλογία:

$100\text{cm}^2 : 6,5\text{cm}^2 = 16 : 1$ , πρέπει να ακολουθείται η ίδια αναλογία,

για το ηλεκτρικό ρεύμα ( $0,230\text{A} : 0,0120\text{A} = 19 : 1$ ),

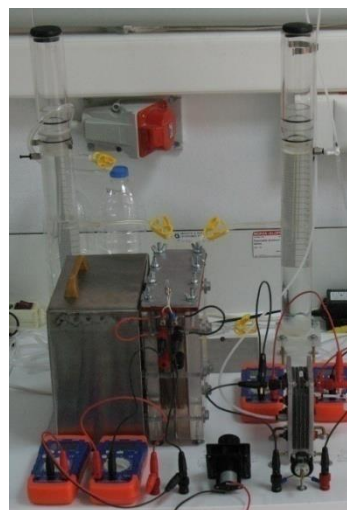
για την ισχύς που απορροφάται ( $8,34\text{W} : 0,43\text{W} = 19,4 : 1$ ),

καθώς και για την παραγόμενη ποσότητα όγκου αέριου υδρογόνου

( $1,15\text{cm}^3/\text{min} : 0,05879\text{cm}^3/\text{min} = 19,56 : 1$ ), για την ίδια τάση  $U=35,5\text{V}$ .

Η απόκλιση 19:1 έναντι της 16:1 οφείλεται στην επιφάνεια των μεταλλικών (ανοξειδωτων) υλικών, που είναι άμεσα συνδεδεμένα με τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, (μη λαμβανόμενο ενεργό μέρος ηλεκτροδίων, σύρματα διασύνδεσης, προεξοχές επαφών), τα οποία συμβάλουν προσθετικά στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό προκύπτει από τα ηλεκτρόδια της μεγάλης μονάδας ηλεκτρόλυσης που στην πραγματικότητα είναι  $12\text{cm} \times 12\text{cm} = 144\text{cm}^2$ , όπου αλλάζει την αναλογία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων σε  $144\text{cm}^2 : 6,25\text{cm}^2 = 23 : 1$ . Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό του πλαισίου του 1cm γύρο από το ηλεκτρόδιο 12cm X 12cm, καλύπτεται από την υποδοχή που "συρταρώνει" στο χώρο της ηλεκτρόλυσης.

Γενικά, οι ηλεκτρολυτικές κυψελίδες τύπου PEM έχουν επιτύχει συνεχή λειτουργία 100.000 ωρών χωρίς αποτυχία ακόμα και σε δύσκολες συνθήκες (π.χ. παροχή οξυγόνου στα πολεμικά υποβρύχια) [87]. Μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ( $2\text{A}/\text{cm}^2$ ) με αποδοτικότητα μετατροπής που κυμαίνεται από 50-90%, αλλά δεν μπορούν να πετύχουν υψηλές αποδόσεις σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Σημαντικό είναι όμως ότι χωρίς βοηθητικό εξοπλισμό καθαρισμού, η καθαρότητα των αερίων προσεγγίζει το 99,999%.



Εικόνα 72 Μεγάλη Μονάδα Ηλεκτρόλυσης

## 2.2. Κυκλική Βολταμετρία

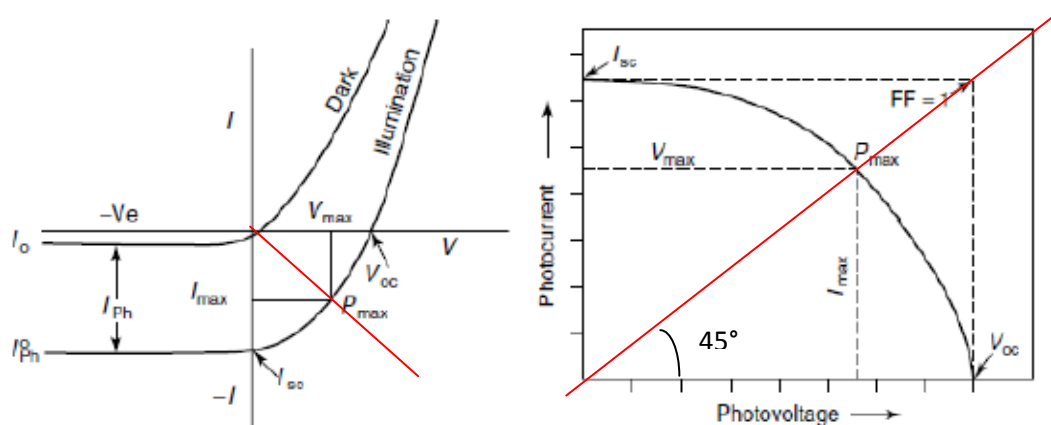
Αναλυτικά τα διαγράμματα της κυκλικής βολταμετρίας (καμπύλες Ηλεκτρικού ρεύματος  $I$  - Εφαρμοζόμενης τάσης  $U$ ) της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας, του βολταμετρικού συστήματος, (Ποντεισοστάτης του εργαστηρίου ECO CHEMIE BV - Type: Autolab PGSTAT302N - S/N: AUT83501), σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολίας UV, με χρήση διαφορετικών Ηλεκτρολυτών, φαίνονται στο Παράρτημα III (Μελέτη - Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας), όπως αποδόθηκαν από την επεξεργασία στο Matlab, με τα σχετικά σχόλια αντίστοιχα για κάθε διάγραμμα, εντός πλαισίου.

Σε κάθε περίπτωση στα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας ο ηλεκτρολύτης ήταν υδατικό διάλυμα Μεθανόλης (0,5M CH<sub>3</sub>OH) με 0,25M NaOH (για αλκαλικό περιβάλλον) ή με 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (για όξινο περιβάλλον). Αυτό γιατί, οι βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρουν ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης της μεθανόλης στον ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ( $U_{oc}$ ) και την αύξηση του φωτορεύματος στο βραχυκύκλωμα ( $I_{sc}$ ) μέχρι την συγκέντρωση αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη 0,5M [95].

Από τα Διαγράμματα Βολταμετρίας λαμβάνονται 2 σημαντικές παράμετροι (τιμές) αναφορικά με την οξειδωτική αντίδραση: [40]

A. Το Ρεύμα Βραχυκύκλωσης (*short circuit current*,  $I_{sc}$ ). Το φωτόρευμα παίρνει τη μέγιστη τιμή όταν το δυναμικό (Εφαρμοζόμενη Τάση) του κυκλώματος ισούται με μηδέν ( $U=0V$ ) και

B. Η Εφαρμοζόμενη Τάση - Δυναμικό Ανοικτού Κυκλώματος (*open circuit potential*  $U_{oc}$ ) ή Ανοικτοκύκλωσης. Μέγιστη τιμή στο δυναμικό παρατηρείται όταν το ρεύμα ισούται με μηδέν ( $I=0A$ ).



Εικόνα 73 Προσδιορισμός του Ρεύματος Βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  και του Δυναμικού Ανοικτού Κυκλώματος  $U_{oc}$  καθώς και Υπολογισμός της Μέγιστης Ισχύος  $P_{max}$  από την εύρεση του  $U_{max}$  &  $I_{max}$ , από το Χαρακτηριστικό διάγραμμα  $I-V$  ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού



Επίσης, από το Ρεύμα Βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , γνωρίζοντας την ενεργή επιφάνεια του δείγματος που λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής, προκύπτει εν συνεχεία η Πυκνότητας Ρεύματος Βραχυκύκλωσης  $J_{sc}$ .

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των διαγραμμάτων των παραμέτρων κυκλικής Βολταμετρίας, για τα 3 φωτοκαταλυτικά δείγματα **A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel**, **B. ITO-Au-TiO<sub>2</sub>** και **C. TFKV- TiO<sub>2</sub> pasta**, σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολίας UV, καθώς και σε συνδυασμό με τους Ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας: Συγκεντρωτικά στοιχεία Κυκλικής Βολταμετρίας των δειγμάτων ανά Ηλεκτρολύτη**

Πλήθος Ηλεκτροδίων Κυκλικής Βολταμετρίας	Φωτοάνοδος Φωτοκαταλύτης	Συνθήκες:		dark			Light - UV (10W/m <sup>2</sup> )		
		Ηλεκτρολύτης	Επιφάνεια (cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )
RefPoint-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,226	1,000	0,000002	0,000001	-	-	-
A-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,820	0,000002	0,000001	0,203	0,000004	0,000001
B-III	1/2 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,528	0,018370	0,005694	-	-	-
C-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,063	0,000738	0,000458	0,229	0,004159	0,002578
D-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,317	0,000571	0,000177	0,678	0,038860	0,012046
E-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH	3,226	1,024	0,000006	0,000002	0,420	0,000012	0,000004
F-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,775	0,000162	0,000050	0,627	0,000035	0,000011
G-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,918	0,000104	0,000032	0,914	0,000957	0,000297
H-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,129	0,049250	0,030533	0,150	0,083440	0,051730
I-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,621	0,020870	0,012939	0,667	0,039280	0,024352
J-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,139	0,055030	0,034117	0,259	0,136500	0,084625
K-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,253	0,070800	0,043893	0,186	0,046900	0,029076
L-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,235	0,028190	0,008738	0,047	0,000046	0,000014
M-III	1/4 in2: TFKV - TiO <sub>2</sub> pasta	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,348	0,000960	0,000595	0,878	0,042360	0,026262
N-III	1/4 in2: ITO - TiO <sub>2</sub> sol-gel	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,401	0,000020	0,000012	0,525	0,000466	0,000289

Το φωτοπαραγόμενο ρεύμα υπό την ύπαρξη μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH) εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές ρευμάτων. Με την προσθήκη της αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, οι φωτοπαραγόμενες οπές την οξειδώνουν, είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω των ιόντων υδροξυλίου(OH<sup>-</sup>). Τα ιόντα υδροξυλίου παγιδεύουν τις οπές και δίνουν δραστικές ρίζες υδροξυλίου (°OH) με ισχυρή οξειδωτική δράση, μεγάλες ιοντικές αγωγιμότητες και κατά συνέπεια έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [64].

Στη συνέχεια, για να υπολογιστεί η Απόδοση ενός Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος, συνήθως χρησιμοποιείται η μέγιστη ισχύς, που είναι το μέγιστο του γινομένου ρεύματος και δυναμικού,  $P_{max}=(I \times U)_{max}$ , προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $P_{in}=10W/m^2=1mW/cm^2$ ). Η σχέση που δίνει την απόδοση αυτή είναι:

$$n\% = \frac{(I \times U)_{max}}{P_{in}} \times 100\%$$

Οστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι υπολογισμού της απόδοσης [40, 64, 68, 69].

Η Εξωτερική Κβαντική Απόδοση ενός κελιού (External Quantum Efficiency, EQE) είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγονται στο κελί προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο κελί. Η Απόδοση Μετατροπής Φωτονίων σε Ρεύμα (Incident Photon to Current conversion Efficiency, IPCE) είναι μία μέθοδος μέτρησης της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης και βρίσκεται από τη σχέση [68]:

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

Όπου:  $J_{sc}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης και

$P=10W/m^2=1mW/cm^2$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα δεδομένο μήκος κύματος  $\lambda=365nm$ .

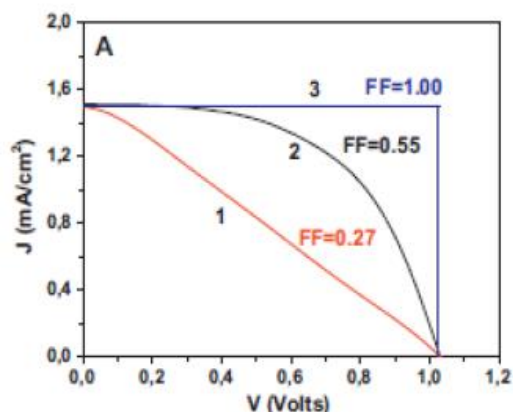
Υπάρχει επίσης και η Εσωτερική Κβαντική Απόδοση (Internal Quantum Efficiency, IQE) που είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγονται σε ένα κελί προς τον πραγματικό αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται από το κελί. Τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ένα κελί δεν απορροφούνται όλα. Ένα ποσοστό τους μπορεί απλά να διέρχεται από το κελί ή να ανακλάται στην επιφάνεια. Συνεπώς η εσωτερική κβαντική απόδοση αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από την εξωτερική κβαντική απόδοση, με εύρος τιμών και πάλι από 0 μέχρι 1.

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος για τα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα είναι ο παράγοντας πλήρωσης (Fill Factor, FF), ο οποίος χαρακτηρίζει την ικανότητα ενός συστήματος να μετατρέψει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τη σχέση [68]:

$$FF = \frac{(I \times V)_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Το εύρος τιμών στο οποίο μπορεί να κυμαίνεται ο FF είναι μεταξύ 0 και 1. Σε μία ιδανική περίπτωση ο παράγοντας πλήρωσης ισούται με 1 (εικόνες 74 και 75). Η τάση εξόδου του συστήματος εξαρτάται από την αντίσταση του εξωτερικού φορτίου το οποίο διαρρέεται από ρεύμα. Όσο αυξάνεται η αντίσταση τόσο αυξάνεται και η τάση. Για άπειρη αντίσταση (πολύ μεγάλη τιμή), η τάση ισοδυναμεί με την τάση ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ), ενώ για μηδενική αντίσταση, η τάση είναι επίσης μηδέν και το ρεύμα παίρνει τη μέγιστη τιμή που ισοδυναμεί με το ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ ).

Στο διπλανό Ενδεικτικό χαρακτηριστικό διάγραμμα I-V ενός ηλεκτροχημικού κελιού παρουσιάζονται δύο Πραγματικές Καμπύλες του FF (η καμπύλη 1 και η 2) συγκριτικά με την Ιδανική Καμπύλη (3). Η ιδανική καμπύλη (3) παρουσιάζει ένα μέγιστο ρεύμα, σταθερό και ανεξάρτητο από το μέγεθος του εξωτερικού φορτίου, σε αντίθεση με τις πραγματικές μετρήσεις (καμπύλες 1 και 2) στις οποίες φαίνεται το ρεύμα να μειώνεται όσο η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου αυξάνεται, δηλαδή όσο η τάση εξόδου αυξάνεται.



Εικόνα 74 Ενδεικτικό χαρακτηριστικό διάγραμμα I-V ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς των βασικών παραμέτρων της Κυκλικής Βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν, για την Απόδοση του Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος (η%), την Απόδοση Μετατροπής Φωτονίων σε Ρεύμα (IPCE), και τον Παράγοντα Πλήρωσης (FF), των 3 φωτοκαταλυτικών δειγμάτων A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel, B. ITO-TiO<sub>2</sub>-Au και C. TFKV- TiO<sub>2</sub> pasta, σε συνδυασμό με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν και σε συνθήκες ακτινοβολίας με UV:

Πίνακας: Υπολογισμοί Βασικών Παραμέτρων & Αποδόσεων από την Διαδικασία της Κυκλικής Βολταμετρίας

ΠΗΚΒ	Φωτοκαταλύτης	Ηλεκτρολύτης	Επιφάνεια (cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Umax (V)	I <sub>max</sub> (mA)	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	n%	FF	IPCE%
RP-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,226	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,203	0,000004	0,000001	0,1207	0,000002	0,000001	0,000000	0,000	0,321	0,000
B-III	1/2 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,229	0,004159	0,002578	0,1134	0,002071	0,001284	0,000146	0,015	0,247	0,876
D-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,678	0,038860	0,012046	0,3575	0,020380	0,006317	0,002258	0,226	0,277	4,092
E-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH	3,226	0,420	0,000012	0,000004	0,2232	0,000006	0,000002	0,000000	0,000	0,273	0,001
F-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,627	0,000035	0,000011	0,3404	0,000018	0,000006	0,000002	0,000	0,281	0,004
G-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,914	0,000957	0,000297	0,4356	0,000452	0,000140	0,000061	0,006	0,225	0,101
H-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,150	0,083440	0,051730	0,0914	0,050320	0,031197	0,002851	0,285	0,367	17,574
I-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,667	0,039280	0,024352	0,1793	0,010670	0,006615	0,001186	0,119	0,073	8,273
J-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,259	0,136500	0,084625	0,1378	0,061310	0,038010	0,005238	0,524	0,239	28,749
K-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,186	0,046900	0,029076	0,0795	0,021520	0,013342	0,001061	0,106	0,196	9,878
L-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,047	0,000046	0,000014	0,0234	0,000023	0,000007	0,000000	0,000	0,251	0,005
M-III	1/4 in2: TFKV - TiO <sub>2</sub> pasta	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,878	0,042360	0,026262	0,3249	0,015530	0,009628	0,003128	0,313	0,136	8,922
N-III	1/4 in2: ITO - TiO <sub>2</sub> sol-gel	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,525	0,000466	0,000289	0,2266	0,000196	0,000122	0,000028	0,003	0,182	0,098

$$n\% = \frac{(I \times U)_{\max}}{P_{in}} \times 100\%$$

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

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Από τις παραπάνω μετρήσεις των δειγμάτων που ελέγχθηκαν με την κυκλική Βολταμετρία, αυτά που θα χρησιμοποιηθούν περαιτέρω στις πειραματικές διατάξεις είναι τα 2 τελευταία:

- M-III TFKV-TiO<sub>2</sub> pasta και
- N-III ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel.

Παρατηρείται από τον τελευταίο πίνακα ότι οι αποδόσεις είναι μικρές, τάξη μεγέθους 0,3% και 0,003% αντίστοιχα.

Ωστόσο, αυτά τα δείγματα θα αποτελέσουν το υλικό που θα τοποθετηθεί στη μικρή Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα για την παραγωγή Ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και παραγωγή Υδρογόνου με ταυτόχρονη αποδόμηση του οργανικού ρύπου, που στην προκειμένη περίπτωση θα είναι η μεθανόλη που θα είναι μέσα στο αλκαλικό περιβάλλον (NaOH) του Ηλεκτρολύτη.



### 2.3. Μονάδα Φωτο-Ηλεκτρο-Κατάλυσης

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα Φωτοηλεκτροκατάλυσης, με την μεγάλη I και με την μικρή II Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα, κάνοντας χρήση των δειγμάτων και των Ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν αντίστοιχα, για την απευθείας παραγωγή ρεύματος, καθώς και την παραγωγή υδρογόνου, με ταυτόχρονη αποδόμηση των οργανικών ρύπων, όπως της μεθανόλης.



Εικόνα 75 Μεγάλη I και με την Μικρή II Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα σε λειτουργία Φωτοηλεκτροκατάλυσης

Στα πειράματα για τη λειτουργία των Φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται, σε κάθε περίπτωση, αποτελεί υδατικό διάλυμα Μεθανόλης (0,5M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), σε αλκαλικό περιβάλλον 0,25M  $\text{NaOH}$ .

Ενδιαφέρον για τη μελέτη και το φωτοηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων - Ηλεκτροδίων, είναι να προσδιοριστούν 2 σημαντικά Ηλεκτρικά μεγέθη - βασικοί παράμετροι (τιμές) αναφορικά με την οξειδωτική αντίδραση:

A. Το Ρεύμα Βραχυκύκλωσης (*short circuit current,  $I_{sc}$* ). Το φωτόρευμα παίρνει τη μέγιστη τιμή όταν ένα αμπερόμετρο είναι συνδεδεμένο απ' ευθείας στα ηλεκτρόδια της Κυψελίδας και

B. Η Εφαρμοζόμενη Τάση - Δυναμικό Ανοικτού Κυκλώματος (*open circuit potential  $U_{oc}$* ) ή Ανοικτοκύκλωσης. Μέγιστη τιμή στο δυναμικό παρατηρείται όταν το ρεύμα ισούται με μηδέν (λειτουργία χωρίς φορτίο).

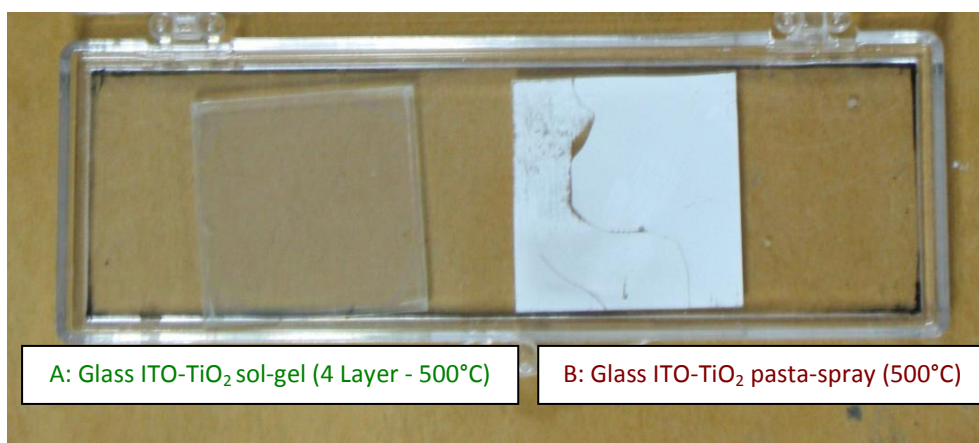
Παρακάτω περιγράφονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για κάθε περίπτωση.

➤ Μικρή Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα

Για τη Μικρή Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα ήταν διαθέσιμα 2 δείγματα διαστάσεων  $2,5\text{cm} \times 2,5\text{cm} = 6,25\text{cm}^2 \approx 1\text{in}^2$ , ψημένα στους  $500^\circ\text{C}$ , που φαίνονται στην παρακάτω φωτογραφία:

A. Glass ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel (4 layer -  $500^\circ\text{C}$ ) και

B. Glass ITO-TiO<sub>2</sub> πάστας - pasta, με πιστόλι αέρος - spray ( $500^\circ\text{C}$ ).



Εικόνα 76 Δείγματα  $1\text{in}^2$  για την λειτουργία της ΦΗΧ κυψελίδας

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν τυπικά πειράματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub>, με τη μικρή Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα, κάνοντας χρήση, αρχικά του δείγματος  $1\text{in}^2$  που φέρει το φωτοκαταλύτη ITO - TiO<sub>2</sub> (4 Layer -  $500^\circ\text{C}$ ), που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel και εναπόθεση με Spin Coating.



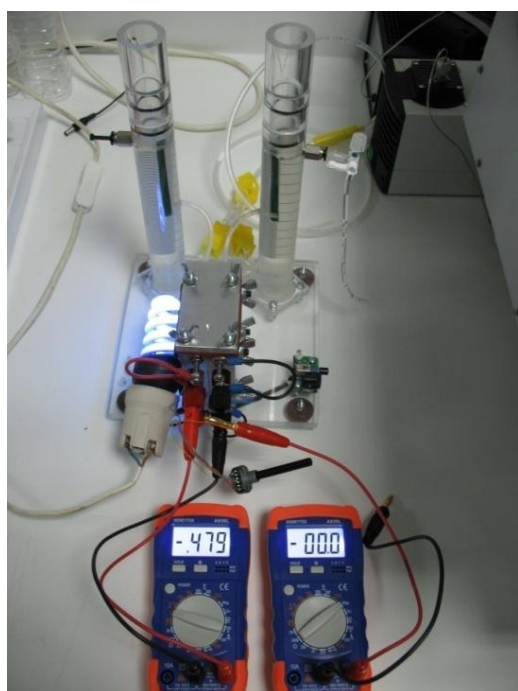
Με σύνδεση μόνο του αμπερομέτρου στην κλίμακα των  $\mu\text{A}$ , παρατηρήθηκε στις ενδείξεις έντονη μεταβολή από **Dark σε Light  $10\text{W}/\text{m}^2$** , από  **$27,8\mu\text{A}$  σε  $107\mu\text{A}$** , αντίστοιχα.



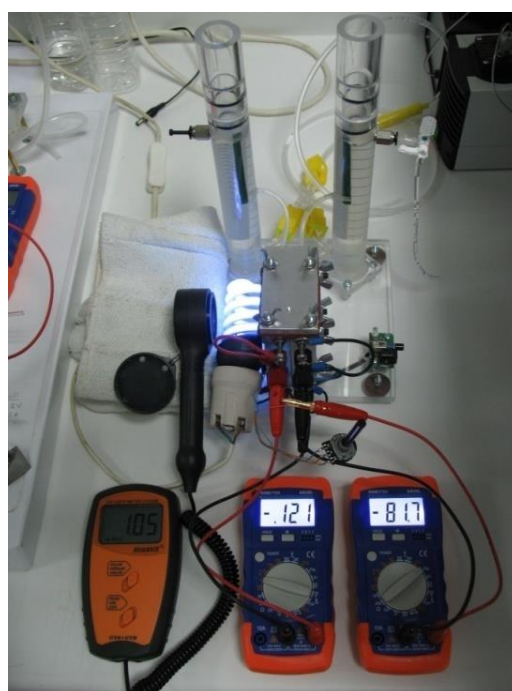


Στη συνέχεια υλοποιήθηκαν διάφορα πειράματα κάνοντας χρήση ενός ποτενσιόμετρου των 470Ω ως φορτίο. Στη φωτογραφία φαίνεται η διάταξη μαζί με το UVA-UVB detector που δείχνει ότι στην κλίμακα των  $mW/cm^2$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι  $1,03 mW/cm^2 = 10 W/m^2$ .

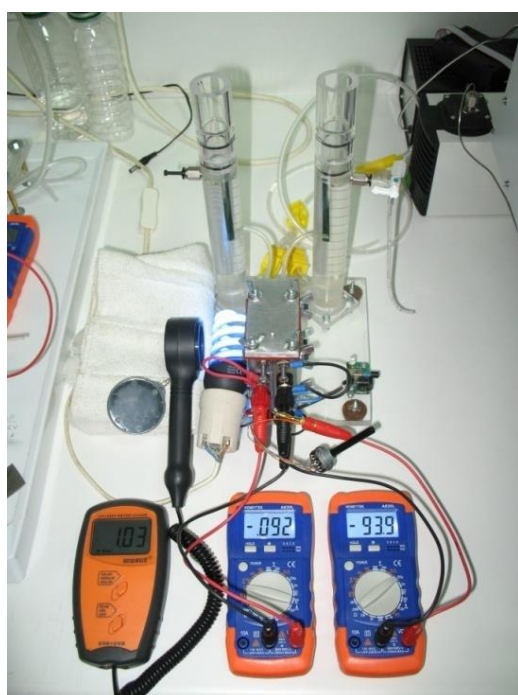
Παρακάτω παρατίθενται μια σειρά από φωτογραφίες από τη λειτουργία της ΦΗΧ κυψελίδας:



**Εικόνα 79** Λειτουργία χωρίς Φορτίο



**Εικόνα 77** Λειτουργία με μικρό φορτίο Ra+470Ω



**Εικόνα 80** Λειτουργία υπό πλήρες φορτίο (RA)



**Εικόνα 78** Τοποθέτηση μεταγωγικού διακόπτη στα πολύμετρα για ανάληψη μετρήσεων



Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που υλοποιήθηκαν με το δείγμα **A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel** καταγράφονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα Α:

**Πίνακας Α: Λειτουργία ΦΗΧ κυψελίδας με το δείγμα Α. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel**

α/α	Συνθήκες	Φορτίο (Αντίσταση σε Ω)	Τάση (V)	Ρεύμα (μΑ)
1	Dark	Ανοικτό κύκλωμα	0,000	0,027
2	Light 10W/m <sup>2</sup>	Ανοικτό κύκλωμα	U <sub>c</sub> =0,479V	Ασύνδετο
3	Light 10W/m <sup>2</sup>	RA +470Ω	0,121	81,7
4	Light 10W/m <sup>2</sup>	RA	0,092	I <sub>sc</sub> =93,9mA

όπου: RA η εσωτερική αντίσταση του Αμπερομέτρου <1Ω

Ομοίως, τα αποτελέσματα των πειραμάτων που υλοποιήθηκαν με το δείγμα **B. ITO-TiO<sub>2</sub> pasta - spray** καταγράφονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα Β:

**Πίνακας Β: Λειτουργία ΦΗΧ κυψελίδας με το δείγμα Β. ITO-TiO<sub>2</sub> pasta-spray**

α/α	Συνθήκες	Φορτίο (Αντίσταση σε Ω)	Τάση (V)	Ρεύμα (μΑ)
1	Dark	Ανοικτό κύκλωμα	0,155	160,0
2	Light 10W/m <sup>2</sup>	Ανοικτό κύκλωμα	U <sub>c</sub> =0,905V	Ασύνδετο
3	Light 10W/m <sup>2</sup>	RA +470Ω	0,165	93,5
4	Light 10W/m <sup>2</sup>	RA	0,123	I <sub>sc</sub> =124,5μΑ

όπου: RA η εσωτερική αντίσταση του Αμπερομέτρου <1Ω

Παρατηρείται σε αυτή την περίπτωση (Δείγμα Β) ότι ενώ στην αρχή έδειχνε σημαντική μεταβολή από Dark σε Light, με πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το Δείγμα Α, στη συνέχεια τις πειραματικές διαδικασίες υπήρχε αστάθεια στις μετρήσεις.

Στη συνέχεια στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα φαίνονται τα ηλεκτρικά μεγέθη που καθορίζουν συγκριτικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των 2 δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν:

**Πίνακας Γ: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Λειτουργίας ΦΗΧ κυψελίδας για τα 2 δείγματα**

Δείγμα	Τάση U <sub>c</sub> (V)	Τάση U <sub>min</sub> (V)	Ρεύμα I <sub>sc</sub> (μΑ)
<b>A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel</b>	0,479	0,092	93,9
<b>B. ITO-TiO<sub>2</sub> pasta - spray</b>	0,905	0,123	124,5

Από τον τελευταίο πίνακα που περιγράφει τα πειράματα των 2 δειγμάτων ενώ φαίνεται ότι το **B. ITO-TiO<sub>2</sub> pasta - spray** δίνει καλύτερα αποτελέσματα έναντι του **A. ITO-TiO<sub>2</sub> sol-gel**, εντούτοις λόγω τις αστάθειας που παρατηρήθηκε (όπως περιγράφηκε παραπάνω) στο Β δείγμα, θεωρείται ότι το δείγμα Α ήταν πιο σταθερό και αξιόπιστο.

Ωστόσο, η παραγωγή υδρογόνου σε κάθε περίπτωση δεν ήταν εμφανής, μετά από πολύωρη φωτοβόληση με UV.

➤ **Μεγάλη Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα**

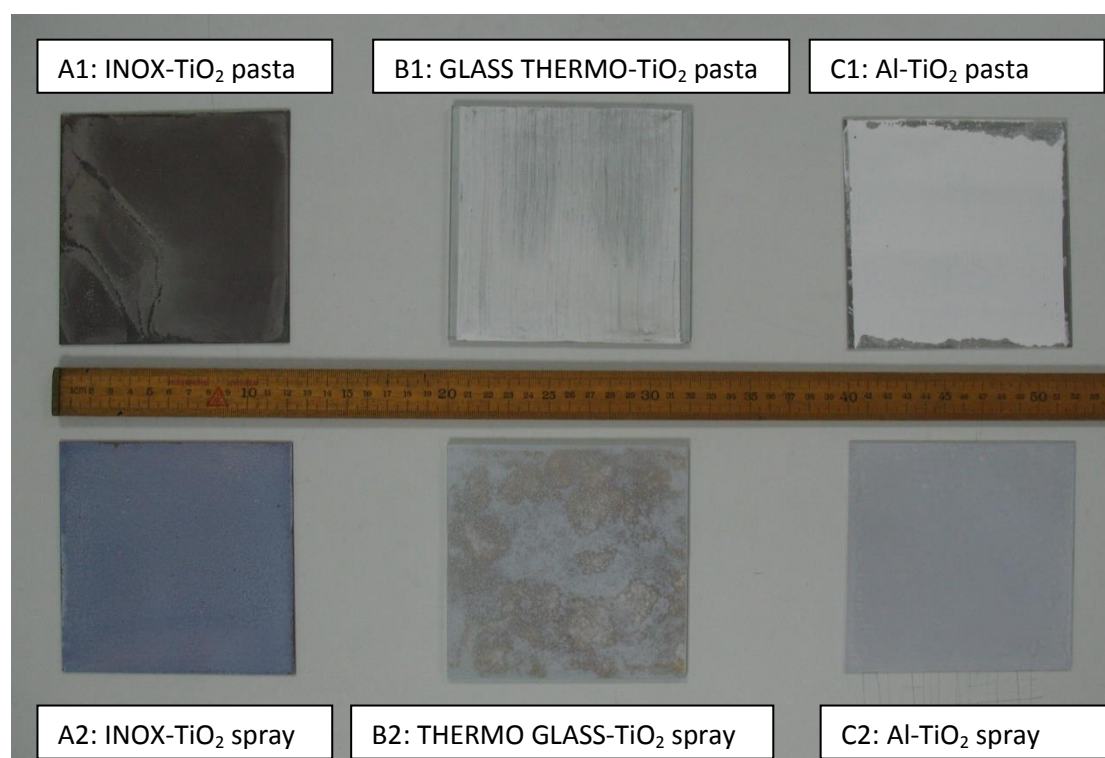
Για τη Μεγάλη Φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα ήταν διαθέσιμα 6 Ηλεκτρόδια (12X12)cm<sup>2</sup>,

A. Ανοξειδωτα **INOX-TiO<sub>2</sub>** (Degussa P25 - 500°C)

B. Γυάλινα **Energy Glass -TiO<sub>2</sub>** (Degussa P25 - 500°C) και

Γ. Αλουμινένια **Al-TiO<sub>2</sub>** (Degussa P25 - 500°C).

Στα μισά (στη φωτογραφία η πάνω σειρά) η εναπόθεση πάστας - pasta TiO<sub>2</sub> της εμπορικής Degussa P-25 έγινε με την τεχνική Doctor Blade, ενώ στα άλλα μισά (στη φωτογραφία η κάτω σειρά) η εναπόθεση αραιωμένου διαλύματος TiO<sub>2</sub> της εμπορικής Degussa P-25, έγινε με πιστόλι αέρος (Αερογράφος) - spray.



**Εικόνα 81 Τα 6 Διαθέσιμα Ηλεκτρόδια για την Μεγάλη Φωτοηλεκτροχημικά Κυψελίδα**

Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις που υλοποιήθηκαν κατά τη λειτουργία της μεγάλης φωτοηλεκτροχημική κυψελίδας II περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

α/α	Είδος Ηλεκτρόδιου Τεχνική εναπόθεσης	Dark		Light 10W/m <sup>2</sup>	
		Τάση U <sub>oc</sub>	Ρεύμα I <sub>sc</sub>	Τάση U <sub>oc</sub>	Ρεύμα I <sub>sc</sub>
A1	INOX-TiO <sub>2</sub> pasta	0,010V	9,5μA	0,853V	5,500mA
A2	INOX-TiO <sub>2</sub> spray	0,067V	84,4μA	0,840V	1,800mA
B1	ENERGY GLASS-TiO <sub>2</sub> pasta	-0,015V	1,6μA	0,459V	1,400mA
B2	ENERGY GLASS-TiO <sub>2</sub> spray	-0,152V	50,1μA	0,335V	6,300mA
C1	Al-TiO <sub>2</sub> pasta	-	-	-	-
C2	Al-TiO <sub>2</sub> spray	1,413V	137mA	1,413V	137mA

Αρχικά, τα Ηλεκτρόδια C. Αλουμινένια Al-TiO<sub>2</sub> (Degussa P25 - 500°C), αποκλείστηκαν από τη μελέτη μας, γιατί παρατηρήθηκε ένα έντονο ανεξέλεγκτο φαινόμενο παραγωγής αερίων, που οφειλόταν στην αντίδραση καθεαυτού του Αλουμινίου με τον αλκαλικό Ηλεκτρολύτη, που αποτελούσε αλκαλικό περιβάλλον, μιας και περιείχε NaOH.

Επίσης, Τα μεταλλικά INOX ηλεκτρόδια παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρικών μεγεθών, Τάσης και Ρεύματος, έναντι των γυάλινων.

Ωστόσο, η παραγωγή υδρογόνου σε κάθε περίπτωση δεν ήταν εμφανής, μετά από πολύωρη φωτοβόληση με UV.

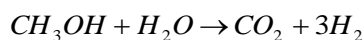
Από τα πειράματα Φωτοηλεκτροκατάλυσης που εκτελέστηκαν παρατηρήθηκαν τα εξής:

1. Η ακτινοβόληση του καταλύτη TiO<sub>2</sub> έχει ως συνέπεια την απορρόφηση των φωτονίων οπότε ενεργοποιείται, διεγείροντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργώντας οπές στη ζώνη σθένους, γεγονός που είναι φανερό από τις μεταβολές στο δυναμικό - τάσης ανοιχτού κυκλώματος (Uoc) και στην ένταση του ρεύματος (Isc).

2. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο είδος της διαχωριστικής μεμβράνης στην φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα. Συγκεκριμένα η χρήση απλού διηθητικού χαρτιού δεν επιφέρει τα προσδοκώμενα αποτελέσματα, έναντι των μεμβρανών Ηλεκτροφόρησης και ακόμα καλύτερα της Nafion.

3. Στα πειράματα όπου ο ηλεκτρολύτης είναι μόνο NaOH (μόνο αλκαλικό περιβάλλον), η διέγερση της τιτάνιας δεν είναι αρκετή στις περισσότερες περιπτώσεις ώστε να δύναται να παραχθεί υδρογόνο αυθόρμητα στο βραχυκύκλωμα, καθώς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι θετικό, ως προς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου. Βιβλιογραφικές αναφορές προτείνουν την αναγκαιότητα επιβολής θετικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Υποστηρίζουν μάλιστα ότι η επιβολή μόλις μερικών δεκάδων ή λίγων εκατοντάδων mV είναι αρκετή ώστε να δώσει έναν ικανοποιητικό ρυθμό. Επίσης, ότι η ένταση του ρεύματος κατά την επιβολή δυναμικού αποδεικνύεται ότι αντιστοιχεί πλήρως στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Αντίθετα στο ηλεκτρόδιο εργασίας η ένταση του ρεύματος έχει μικρή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή οξυγόνου. Το υπόλοιπο ρεύμα συμβάλει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου [95]. Γι αυτό το λόγο χρειάζεται συνήθως να γίνει προσθήκη μιας οργανικής ενώσεως στον ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση της παρούσης εργασίας, η προσθήκη αλκοόλης - μεθανόλης.

4. Κατά την προσθήκη αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη, η αντίδραση που αναμένεται να γίνεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας με την εναπόθεση του  $TiO_2$ , είναι η οξείδωσή του, ενώ στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο διασπάται το νερό και παράγεται υδρογόνο. Έτσι στα πειράματα που πραγματοποιούνται με την προσθήκη μεθανόλης, πραγματοποιείται η εξής αντίδραση:



Ο σκοπός αυτού του εγχειρήματος είναι διπλός. Από την μία πλευρά οι οργανικές ενώσεις, μπορούν να λειτουργήσουν ως θυσιαζόμενες ενώσεις (sacrificial agents) υποβοηθώντας το διοξείδιο του τιτανίου να διαχωρίσει τους φορείς φορτίου πιο αποτελεσματικά καθώς οι οργανικές ενώσεις λειτουργούν ως «παγίδες» (traps) για τις οπές. Ταυτόχρονα όμως στη διαδικασία αυτή οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται, συνεπώς οι πιθανές εφαρμογές καλύπτουν μεγάλο εύρος των βιομηχανικών δραστηριοτήτων [95].

Στη δική μας περίπτωση οι προσπάθειες διάφορων συνδυασμών (ενίσχυση με εξωτερικό δυναμικό) έδειξε να μην έχουν αποτέλεσμα για τη διάσπαση του μορίου του νερού. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην πολύ μικρή τάση που έδιναν τα κατασκευασθέντα δείγματα - ηλεκτρόδια, κατά τη φωτοηλεκτροκαταλυτική λειτουργία.

5. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, η ελάχιστη τάση που απαιτείται για να διασπαστεί το νερό είναι 1,23V στους 25°C. Σε αυτήν την τάση, απαιτείται θερμότητα για να προχωρήσει η αντίδραση. Όμως, με τάση 1,47V (στους 25°C) δεν απαιτείται επιπλέον χορήγηση θερμότητας [20].

6. Η προσθήκη αλκοόλης στον ηλεκτρολύτη οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς φωτοκαταλυτικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα ιόντα υδροξυλίου που παγιδεύουν τις οπές και δίνουν δραστικές ρίζες υδροξυλίου ισχυρής οξειδωτικής δράσης.

7. Μεταξύ άλλων παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση μιας ΦΗΚ κυψελίδας είναι η δομή της ανόδου και της καθόδου, οι προσμίξεις με ευγενή μέταλλα, το είδος του ηλεκτρολύτη, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η επέκταση του φάσματος απορρόφησης και στο ορατό της ηλιακής ακτινοβολίας, κ.α.

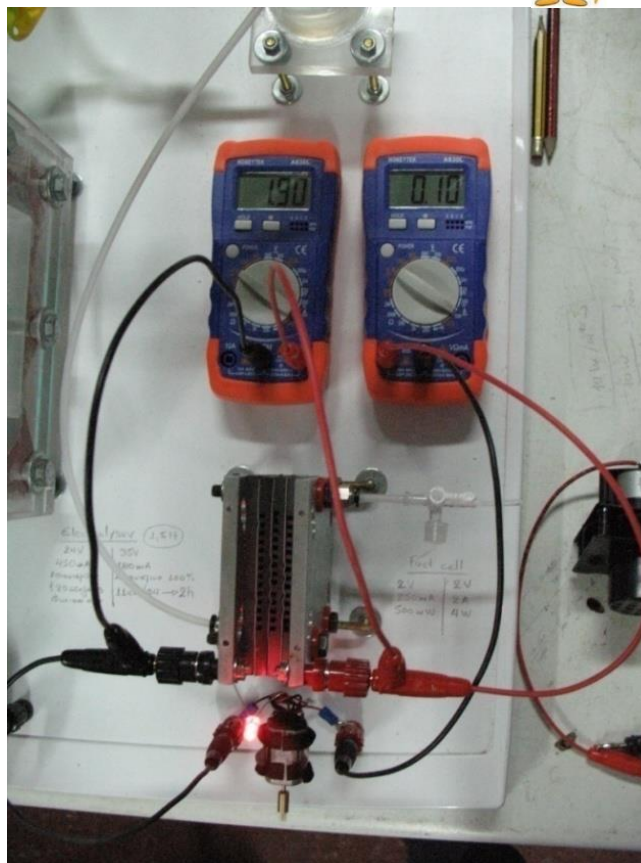
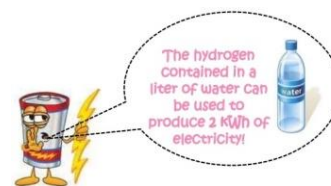
8. Όπως έχει είδη αναφερθεί, στην παράγραφο 1.4 της παρούσας εργασίας, το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατής ακτινοβολίας του  $\text{TiO}_2$ , δείχνει ότι απορροφά σε μήκος κύματος **367nm**, που αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα **3,37eV** [95]. Επίσης, το ενεργειακό χάσμα του Ανατάση είναι 3.23eV με και το κατώφλι του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφά είναι στα 384nm ενώ αντίστοιχα του Ρουτηλίου 3.02eV, στα 410nm [44,45].

Το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας δείχνει ότι το δείγμα - ηλεκτρόδιο ITO- $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, απορροφά κυρίως την υπεριώδη ακτινοβολία και συγκεκριμένα σε μήκη κύματος 330nm, ενώ το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα 3,75eV. (έχει γίνει ο υπολογισμός στην ενότητα 1.5.4). Όταν ο ημιαγωγός διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.

Αυτό δείχνει ότι χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να φωτοενεργοποιηθεί ο καταλύτης στη δική μας περίπτωση και γι αυτό το λόγο παρουσιάζει πολύ μικρή απόδοση.

## 2.4. Μονάδα Συστοιχίας Κυψέλης Καυσίμου (Stack Fuel cells)

Μετά την κατασκευή της Συστοιχίας της Κυψέλης Καυσίμου ακολουθεί μελέτη Ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού.

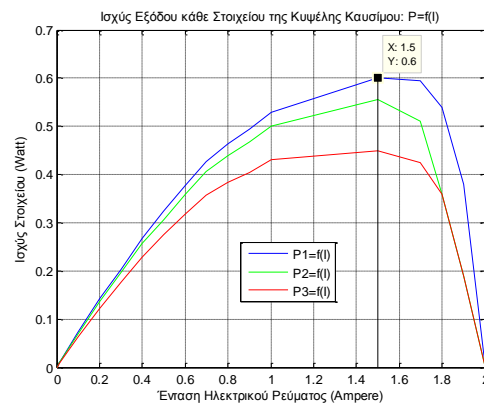
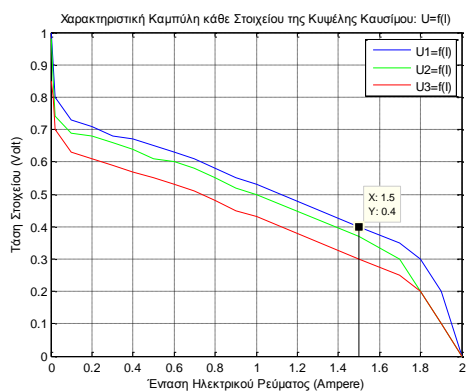


**Εικόνα 82 Λειτουργία Ανασκευασθείσας Κυψέλης Καυσίμου της Εργασίας**

Αρχικά, ρυθμίστηκε η ροή του Υδρογόνου (από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης) ώστε να κρατήθηκε σταθερή σε όλες της μετρήσεις ίση με  $6,28\text{cm}^2/\text{min}$ , που αντιστοιχεί σε ύψος  $0,5\text{cm}$  του δοχείου αποθήκευσης παραγόμενων αερίων  $\Phi 4$ . Για τη μελέτη της κυψέλης καυσίμου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για κάθε στοιχείο της κυψέλης, ώστε να συγκεντρωθούν εκείνες οι παράμετροι που σκοπό είχαν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω επεξεργασία στο Matlab. Ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα ως εξής:

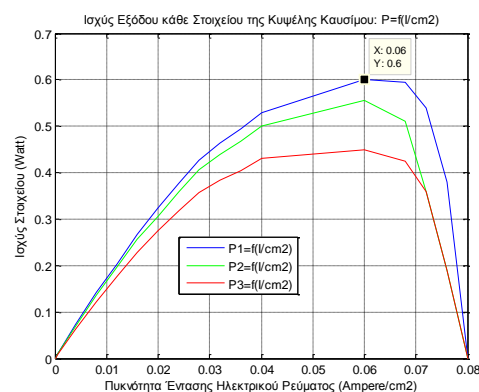
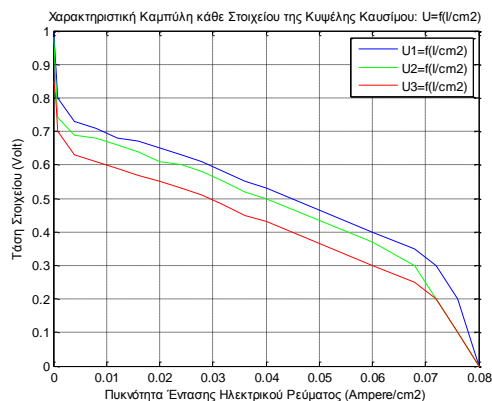
**1° Βήμα:** Μεταβάλλοντας το Ρεύμα (με χρήση Ωμικού φορτίου - Ποντεσιόμετρο) μετρήθηκε η τάση εξόδου του κάθε στοιχείου της κυψέλης Καυσίμου. Οι τιμές αυτές συγκεντρώθηκαν σε 3 διαφορετικούς πίνακες (U-I: U11, U12, U13), που αφορούσαν το κάθε στοιχείο της κυψέλης χωριστά.

**2° Βήμα:** Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του Matlab, χαράχθηκε η χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου κάθε στοιχείου της Κυψέλης καυσίμου (Διάγραμμα 1). Μετά πολλαπλασιάζοντας τις τιμές των πινάκων (U-I) κατασκευάστηκαν 3 νέοι πίνακες που αφορούσαν την ισχύ των στοιχείων της κυψέλης καυσίμου. Τέλος, χαράχθηκαν οι καμπύλες ισχύος εξόδου για κάθε στοιχείο της κυψέλης χωριστά (Διάγραμμα 2). Από το τελευταίο διάγραμμα προσδιορίζεται η μέγιστη ισχύς του κάθε στοιχείου, που είναι αντίστοιχα **P1=0,6W**, **P2=0,55W** και **P3=0,45W**, για ρεύμα **I<sub>0</sub>=1,5A**. Από το διάγραμμα 1 μπορεί τώρα για ρεύμα **I<sub>0</sub>=1,5A** να προσδιοριστεί η τάση που αποδίδει κάθε στοιχείο, που είναι **U1=0,4V**, **U2=0,37V** και **U3=0,3V**, αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 1 & 2:** Χαρακτηριστική καμπύλη και Ισχύς εξόδου κάθε Στοιχείου της Κυψέλης Καυσίμου

**Βήμα 3°:** Γνωρίζοντας την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια κάθε στοιχείου, (**5cm x 5cm = 25cm<sup>2</sup>**), υπολογίστηκε διαιρώντας, για κάθε τιμή ρεύματος των παραπάνω πινάκων (U-I), η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι χαράχθηκε εκ νέου η χαρακτηριστική καμπύλη (Διάγραμμα 3) καθώς και της ισχύος εξόδου (Διάγραμμα 4) του κάθε στοιχείου σε συνάρτηση με την πυκνότητα έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος.

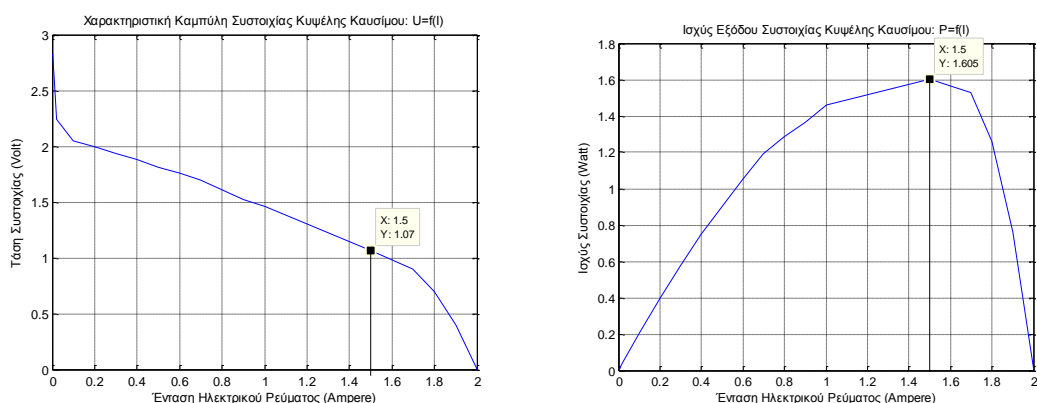


**Διάγραμμα 3 & 4:** Χαρακτηριστική καμπύλη και Ισχύς εξόδου κάθε Στοιχείου της Κυψέλης Καυσίμου



Παρατηρείται ότι η Μέγιστη Ισχύς (διάγραμμα 4) παρουσιάζεται για Πυκνότητα Έντασης Ηλεκτρικού Ρεύματος  $J=0,06A/cm^2$ . Επομένως από το διάγραμμα 3 τοποθετώντας την τιμή της πυκνότητας Ρεύματος αυτή, επαληθεύονται οι τάσεις ( $U_1=0,4V$  ,  $U_2=0,37V$  και  $U_3=0,3V$ ) που αποδίδει κάθε στοιχείο αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από το Διάγραμμα 1.

**Βήμα 4°:** Η ισχύς εξόδου όλης της συστοιχίας προκύπτει από τις τιμές των πινάκων (I-U), προσθέτοντας αρχικά τις τάσεις που αποδίδουν τα επιμέρους στοιχεία και πολλαπλασιάζοντάς τα με τις τιμές του ρεύματος της συστοιχίας. Έτσι σχεδιάστηκαν η χαρακτηριστική καμπύλη I-V (Διάγραμμα 5) καθώς και η ισχύς εξόδου (Διάγραμμα 6) της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου.



**Διάγραμμα 5 & 6:** Χαρακτηριστική καμπύλη και Ισχύς εξόδου Συστοιχίας της Κυψέλης Καυσίμου

Παρατηρείται από το διάγραμμα 6 ότι παρουσιάζει μέγιστο στην τιμή του ρεύματος  $I_0=1.5A$ , με μέγιστη ισχύς εξόδου ( $MPP = P_0$ ) όλης της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου να είναι  **$MPP = P_0 = 1.605W$** . Αυτό επαληθεύεται και από την πρόσθεση των επιμέρους ισχύων των στοιχείων που προέκυψαν από το διάγραμμα 2 :

$$MPP=P_0=P_1+P_2+P_3=0,6W + 0,55W + 0,45W = 1,60W$$

Επίσης, από το διάγραμμα 5 η τάση όλης της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου στην τιμή του ρεύματος  $I_0=1.5A$  είναι  **$U_0 = 1,07V$** . Το οποίο και πάλι επαληθεύεται από την πρόσθεση των επιμέρους τάσεων των στοιχείων που προέκυψαν από τα διαγράμματα 1 και 3 :

$$U_0= U_1+U_2+U_3=0,4V + 0,37V + 0,3V = 1,07V$$

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου ( $\eta_0$ ), είναι συνήθως μεταξύ 40-50%, και καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψελίδας, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος.

Επομένως, για την κυψέλη της εργασίας προκύπτει ότι η απόδοση είναι:

$$\eta_0 = U_0 \times J = 1,07V \times 0,06A/cm^2 = 0,0642 = \mathbf{6,42\%}$$

Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις και του υπολογισμούς που έλαβαν χώρα στην εργασία, αναφορικά με την καταγραφή των χαρακτηριστικών στοιχείων της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου που κατασκευάστηκε:

**Πίνακας: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετρήσεων PEM Κυψέλης Καυσίμου**

PEM Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου	Τάση (V)	Ένταση Ηλεκτρικού Ρεύμα (A)	Πυκνότητα Ρεύματος J (A/cm <sup>2</sup> )	Ισχύς Εξόδου (W)	Απόδοση (%)
1° Στοιχείο:	U1=0,4V	I <sub>0</sub> =1.5A	J=0,06A/cm <sup>2</sup>	P1=0,6W	n1 = 2,40%
2° Στοιχείο:	U2=0,37V			P2=0,55W	n2 = 2,22%
3° Στοιχείο:	U3=0,3V			P3=0,45W	n3 = 1,80%
Συστοιχίας:	U <sub>0</sub> =1,07V			MPP=P <sub>0</sub> =1,065W	n <sub>0</sub> = 6,42%

Συγκρίνοντας την κυψέλη καυσίμου που κατασκευάστηκε με μια αντίστοιχη κυψέλη που κυκλοφορεί στο εμπόριο, παρατηρείται:

α. Μικρή Τάση εξόδου κάθε στοιχείου (<0,7Volt),

β. Πολύ μικρή πυκνότητα Ρεύματος

$J_0=0.06=A/cm^2 \ll 0,5A/cm^2$ , άρα και

γ. Μικρό βαθμός απόδοσης (n<sub>0</sub>=6,42%)

έναντι του αναμενόμενου (40-50%),



**Εικόνα 83 Stack Fuel cells της Heliocentris**

Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην γήρανση των μεμβρανών PEM που χρησιμοποιήθηκαν. Ενώ, ένας δεύτερος λόγος εξίσου σημαντικός, είναι ότι τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν μετά το σκάλισμά τους απευθείας, χωρίς κάποια επιπλέον επεξεργασία. Συγκεκριμένα θα έπρεπε τα ηλεκτρόδια πριν τη χρήση τους να εμποτιστούν από έναν καταλύτη Pt - Λευκόχρυσου, 0.3 mg Pt/cm<sup>2</sup> που αντιστοιχεί σε 40% Pt/C catalyst) και στη συνέχεια να γίνει επιμετάλλωση αυτών, (<200mg/kW ή > 5 mW/μg <15g), όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα (1.1).

Είναι προφανές ότι αυτοί οι δυο λόγοι για να αποφευχθούν, θα είχαν άμεσο επακόλουθο την αύξηση του κόστους κατασκευής της κυψέλης. Ωστόσο, ο σκοπός για τον οποίο κατασκευάστηκε η κυψέλη καυσίμου επιτεύχθηκε, μιας και αυτός ήταν να χρησιμοποιηθεί ως σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, με ταυτόχρονη ανίχνευση των παραγόμενων αερίων από την λειτουργία των Φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων.



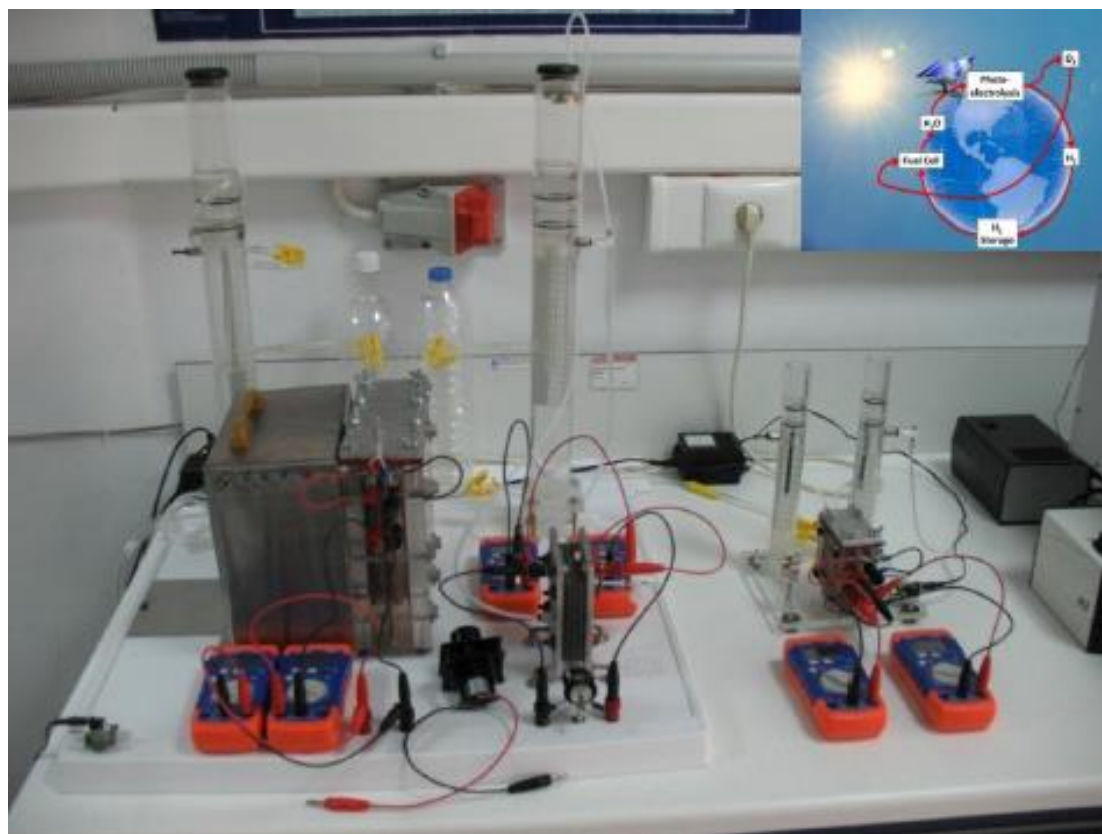
## Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός, η μελέτη και η ανάπτυξη φωτοηλεκτροχημικού (ΦΗΧ) συστήματος για την απευθείας παραγωγή ρεύματος, με ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ρύπων, όπως η μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), που να μπορεί να λειτουργεί εναλλακτικά και ως μονάδα ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου.

Για τις ανάγκες της εργασίας κατασκευάστηκαν 2 μεγέθη ΦΗΧ κυψελίδων, (μια μεγάλη και μια μικρή), ενεργής επιφάνειας  $100\text{cm}^2$  και  $1\text{in}^2$ , αντίστοιχα.

Τέλος, το παραγόμενο υδρογόνο διατίθεται για την τροφοδοσία κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Τα παραδοτέα της εργασίας ΦΗΧ Συστήματα καθώς και της κυψέλης καυσίμου Υδρογόνου φαίνονται στην παρακάτω φωτογραφία:



**Εικόνα 84 Μεγάλο I ΦΗΧ Σύστημα με την Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου & Μικρό II ΦΗΧ Σύστημα**

Σε κάθε στάδιο της παρούσας εργασίας που καταγράφεται, έχουν αναφερθεί επιμέρους παρατηρήσεις που αποτελούν σημαντικές πληροφορίες και συμπεράσματα. Αυτές πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, για τη λειτουργία των συστημάτων που κατασκευάστηκαν, για τις ανάγκες των εκάστοτε πειραμάτων.

Αρχικά, στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας, που αποτελεί μέρος του αντικείμενου μελέτης της παρούσας εργασίας, προσελκύει το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, όπως παρατηρείται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Με την ανάπτυξη νέων υλικών σε συνδυασμό με την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου και τεχνικής εναπόθεσης, επιτυγχάνεται βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας των συστημάτων φωτοηλεκτροκατάλυσης.

Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει η ανάπτυξη νέων υλικών, για τη μείωση του κόστους των κυψελών καυσίμου, με αποτέλεσμα να επιταχυνθεί η εμπορική διείσδυσή τους, καλύπτοντας τις ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας ενώ παράλληλα θα προστατεύεται το περιβάλλον.

Η χρήση του  $\text{TiO}_2$  είναι μια πολύ καλή επιλογή, για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και παραγωγής υδρογόνου μέσω της οξειδωσης, με την ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικών ουσιών που είναι διαλυμένες μέσα στο νερό, ακόμα και αν περιορίζεται η απορρόφησή τους, μόνο στο υπεριώδες. Η επέκταση του φάσματος απορρόφησης και σε ένα μέρος του ορατού φάσματος, με προσμίξεις μετάλλων ή με την χρήση νέων σύνθετων υλικών κάνει τη διεργασία πιο ελκυστική, μιας και θα μπορεί να γίνει εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας σε όλο το εύρος, ενώ θα αυξηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας.

Οι στόχοι αναφορικά με τις Ενδεικτικές - Δοκιμαστικές πειραματικές λειτουργίες των διατάξεων επιτεύχθηκαν με επιτυχία, ενώ οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν είναι διαθέσιμες για περαιτέρω μετρήσεις και σε άλλα δείγματα, με νέα υλικά, με καινοτόμες ιδιότητες.

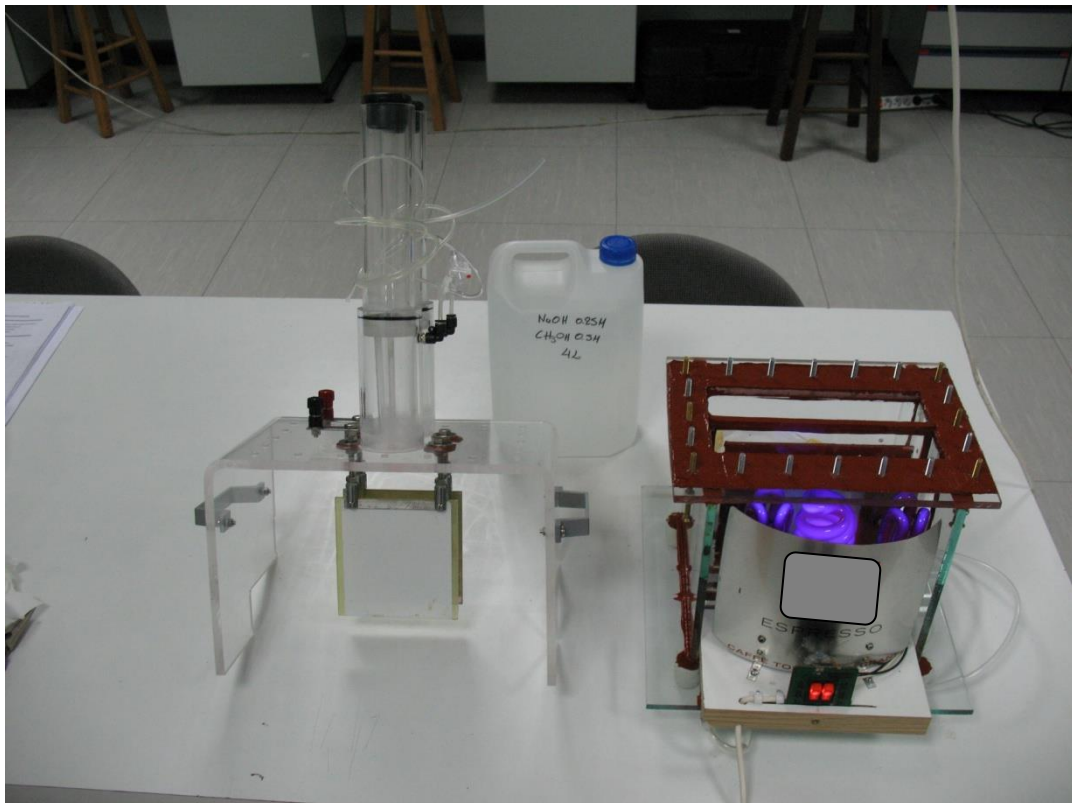
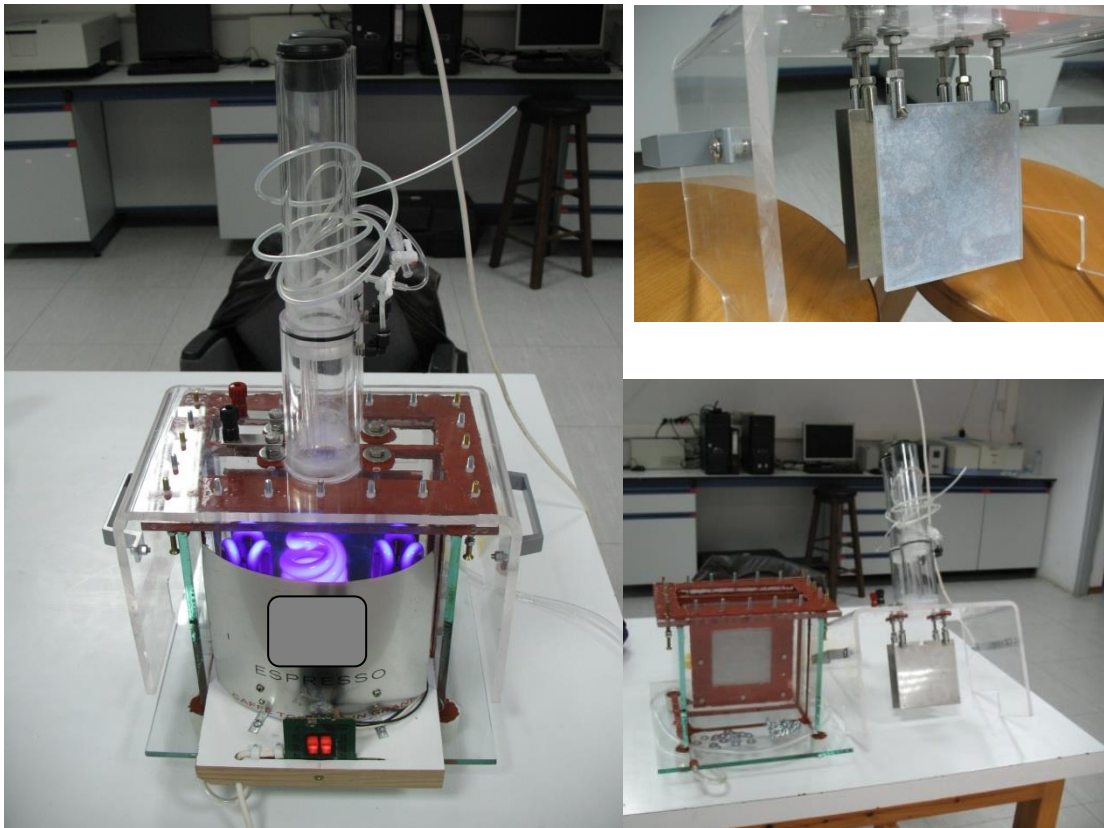
➤ **Προτάσεις για μελλοντική Εργασία**

Η μελέτη και η κατασκευή ηλεκτροδίων  $\text{TiO}_2$ , για χρήση ως φωτοάνοδος και νέων σύνθετων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν στις 2 φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες, που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω μελέτης.

Το Μικρό Φωτοηλεκτροχημικό Σύστημα και το Μεγάλο Φωτοηλεκροχημικό Σύστημα, καθώς επίσης και η Συστοιχία Κυψέλης καυσίμου Υδρογόνου θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για νέες εργασίες. Με στόχο την εμβάθυνση της μελέτης και την επίλυση επιμέρους προβλημάτων. Για παράδειγμα θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεμβράνες Nafion® τύπου PEM, τόσο για την κυψέλη καυσίμου όσο και για τις ΦΗΧ κυψελίδες.

Συμπερασματικά, οι εφαρμογές των φωτοηλεκτροχημικών κελιών καυσίμου για ταυτόχρονο καθαρισμό υδάτων από ρύπους και παραγωγή ενός «καθαρού» καυσίμου, του υδρογόνου, έχουν τεράστιο ενδιαφέρον.

Νέα Διαφανής Φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας - μονάδας





## Βιβλιογραφία - Ιστότοποι

- [0] H-TEC EDUCATION GmbH & H-TEC SYSTEMS GmbH  
Διαθέσιμο στο: <http://www.h-tec.com>
- [1α] E.L. Miller, (2009). Solar Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting: The Promise and Challenge, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd
- [1] Κασίνης Σ. , (2010). Εκπαιδευτικό πρόγραμμα για την ενέργεια. Για μαθητές Μέσης και Τεχνικής Εκπαίδευσης. Υπηρεσία Ενέργειας - Υπουργείο Εμπορείου, Βιομηχανίας και τουρισμού: Κύπρος. (σελ.62). Διαθέσιμο στο:
- [2] Dante R.C., Guereca L.P., Neri L., Escamilla J.L., Aquino L., Celis J., (2002). "Life cycle analysis of hydrogen fuel: a methodology for a strategic approach of decision making".27:131-133
- [3] Antonopoulou G, Ntaikou I, Stamatelatu K and Lyberatos G, (2010). "Biofuels from chemical and biochemical conversion processes and technologies: Biological and fermentative production of hydrogen". 4-30:35-39.
- [4] Εθνικό Πρόγραμμα Υδρογόνου των Ηνωμένων Πολιτειών "The AgSTAR Program", διαθέσιμο στο: <http://www.epa.gov/agstar/index.html> & <http://www.econews.gr/2014/12/19/ydrogono-fcv-toyotamirai-119602/>
- [5] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, (2005). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy. 30:809
- [6] National Renewable Energy Laboratory, "The Green Hydrogen report", DOE/GO-10095-179, DE95009213, May 1995
- [7] U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications International Corporation, (2001). LCAccess - LCA 101.
- [8] Koroneos C., Spachos Th. & Moussiopoulos N., (2003). "Exergy analysis of renewable energy sources", Renewable Energy. 28:295-310
- [9] Dante R.C., Guereca L.P., Neri L., Escamilla J.L., Aquino L., Celis J., (2002). "**Life cycle analysis of hydrogen fuel: a methodology for a strategic approach of decision making**". 27:131-133
- [10] Κορωναίος, Χ., Ντόμπρος, Α., Ρούμπας, Γ., Μουσιόπουλος, Ν. ,(2005). *Ανάλυση Κύκλου ζωής Διεργασιών Παραγωγής Υδρογόνου*. Εργαστήριο Μετάδοσης Θερμότητας και Περιβαλλοντικής Μηχανικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Διαθέσιμο στο: [http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045\\_koroneos1.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_koroneos1.pdf)



- [13] Μπαμπίλης Δ., (2010).Κυψέλες Καυσίμου Υδρογόνου του 1MW. Διαθέσιμο στο:  
<http://www.chem.gr/κυψέλη-καυσίμου-υδρογόνου-του-1-mw/>
- [16] Παπαμέλης Κ., (2012). Πτυχιακή εργασία "Αξιοποίηση Τεχνολογιών Υδρογόνου", ΤΕΙ Χαλκίδας, Σχολή Τεχνολόγων Εφαρμογών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών.
- [17] Wikipedia. (2015). Ανάκτηση από: [http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_storage](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_storage)
- [18] Χριστοφορίδης Θ., (2009). Διπλωματική εργασία "Αριθμητική διερεύνηση καύσης υδρογόνου και αερίου σύνθεσης για εφαρμογές σε συστήματα καύσης και μετατροπής ενέργειας", *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας.*
- [19] Βαλάκας,Μ., (2007). Διπλωματική εργασία "Χρήση Υδρογόνου ως Εναλλακτική Πηγή Ενέργειας", *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας.*
- [20] Rosen M.A., (1995). "Energy and exergy analyses of electrolytic hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*. 20:547-553. Διαθέσιμο στο:  
[http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045\\_koroneos1.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_koroneos1.pdf) &  
<http://rspublication.com/ijst/dec13/6.pdf>
- [21] Fujishima A., Honda K., (1972). *Nature* 238. 37.
- [24] Rozendal R. A., Sleutels T. H. J. A., Hamelers H. V. M. and Buisman C. J. N., (2008). Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater, *Water Sci. Techn.* 57.11
- [25] DuPont™ Nafion® Membranes, (2012). R&D update and Product Technology Overview (Copyright© 2012 E. I. du Pont de Nemours and Company. All rights reserved. The DuPont Oval Logo, DuPont™, and The miracle of science™ are registered trademarks or trademarks of DuPont or its affiliates.)
- [26] Mench M.M.M., Wang C.Y., (2003). *Journal of the Electrochemical Society* 150, A79.
- [27] S. Pereira Nunes, K.-V. Peinemann (Editors), (2006). *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim, Germany.
- [28] Schmittinger W., Vahidi A., *Journal of Power Sources* 180, 1 (2008).
- [29] Collier A., Wang H., Yuan X.-Z., Zhang J., Wilkinson D.P., *Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1838 (2006).
- [30] Feldheim D.L., Lawson D.R., Martin C.R., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 31, 953 (1993).

- [31] Kadirov M.K., Bosnjakovic A., Schlick S., *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7660 (2005).
- [32] Le Canut J., Abouatallah R.M., Harrington D.A., *Journal of Electrochemical Society*, 153, A857 (2006).
- [33] DuPont Fuel Cells, (2009). Properties of DuPont™ Nafion® PFSA Membranes N115, N117, N1110.
- [34] C. Fujimoto, M. Hickner, C. Cornelius, D. Loy, *Macromolecules*, (2005). Sandia Materials – Diels Alder Polyphenylene. Advanced Membranes for VRFB. A Collaboration with SNL, PNNL and ORNL . Sandia National Laboratories is a multi-program laboratory managed and operated by Sandia Corporation, a wholly owned subsidiary of Lockheed Martin Corporation, for the U.S. Department of Energy’s National Nuclear Security Administration under contract DE-AC04-94AL85000. 5 38(12), 5010-5016.
- [35] Διαθέσιμο στο: <http://www.heliocentris.com/academia/startseite.html>
- [36] S. Litster, G. McLean, (2006). *Journal of Power Sources* 130, 61
- [37] Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger, (2003). *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*. Wiley.
- [38] Suddhatsatva Basu (Editor), (2007). *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Anamaya Publishers, India, Copublished by Springer Science+Business Media, Inc, New York, USA.
- [38a] P. Zegers, (2006). *Journal of Power Sources*, 154, 497.
- [38b] K.-A. Adamson, *Energy Policy*, 32, 1231 (2004)
- [39a] Kondarides D.I., (2010). ‘Photocatalysis’ *Encyclopedia of life support systems (EOLSS)*. Διαθέσιμο στο: <http://www.eolss.net/>
- [39b] Turner J., (2009). National Renewable Energy Laboratory (NREL) Experiments Advance Hydrogen-Production Technology - Hydrogen and Fuel Cells Research. Διαθέσιμο στο: <http://www.nrel.gov/hydrogen/news/2009/783.html?print>
- [39c] Γαλανοπούλου Μ.,(2012). Μελέτη Διατάξεων Φωτοκατάλυσης για Διάσπαση Ρύπων. Ειδική Ερευνητική Εργασία. Επιβλέπωντας Καθηγητής: Γ. Λευθεριώτης. Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών: Πάτρα. Διαθέσιμη στο: [http://electricallab.gr/component/option,com\\_docman/task,doc\\_download/gid,883/Itemid,34/](http://electricallab.gr/component/option,com_docman/task,doc_download/gid,883/Itemid,34/)
- [40] Αντωνιάδου Μ., (2012). Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις. Διδακτορική Διατριβή. Επιβλέπωντας Καθηγητής: Π. Λιανός. Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών: Πάτρα.

- [41] Στρατάκη Ν., (2009). Σύνθεση Νανοκρυσταλλικών Ημιαγωγικών οξειδίων, Χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος. Διδακτορική Διατριβή. Επιβλέπωντας Καθηγητής: Π. Λιανός. Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών: Πάτρα.
- [42] Asiah M.N., Basri M.Z., Rusop M., (2011). Electrical properties of nanostructured Titanium dioxide thin films prepared by sol-gel spin coating method, Defect and Diffusion Forum 312-315, 1027-1031, DOI: 10.4028. Διαθέσιμο στο: [www.scientific.net/DDF.312-315.1027](http://www.scientific.net/DDF.312-315.1027)
- [43] Wold A., (1993). Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, Chem. Mater., 5, 280
- [44] Wang Z., Helmersson U. and Kall P.-O., (2002). Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, Thin Solid Films, 405 50-52
- [45] Baowan D., Triampo W., Triampo D., (2009). Encapsulation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles into single-walled carbon nanotubes, New J. Phys. 11 093011
- [46] Fahmi A., Minot C., Silvi B., Causa M., Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals, Phys. Rev. B 47 (1993) 11717.
- [47] Linsebigler, A.L., Lu G.Q. and Yates J.T.. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces principles, mechanisms, and selected results. Chemical Reviews, 95(1995) 735
- [48] Hoffmann, M.R., Martin S.T., Choi W.Y. and Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, 95(1995) 69
- [49] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, Chem. Mater., 5 (1993) 280-283
- [50] Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M., Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, Catal. Today, 96 (2004) 119
- [51] Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., Explaining the enhance photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 4545
- [52] Hurum D.C., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO<sub>2</sub>: surface versus lattice mechanisms, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 977
- [53] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, Renew. Sustain. Energy Rev., 11, 401-425
- [54] M. I. Litter, (1999). Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems, Appl.Catal. B: Environmental, 23, 89-114

- [55] M. Kitano, K. Tsujimaru and M. Anpo, (2006). Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction, *Appl. Catal. A:General*, 314, 179-183
- [56] Y. Z. Yang, C.-H.-Chang and H. Idriss, (2006) Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO<sub>2</sub> catalysts (M=Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B:Environ.* 67
- [57] A. Galinska and J. Walendziewski, (2005). Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial reagents, *Energy & Fuels*, 19, 1143-1147
- [58] Αντωνοπούλου Μ., (2013). Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Οργανικών Ρύπων Προτεραιότητας σε Υπατικά Συστήματα. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Πατρών: Αγρίνιο.  
Διαθέσιμο στο:  
[http://electricallab.gr/component/option,com\\_docman/task,doc\\_download/gid,958/Itemid,34/](http://electricallab.gr/component/option,com_docman/task,doc_download/gid,958/Itemid,34/)
- [59] Τόμας Α.,(2014). Ανάπτυξη Υμενίων Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) με την μέθοδο sol-gel, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Διπλωματική Εργασία του Τμήματος Χημικών Μηχανικών - Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα. Διαθέσιμη στο: <http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/39800>
- [60] Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης [Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης \(EKETA\)](#). Διαθέσιμο στο: <http://www.certh.gr/45075C9E.el.aspx>
- [61] [Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης \(ΗΜΣ\) \(SEM, Scanning Electron Microscopy\) JSM-6390LV](#). Διαθέσιμο στο: <http://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm> & <http://www.jeolusa.com/Default.aspx?tabid=192>
- [62] Ζαχαρόπουλος Ι., Βογιατζής Σ., Φαρσάρη Ε., Αμανατίδης Ε., Ματαράς Δ., Σπηλιόπουλος Ν., (2010). Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων τύπου Τιτάνιας. 9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πλάσματος, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & Εργαστήριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών: Πανεπιστημιούπολη Ρίο. Διαθέσιμο στο: <http://9pesxm.chemeng.ntua.gr/fullpapers/MP0097.pdf>
- [63] Shangguan W., Yoshida A. and Chen M., (2003). Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel processes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, 80 433-441
- [64] Δαλαμάγκας Α., (2013). Κατασκευή Φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας για την παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας. Πτυχιακή Εργασία. Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Κατσαράκης. ΤΕΙ Κρήτης: Ηράκλειο

- [65] International Lighting Vocabulary, C.I.E. Publ. No. 17.4.
- [66] Διαθέσιμο στο: <http://users.auth.gr/vanidhis/pdf/paragogi/2.pdf>
- [67] ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) (ISBN: 0-936712-99-6).
- [68] Lianos P., (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *Journal of Hazardous Materials* 185, 575-590.
- [69] Varghese O.K., Grimes C.A., (2008). Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using Titania nanotube array photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92, 374.
- [70] Chunzhi He, Sanket Desai, Garth Brown, and Srinivas Bollepalli (2005). PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance and Durability. The Electrochemical Society Interface.
- [75] Rosen M.A., (1995). "Energy and exergy analyses of electrolytic hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 20:547-553
- [76] Photo-electrochemical production of hydrogen from water. Διαθέσιμο στο: <http://www3.imperial.ac.uk/electrochemicalengineering/research/currentprojects/solarhydrogen>
- [77] The World's Largest Online Library. (2015). Διαθέσιμο στο: [www.scribd.com/doc/23659722/electrolysis](http://www.scribd.com/doc/23659722/electrolysis)
- [78] Χριστοφορίδης Γ. Α.Ε. (2015). Χάλυβες και Ανοξείδωτοι Χάλυβες. Διαθέσιμο στο: <http://www.christoforidis.gr/pdf/STAINLESS-STEEL-GR.pdf>
- [80] Μήτσου Γ., (2000). Φωτομετρικά μεγέθη – πολιική κατανομή φωτοβολίας. Διαθέσιμο στο: <http://physics.teiath.gr/physics/pdf/O8.pdf>
- [81] Y. Luo and D. F. Ollis, (1996). Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163 1-11
- [82] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25 1522-1529
- [83] J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, (1990). Photodegradation of 2 and 3 chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 24 990-996
- [84] Γαργανουράκης Β., (2014). Πως να πετύχετε τη βέλτιστη επίδειξη της ηλεκτρόλυσης του νερού. Διαθέσιμο στο: <http://vgargan.gr/education/pos-na-petichete-ti-veltisti-epidixi-tis-ilektrolisis-tou-nerou>

- [85] Βικιπαίδεια, η ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια. Ηλεκτρόλυση. Διαθέσιμο στο:  
<https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρόλυση>
- [86] Zhou, Rei, (1996). How to Offer the Optimal Demonstration of the Electrolysis of Water  
J. Chem. Ed: 73, 786. Διαθέσιμο στο:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed073p786?journalCode=jceda8>
- [87] Διβανέ Σ., (2011). Μελέτη και Ενίσχυση της Απόδοσης Κυψελών Καυσίμου  
Πρωτονιακής Αγωγιμότητας και Διατάξεων Ηλεκτρόλυσης του Νερού. Μεταπτυχιακή  
Εργασία, Πανεπιστημίου Πατρών. σελ.53.
- [88] Βέλιο Κ., (2010). Μελέτη, Κατασκευή και Λειτουργία Συστήματος Παραγωγής  
Υδρογόνου. Διπλωματική Εργασία Πανεπιστημίου Πατρών. Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:  
Ελευθερία Πυργιώτη. Πάτρα.
- [89] Τσιριγωτάκη Ε., (2011). Το διοξείδιο του τιτανίου TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτης και η  
εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά. Μεταπτυχιακή Διατριβή με Επιβλέπων  
Καθηγητή: Ν. Ξεκουκουλωτάκης. Πολυτεχνείο Κρήτης - Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος: Χανιά. Διαθέσιμο στο:  
[http://electricallab.gr/component/option,com\\_docman/task,doc\\_download/gid,956/Itemid,34/](http://electricallab.gr/component/option,com_docman/task,doc_download/gid,956/Itemid,34/)
- [90] Μπολμπού Α., (2013). Ανοδικοί καταλύτες για κυψελίδες καυσίμου  
χαμηλών/ενδιαμέσων θερμοκρασιών: Μελέτη της αντίδρασης επιλεκτικής  
οξειδωσης (PROX) του CO παρουσία H<sub>2</sub>. Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο  
Κρήτης.
- [91] Μαρνέλλος Γ., Αθανασίου Κ., Κακλίδης Ν., (2008). Εξέταση λειτουργίας συνδυασμένης  
Μονάδας Αναερόβιας ζύμωσης και κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, συνολικής ισχύος  
1KW. Τεχνική Έκθεση. Ερευνητική Ομάδα των Εναλλακτικών & Ανανεώσιμων Καυσίμων  
του Τμήματος Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής  
Μακεδονίας: Κοζάνη.
- [92] Robert Michal R., Sfaelou S., Lianos P., (2014). Photocatalysis for Renewable Energy  
Production Using PhotoFuelCells. *Molecules*, ISSN 1420-3049.  
[www.mdpi.com/journal/molecules](http://www.mdpi.com/journal/molecules). Διαθέσιμο στο: <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/12/19732>
- [93] Balasubramanian, S. et al. Nano Lett., 13, 3365 (2013). Bio-assisted nanophotocatalyst  
for hydrogen production. Διαθέσιμο στο: <http://phys.org/news/2013-08-bio-assisted-nanophotocatalyst-hydrogen-production.html>

[95] Σεφερλής Α., (2009). Μελέτη και Ανάπτυξη Φωτοευαίσθητων Ηλεκτροδίων για την φωτοηλεκτροχημική Διάσπαση του Νερού. Διδακτορική Διατριβή. Επιβλέπωντας Καθηγητής κ. Παναγιώτης Λιανός. Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών: Πάτρα. Διαθέσιμο στο :  
[http://electricallab.gr/component/option,com\\_docman/task,doc\\_download/gid,843/Itemid,34/](http://electricallab.gr/component/option,com_docman/task,doc_download/gid,843/Itemid,34/)



## Παράρτημα Ι (Μελέτη - Διαγράμματα Λαμπτήρων UV - Lamps Spectrum)

### ➤ Πίνακας: Χαρακτηριστικά Λαμπτήρων UV (Κορυφή και Ισχύς/Επιφάνεια)

A/A	Είδος Λαμπτήρα	Κορυφή	Ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> .nm)	Ισχύς/Επιφάνεια All <---> 300-400nm	Απόσταση
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	365nm	0.1105	3.4W/m <sup>2</sup>	30cm
2	1U lamp OSRAM UVC 9W/240V with shock G23	366nm	0.1266	6.3W/m <sup>2</sup>	18cm
3	OSRAM HQI Ατιμών Υδραργύρου 150W with Blocked UV	536nm	0.4200	33.2W/m <sup>2</sup>	40cm
4	OSRAM HQI Ατιμών Υδραργύρου 150W without Blocked UV	592nm	0.3200	62W/m <sup>2</sup>	40cm
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	365nm	0.1467	3.09W/m <sup>2</sup>	30cm
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	365nm	0.04564	1.45W/m <sup>2</sup>	30cm
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	364nm	0.01938	0.65W/m <sup>2</sup>	30cm
8	Leds UV 16 τεμαχίων	402nm	-	0.01W/m <sup>2</sup>	30cm

Irradiance: ακτινοβολία (W/m<sup>2</sup>.nm)

### ➤ Παρατίθενται συγκεντρωτικές τιμές μεγεθών από την Πραγματοποίηση των Μετρήσεων:

1η Μέτρηση (Όλο το Φάσμα 300 - 1100nm)

2η Μέτρηση (Περιοχή Φάσματος 300 - 400nm)

UV1: 5W/m<sup>2</sup>->25cm/364nm/0.1105      9W UVA Φθορίου1      UVT1: 3.4W/m<sup>2</sup>-> 30cm/366nm/0.1200

UV2: 6.3W/m<sup>2</sup>->18cm/366nm/0.1266

9W UVC Φθορίου2

-

UV3: 33.2W/m<sup>2</sup>->40cm/536nm/0.4226

HQI with

-

UV4: 62W/m<sup>2</sup>->40cm/592nm/0.3180

HQI without

-

UV5: 62W/m<sup>2</sup>->40cm/592nm/0.3245

HQI without

-

UV6: 33.2W/m<sup>2</sup>->40cm/536nm/0.4097

HQI with

-

BL 25W      UVT2: 3.09W/m<sup>2</sup>-> 30cm/368nm/0.1467

BL 20W      UVT3: 1.45W/m<sup>2</sup>-> 30cm/364nm/0.04564

BL 15W      UVT4: 0.62W/m<sup>2</sup>-> 30cm/364nm/0.01938

-

Leds UV 16 τεμαχίων

-

### ➤ Πίνακας: Συγκεντρωτικά στοιχεία Ακτινοβολίας από την επεξεργασία στο Matlab

Λαμπτήρες*	Ακτινοβολία χωρίς γυαλί (ανά περιοχές μήκους κύματος)			Ακτινοβολία με γυαλί (300-400nm)	
	300nm -1100nm	300nm-400nm	320nm-390nm	Borosilicate	Extra Clear
UV1 (25cm)	5.004	3.3028	3.2818	-	-
UV2 (18cm)	6.2594	3.8411	3.8156	-	-
UV3 (40cm)	33.2170	7.3158	6.7155	-	-
UV4 (40cm)	62.7258	1.8823	1.8788	-	-
UV5 (40cm)	63.1396	2.4191	2.4134	-	-
UV6 (40cm)	28.6463	4.1840	3.9260	-	-
UVT1 (30cm)	5.2905	3.0717	3.0583	2.6959	2.6860
UVT2 (30cm)	3.2827	3.1000	3.0907	2.7457	2.7479
UVT3 (30cm)	1.5940	1.4557	1.4519	1.2692	1.2599
UVT4 (30cm)	0.8717	0.6567	0.6518	0.5673	0.5614

\*UV1:UVA9W, UV2:UVC9W, UV3&UV6:HQIwith, UV4&UV5:HQIwithout, UVT1:UVA9W UVT2:BL25W, UVT3:BL20W, UVT4:BL15W.

➤ Πίνακας: Ακτινοβολία ( $W/m^2$ ) μετά από το γυαλί (Borosilicate)

σε Διάφορες Αποστάσεις

A/A	Είδος Λαμπτήρα (Περιοχή μήκους κύματος 300-400nm)	Ακτινοβολία ( $W/m^2$ ) μετά από το γυαλί (Borosilicate) σε Απόσταση					
		30cm	25cm	20cm	15cm	10cm	5cm
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	2.6959	3.8821	6.0658	10.7836	24.2633	97.0532
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	2.7457	3.953	6.1778	10.9828	24.7115	98.8460
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	1.2692	1.8277	2.8559	5.0771	11.4236	45.6945
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	0.5673	0.8169	1.2764	2.2692	5.1058	20.4235

➤ Πίνακας: Αποστάσεις για επίτευξη Ακτινοβολία  $10W/m^2$

μετά από το γυαλί (Borosilicate)

A/A	Είδος Λαμπτήρα (Περιοχή μήκους κύματος 300-400nm)	Ακτινοβολία $10W/m^2$ μετά από το γυαλί (Borosilicate) σε Απόσταση (cm)
1	1U lamp UVA 9W/240V with shock G23	15.5766 cm
5	OO lamp Black light 25W/240V-B27	15.7198 cm
6	3U lamp Black light 20W/240V-E27	10.6881 cm
7	OO lamp Black light 15W/240V-E27	7.1455 cm

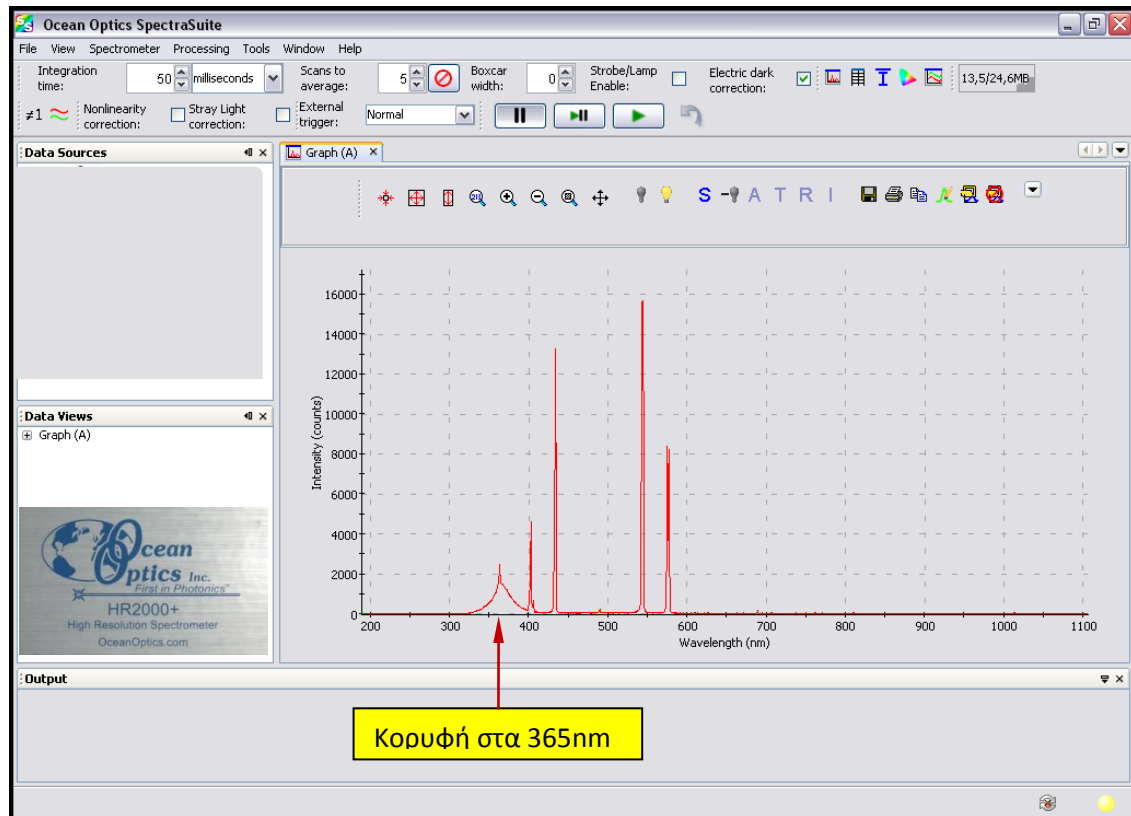
Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα από τη χρήση των 2 συστημάτων από τον εξοπλισμός του Εργαστηρίου:

**A. Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+** και

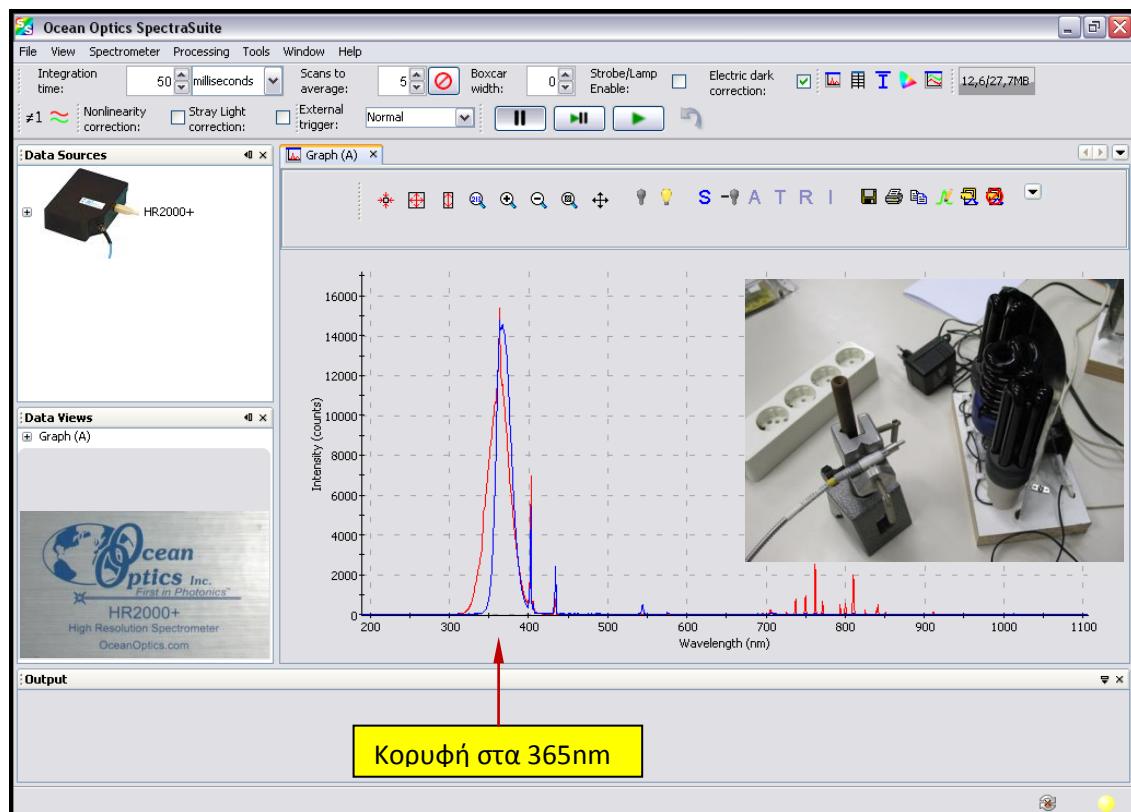
**B. LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800**

## A. Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+

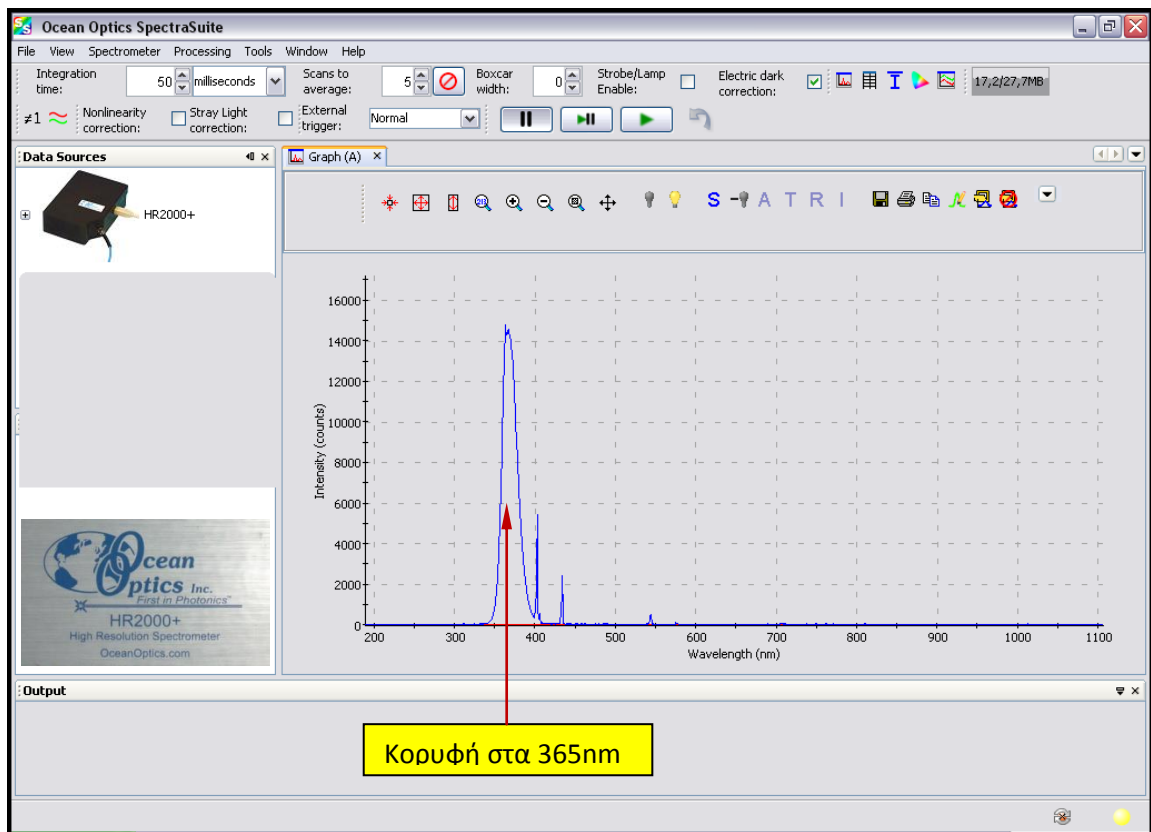
Διάγραμμα 1. 1U lamp UV 9W/240V with shock G23



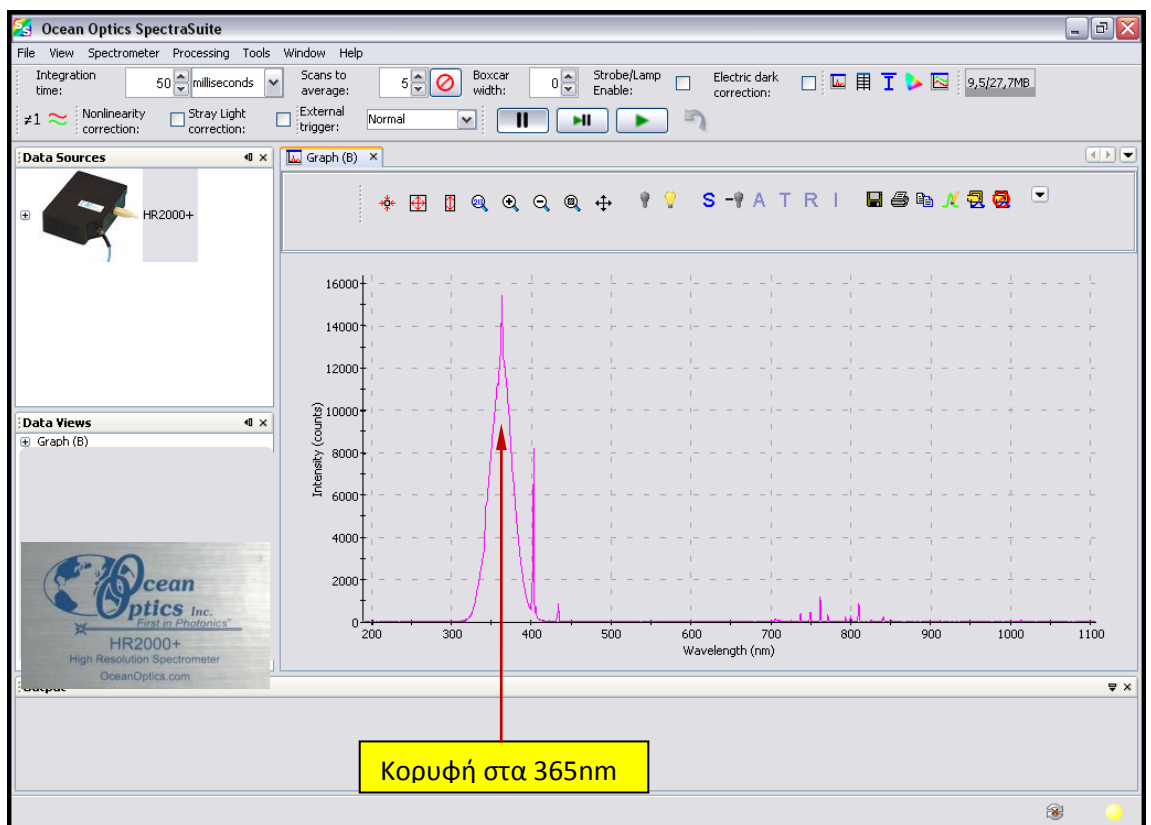
Διάγραμμα 2. OO lamp Black light 25W/240V-B27 & 3U lamp Black light 20W/240V-E27



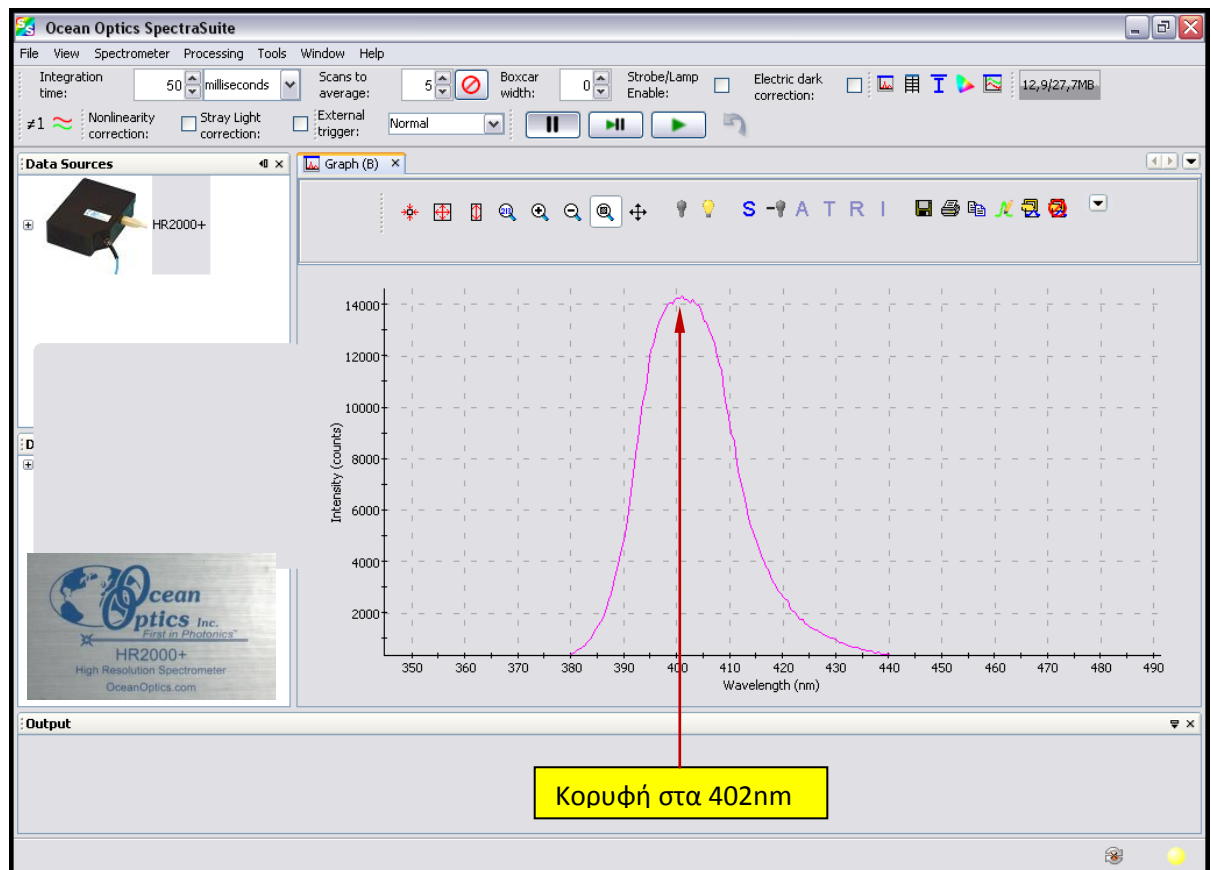
Διάγραμμα 3. 00 lamp Black light Black light 25W/240V-B27



Διάγραμμα 4. 3U lamp Black light 20W/240V-E27



## Διάγραμμα 5. Leds UV 16 τεμαχίων

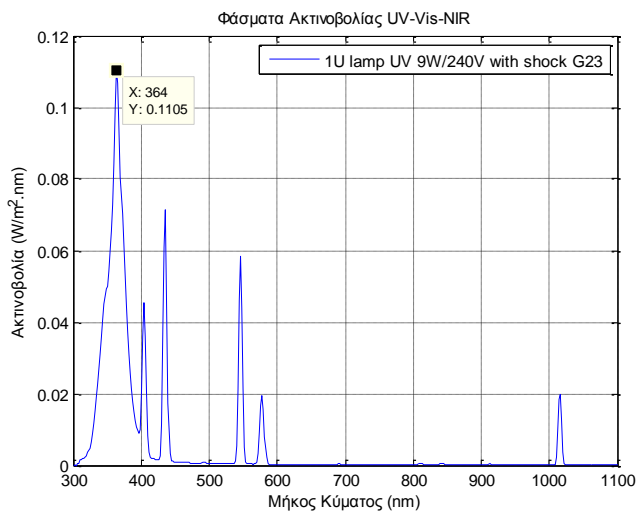


## B. LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800



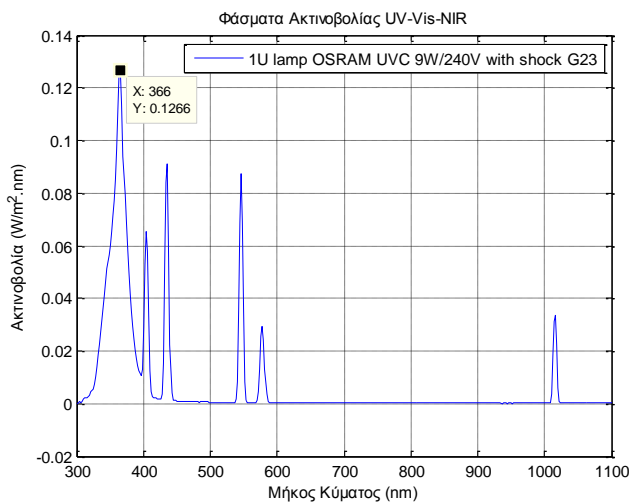
Τα παρακάτω διαγράμματα των φασμάτων Ακτινοβολίας Αναλύθηκαν - Μελετήθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος MatlabR2011b.

Διάγραμμα 6. 1U lamp UV 9W/240V with shock G23



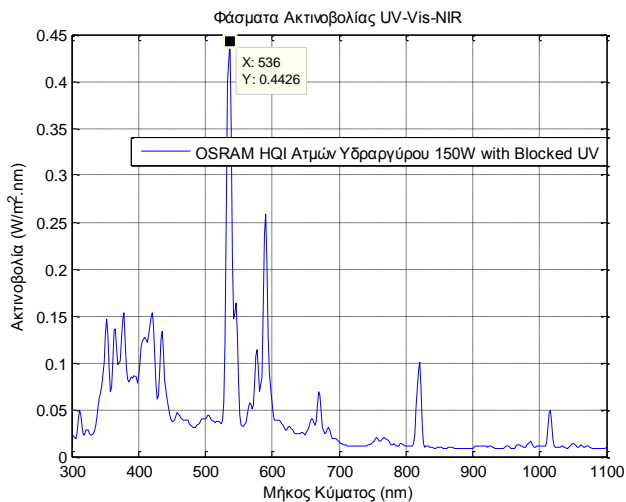
```
% "FILE: UV1"
% "LIMS: 300-1100NM"
% "INT: 2NM"
% "DATE:06/15 13:19"
% "MIN: 300NM 0.000E+00"
% "MAX: 364NM 1.105E-01"
```

Διάγραμμα 7. 1U lamp OSRAM UVC 9W/240V with shock G23



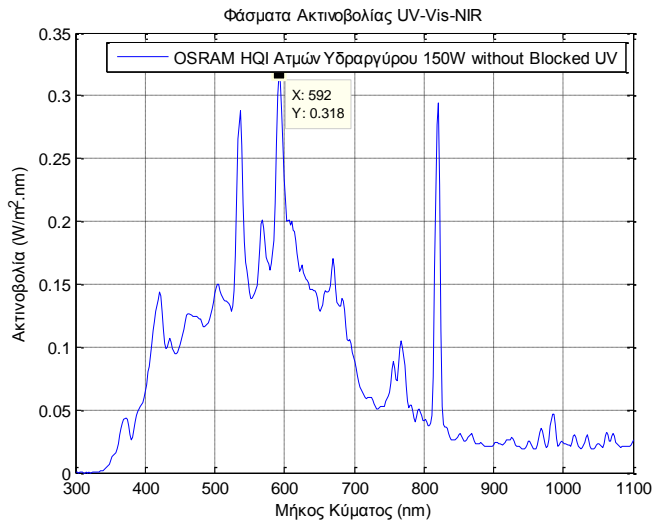
```
% "FILE: UV2"
% "LIMS: 300-1100NM"
% "INT: 2NM"
% "DATE:06/15 13:25"
% "MIN: 300NM -1.928E-04"
% "MAX: 366NM 1.266E-01"
```

Διάγραμμα 8. OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W with Blocked UV



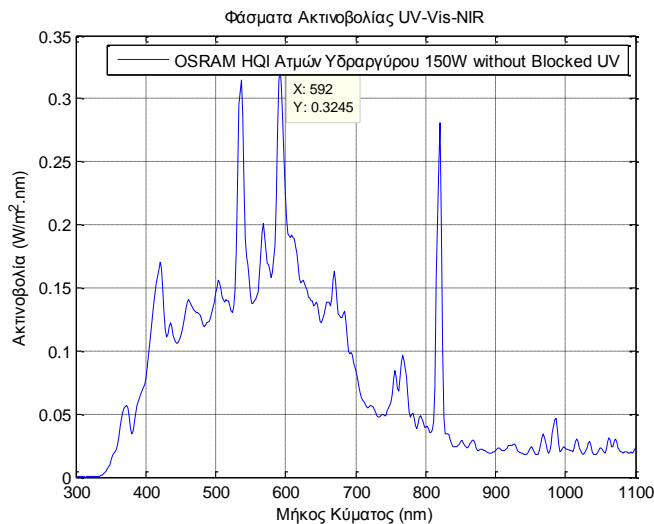
```
% "FILE: UV3"
% "LIMS: 300-1100NM"
% "INT: 2NM"
% "DATE:06/15 13:35"
% "MIN: 944NM 8.217E-03"
% "MAX: 536NM 4.426E-01"
```

Διάγραμμα 9. OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W without Blocked UV



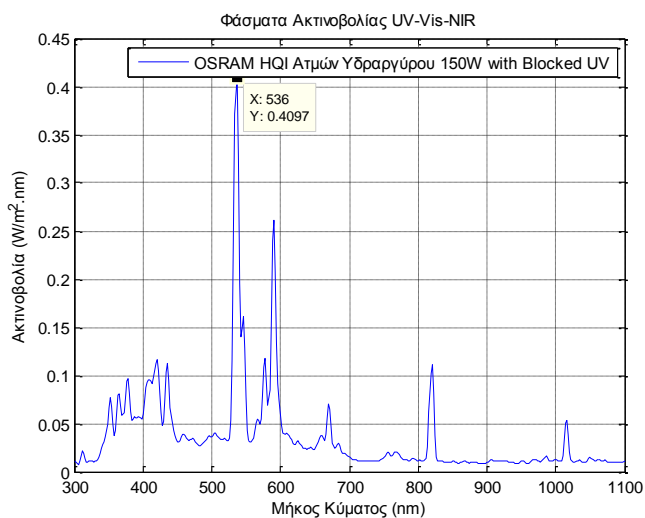
```
"FILE: UV4"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE:06/15 13:43"
"MIN: 304NM 0.000E+00"
"MAX: 592NM 3.180E-01"
```

Διάγραμμα 10. OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W without Blocked UV



```
"FILE: UV5"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE:06/15 13:48"
"MIN: 300NM 0.000E+00"
"MAX: 592NM 3.245E-01"
```

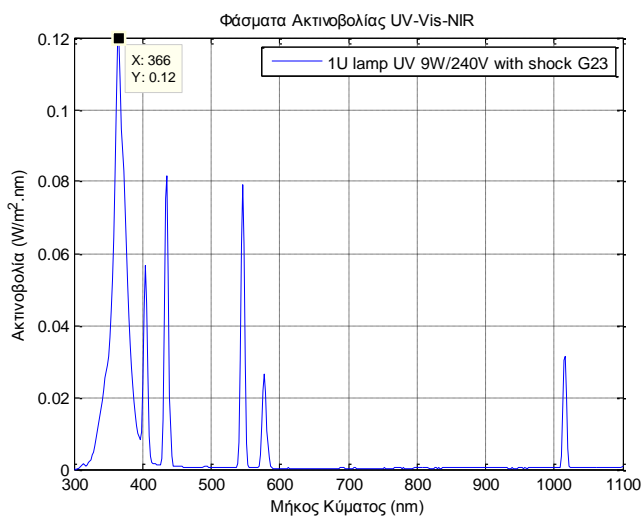
Διάγραμμα 11. OSRAM HQI Ατμών Υδραργύρου 150W with Blocked UV



```
"FILE: UV6"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE:06/15 13:54"
"MIN: 306NM 7.666E-03"
"MAX: 536NM 4.097E-01"
```

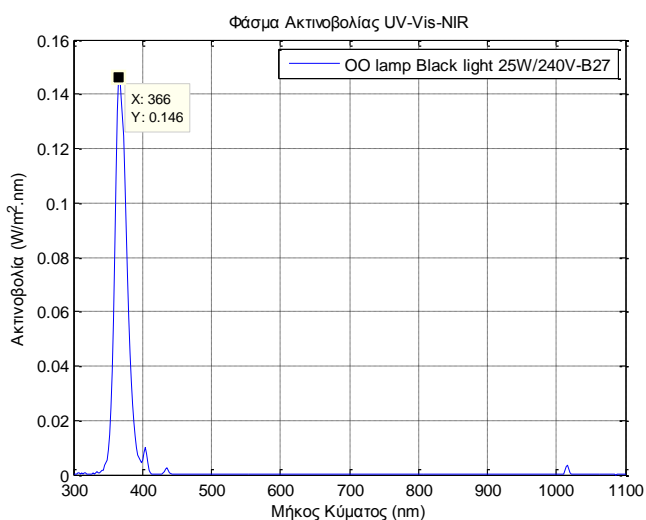


**Διάγραμμα 12. 1U lamp UV 9W/240V with shock G23**



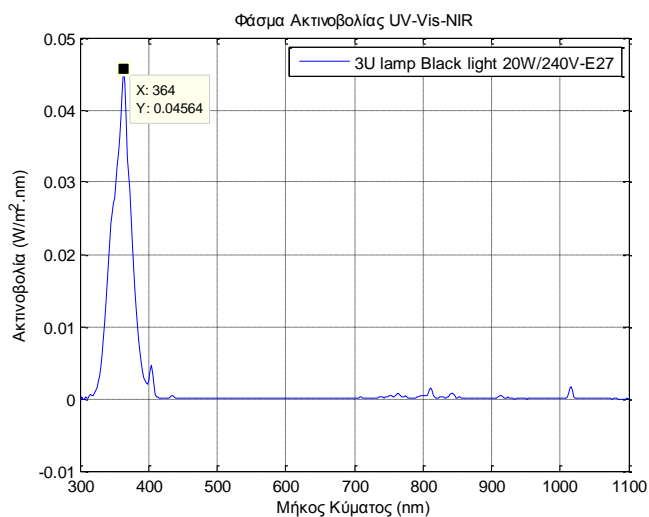
```
"FILE: T1"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE: 07/07 13:19"
"MIN: 302NM 0.000E+00"
"MAX: 366NM 1.200E-01"
```

**Διάγραμμα 13. OO lamp Black light 25W/240V-B27**



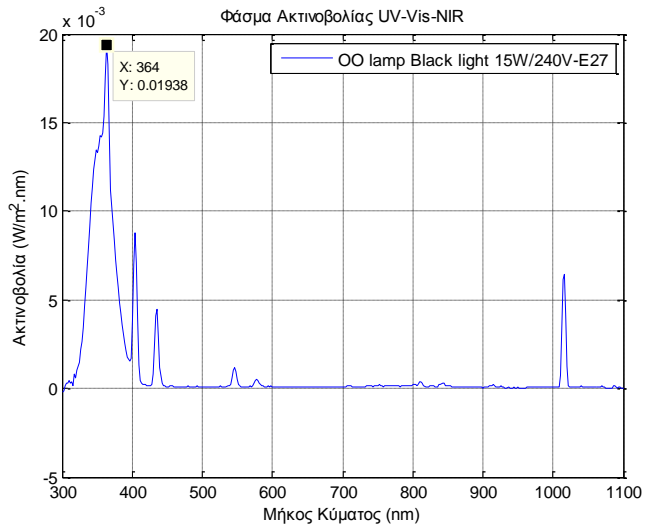
```
"FILE: T2"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE: 07/07 13:24"
"MIN: 1086NM 0.000E+00"
"MAX: 368NM 1.467E-01"
```

**Διάγραμμα 14. 3U lamp Black light 20W/240V-E27**



```
"FILE: T3"
"LIMS: 300-1100NM"
"INT: 2NM"
"DATE: 07/07 13:26"
"MIN: 300NM -1.928E-04"
"MAX: 364NM 4.564E-02"
```

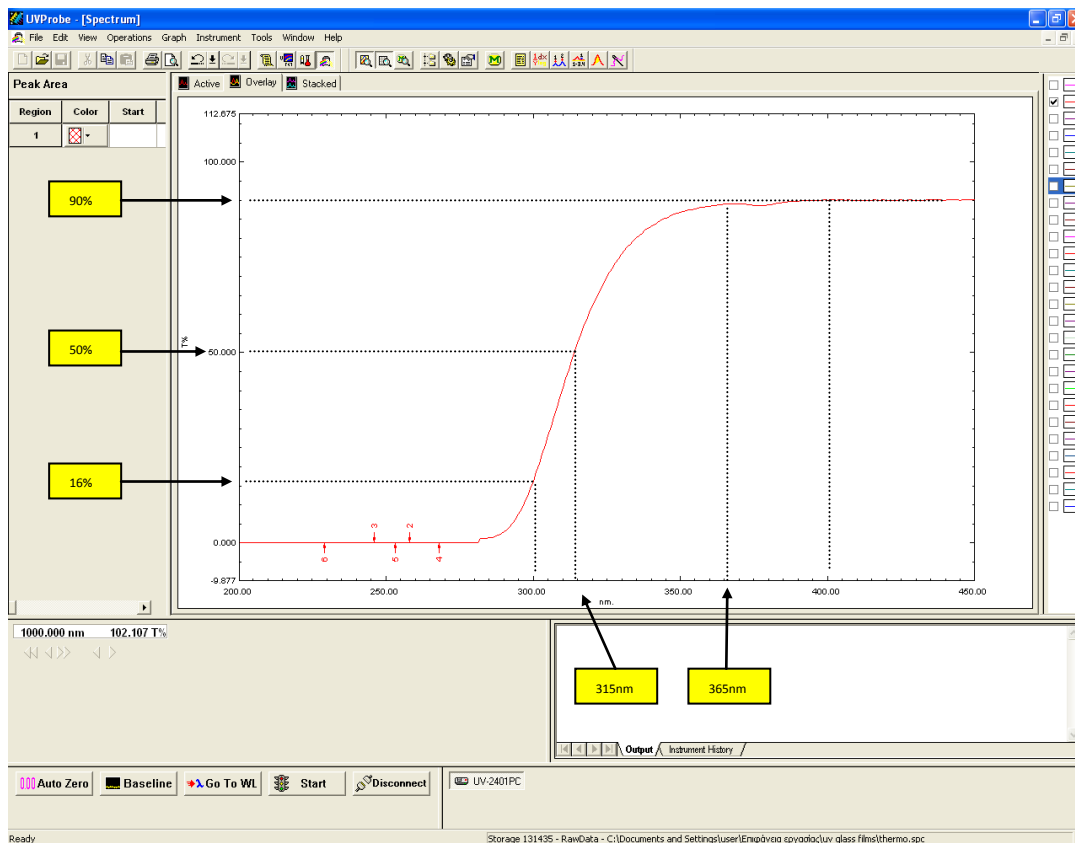
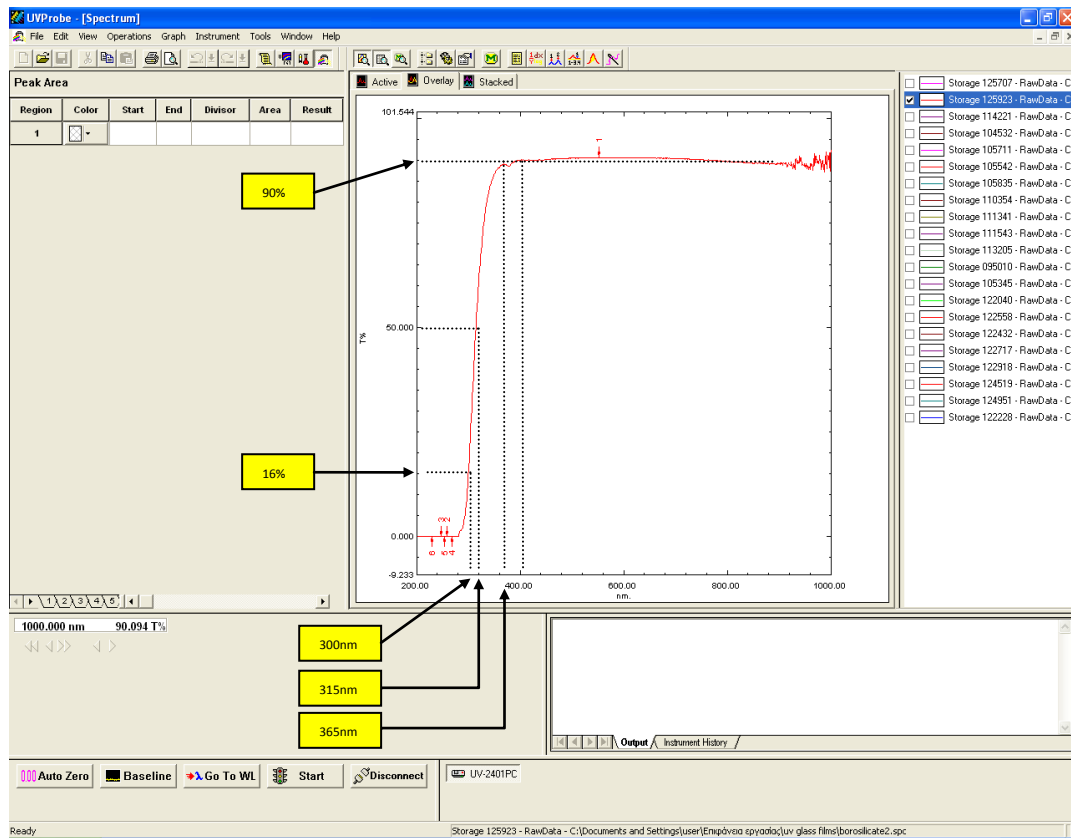
### Διάγραμμα 15. OO lamp Black light 15W/240V-E27



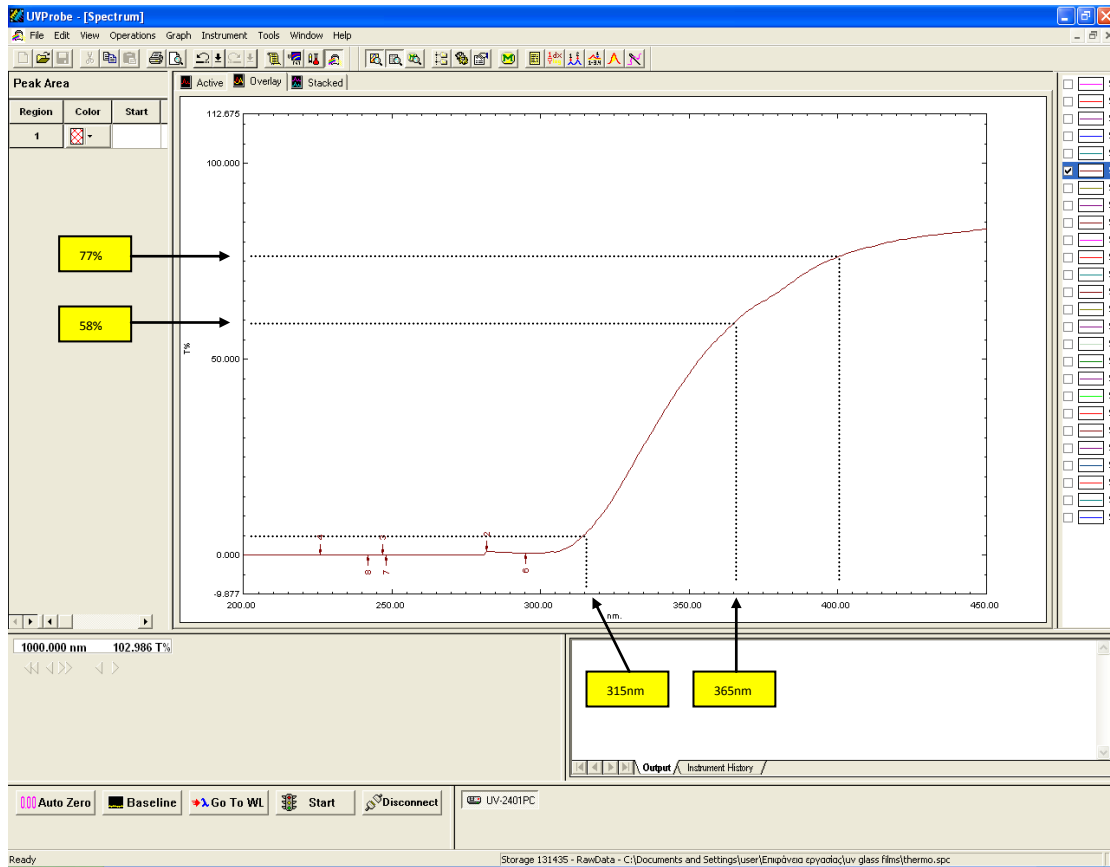
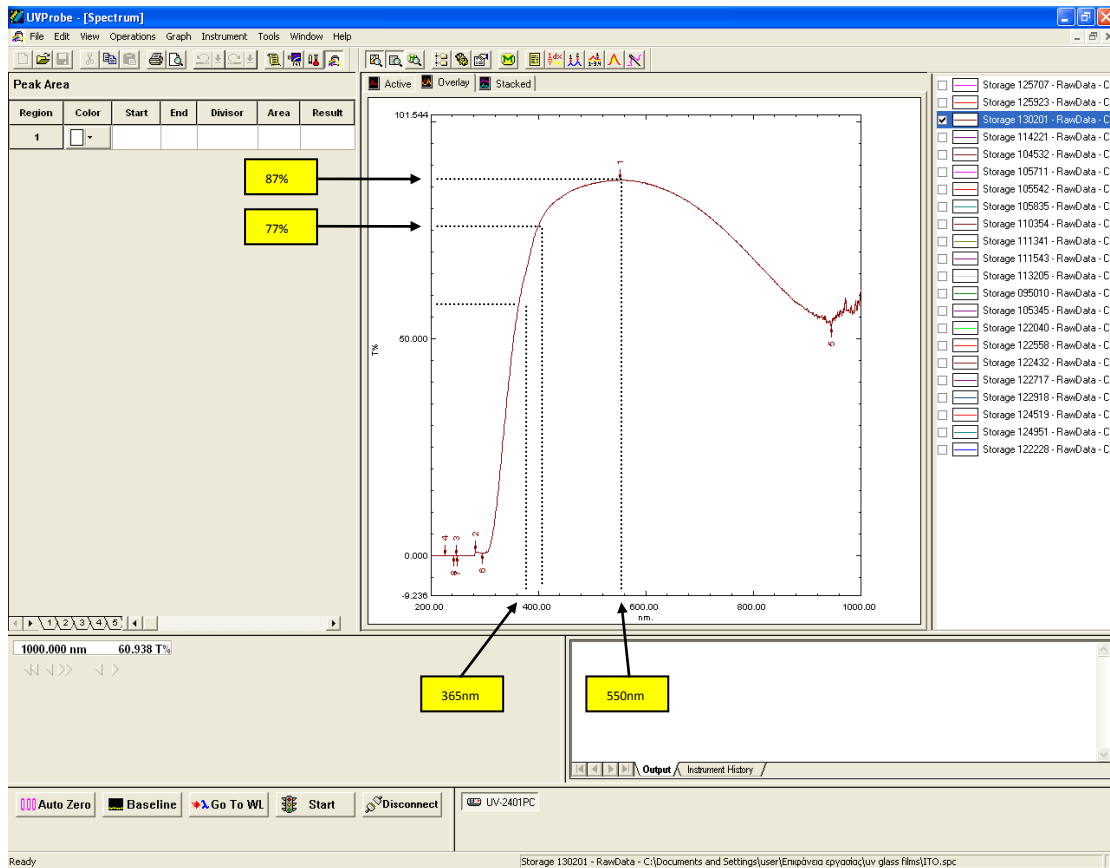
"FILE: T4"  
"LIMS: 300-1100NM"  
"INT: 2NM"  
"DATE: 07/07 13:32"  
"MIN: 300NM -1.928E-04"  
"MAX: 364NM 1.938E-02"

## Παράρτημα II (Μελέτη - Διαγράμματα Γυαλιών UV)

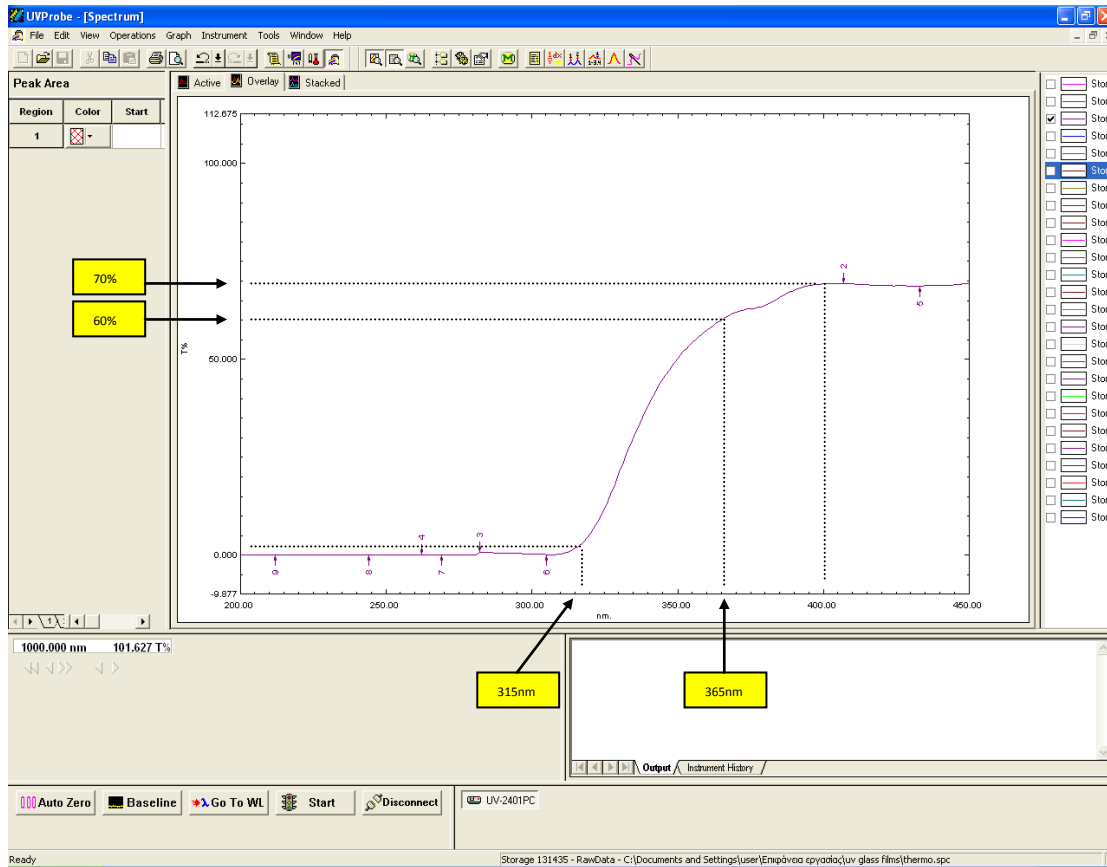
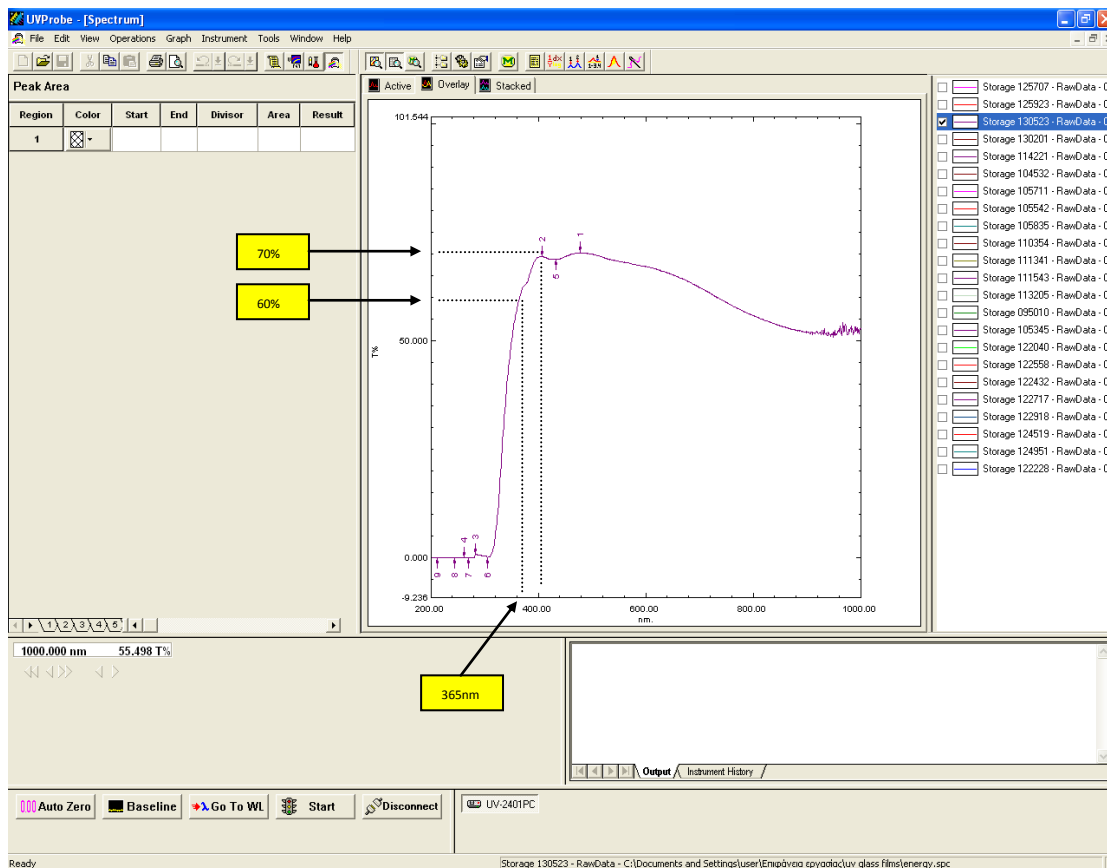
### Διάγραμμα 1. Borosilicate glass (4mm)



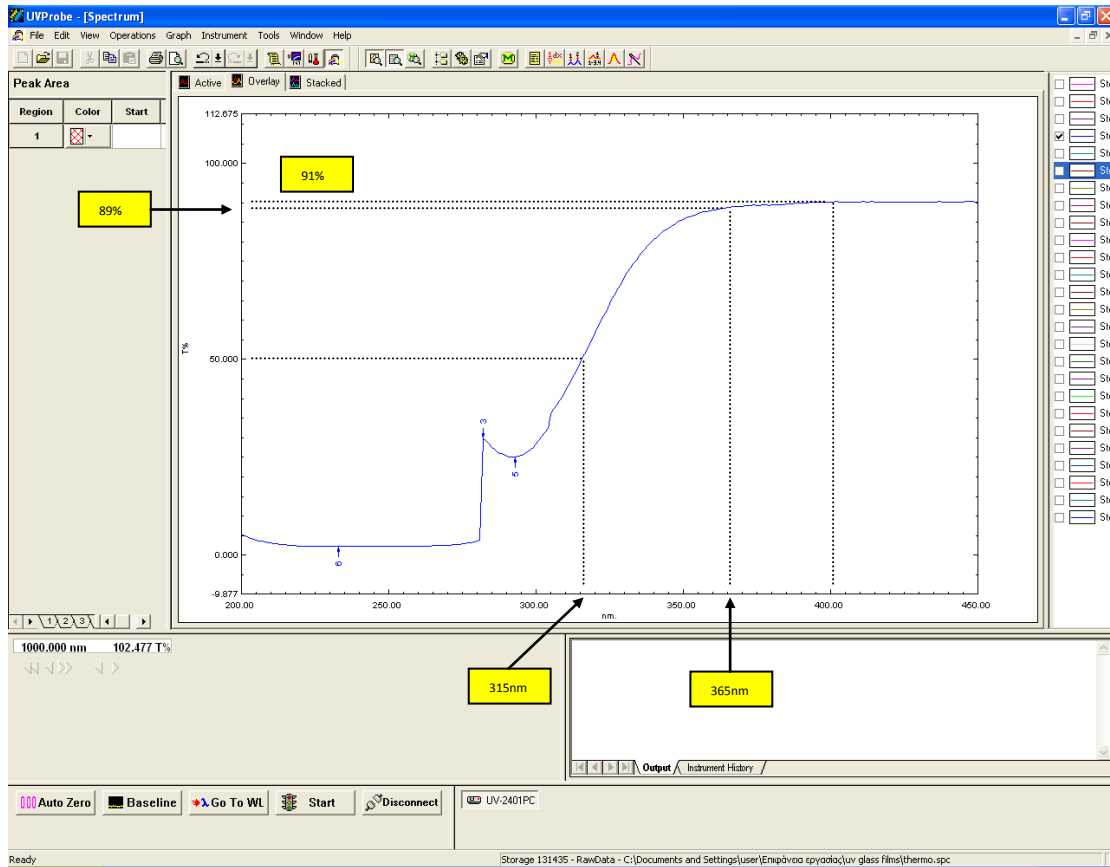
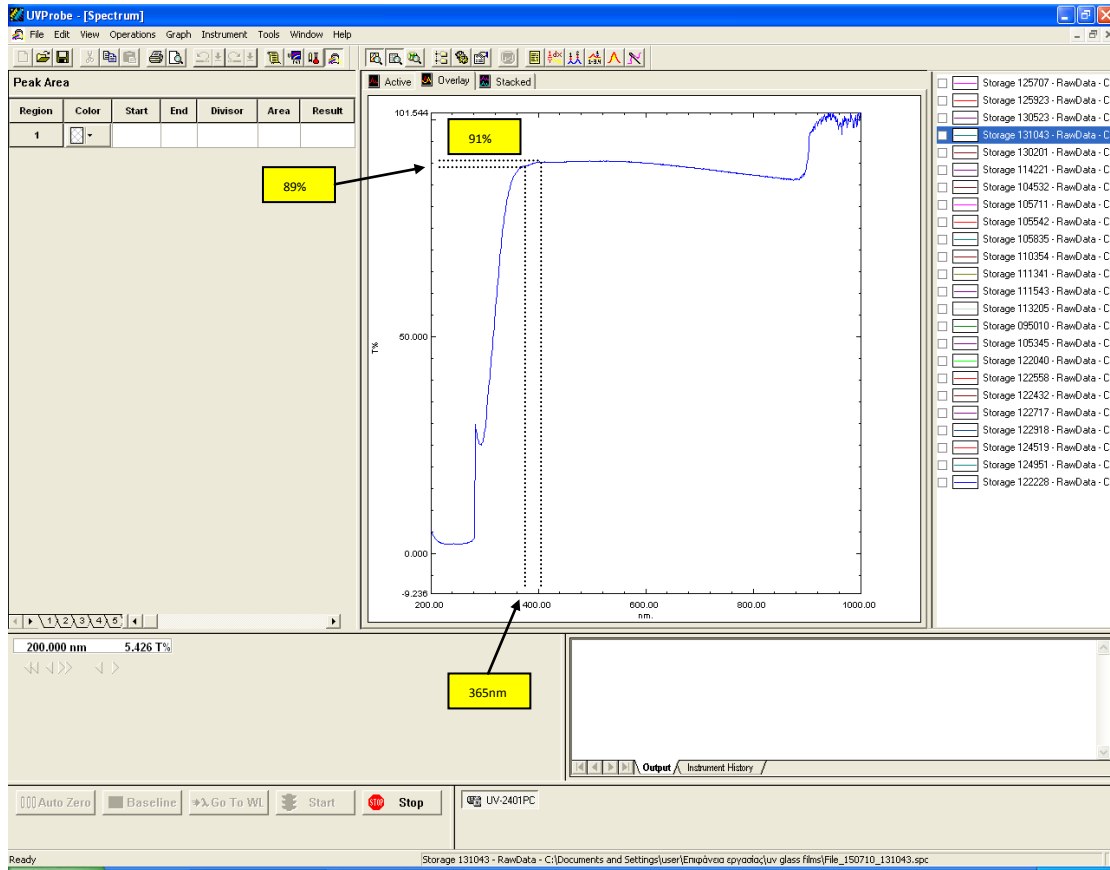
## Διάγραμμα 2. ITO glass (4mm)



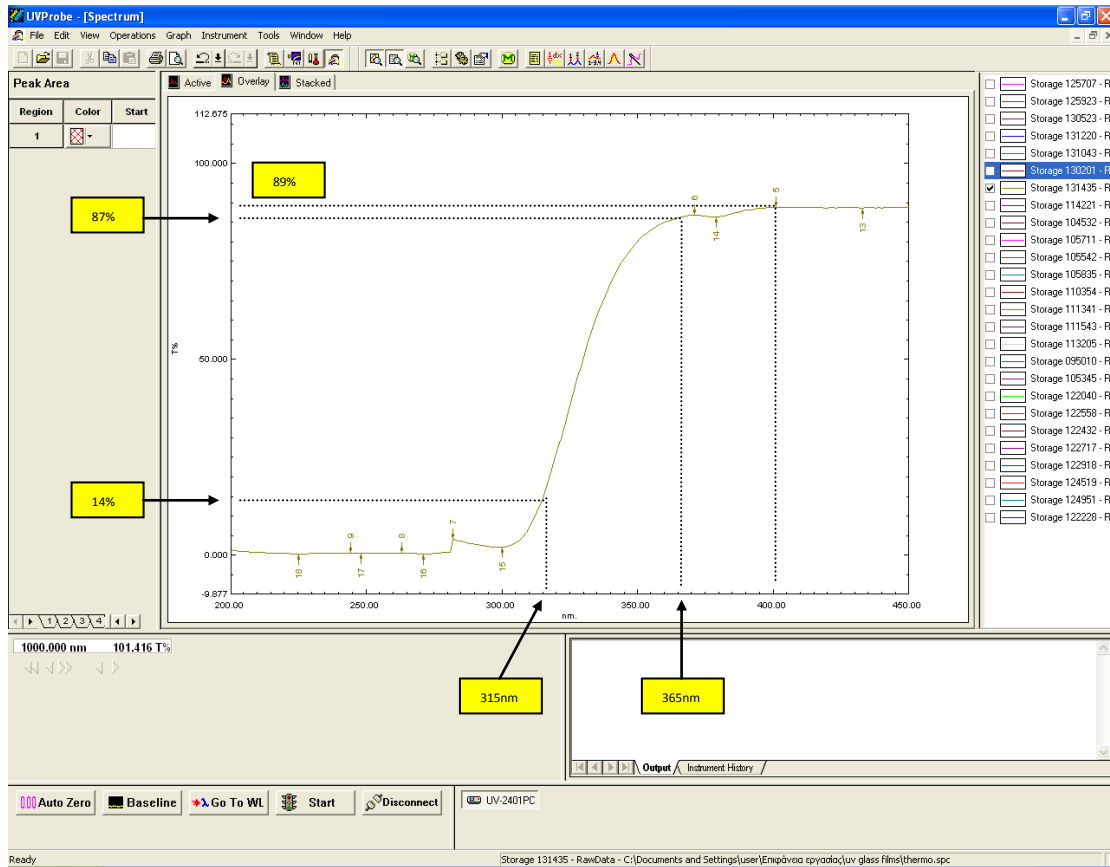
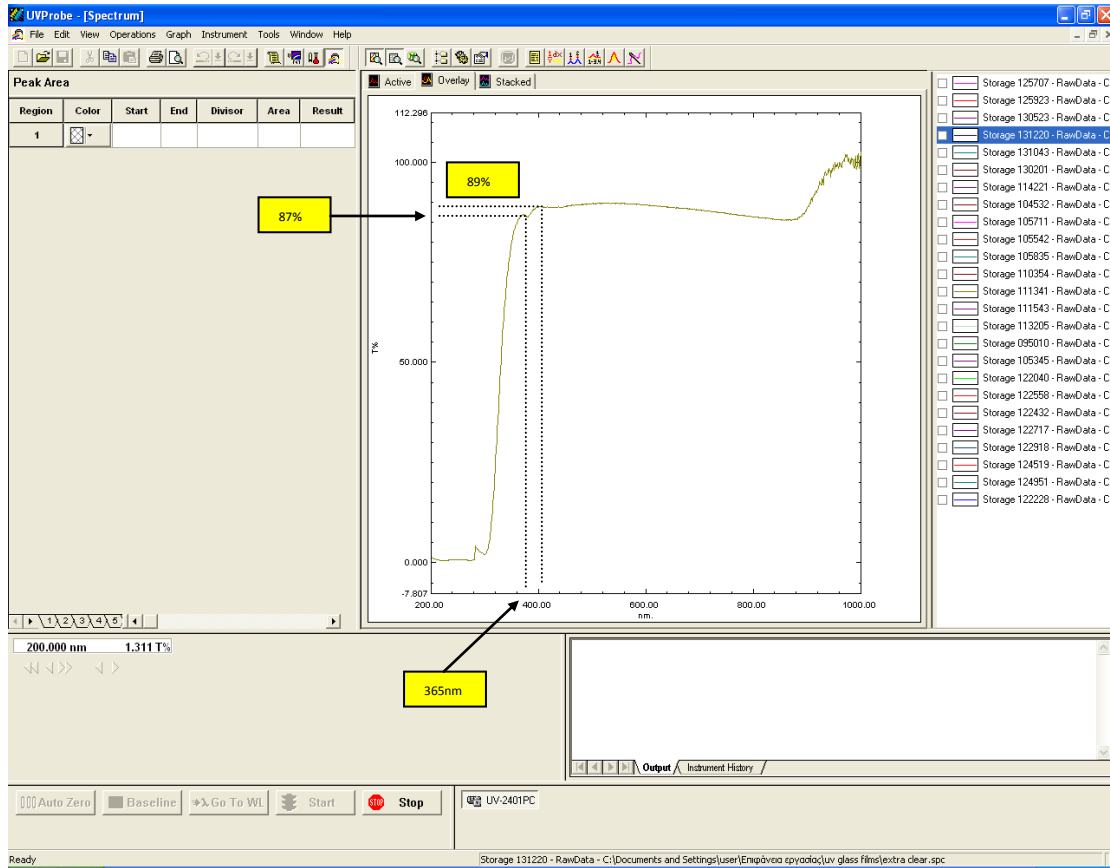
### Διάγραμμα 3. Energy glass (4mm)



### Διάγραμμα 4. Extra clear glass (5mm)

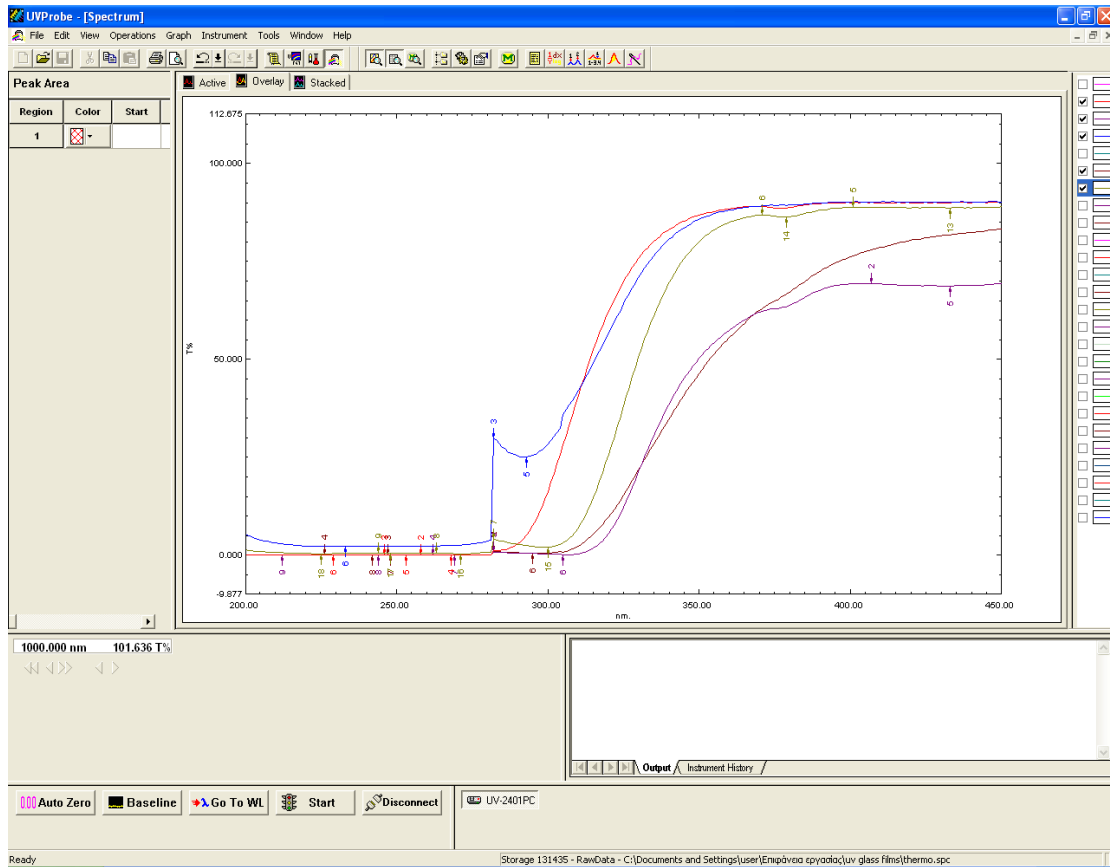
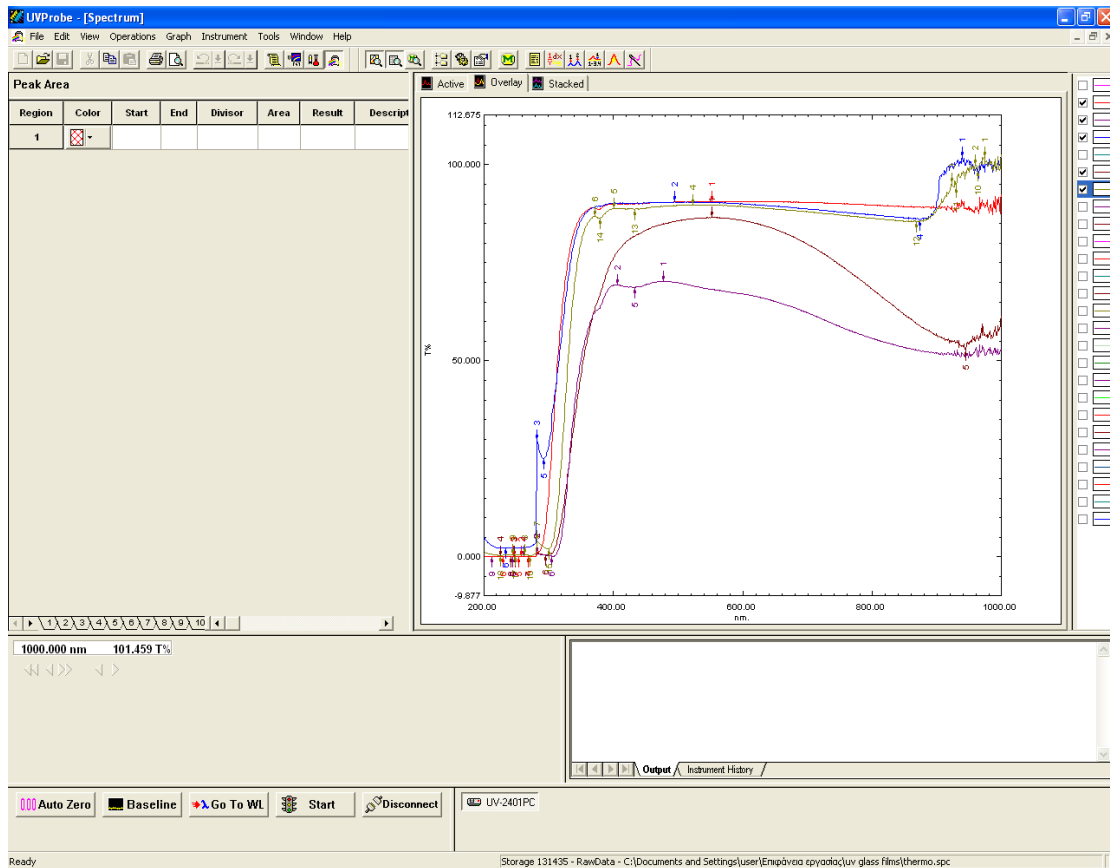


## Διάγραμμα 5. Thermo glass (3 mm)





## Διάγραμμα 6. All together glass



### Παράρτημα III (Μελέτη - Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας)

Αναλυτικά τα διαγράμματα της κυκλικής Βολταμετρίας (καμπύλες Ηλεκτρικού ρεύματος I - Εφαρμοζόμενης τάσης U) της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας, του Βολταμετρικού συστήματος, σε συνθήκες σκότους και ακτινοβολίας UV, με χρήση διαφορετικών Ηλεκτρολυτών, φαίνονται παρακάτω, όπως αποδόθηκαν από την επεξεργασία στο Matlab, με τα σχετικά σχόλια αντίστοιχα για κάθε διάγραμμα, εντός πλαισίου:

```
% data info
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% 1-> Πε 3/9/2015

% dataA00:    A00_IV_H2SO4_dark_III           1/2inch2
% dataA01:    A01_IV_H2SO4_CH3OH_dark_III     1/2inch2
% dataA02:    A02_IV_H2SO4_CH3OH_lightUV_9W_III 1/2inch2
% dataA03:    A03_IV_H2SO4_CH3OH_blacklight_25W_III 1/2inch2

% dataB01:    B01_IV_H2SO4_CH3OH_dark_III_Au_problem 1/2inch2  <- ####

% dataC01:    C01_IV_CH3OH_dark_III_Au_0,25in 1/4inch2
% dataC02:    C02_IV_CH3OH_UV9W_III_Au_0,25in 1/4inch2

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% 2-> Πα 4/9/2015

% dataD01:    D01_IV_CH3OH_dark_III_TiO2 1/2inch2
% dataD02:    D02_IV_CH3OH_UV9W_III_TiO2 1/2inch2

% dataE01:    E01_IV_NaOH_dark_III_TiO2 1/2inch2
% dataE02:    E02_IV_NaOH_UV9W_III_TiO2 1/2inch2

% dataF01:    F01_IV_NaOH_CH3OH_dark_III_TiO2 1/2inch2
% dataF02:    F02_IV_NaOH_CH3OH_UV9W_III_TiO2 1/2inch2

% dataG01:    G01_IV_NaOH_CH3OH_dark_II_TiO2 1/2inch2 <---a ίδιο
% dataG02:    G02_IV_NaOH_CH3OH_UV9W_II_TiO2 1/2inch2 <---b ίδιο

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% 3-> Δε 4/9/2015

% dataH01:    H01_IV_NaOH_dark_III_Au 1/4inch2
% dataH02:    H02_IV_NaOH_UV9W_III_Au 1/4inch2

% dataI01:    I01_IV_NaOH_dark_II_Au 1/4inch2
% dataI02:    I02_IV_NaOH_UV9W_II_Au 1/4inch2

% dataJ01:    J01_IV_NaOH_CH3OH_dark_III_Au 1/4inch2
% dataJ02:    J02_IV_NaOH_CH3OH_UV9W_III_Au 1/4inch2

% dataK01:    K01_IV_NaOH_CH3OH_dark_II_Au 1/4inch2
% dataK02:    K02_IV_NaOH_CH3OH_UV9W_II_Au 1/4inch2

% dataL01:    L01_IV_NaOH_CH3OH_dark_II_TiO2 1/2inch2 <---a ίδιο
% dataL02:    L01_IV_NaOH_CH3OH_UV9W_II_TiO2 1/2inch2 <---b ίδιο

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% 4-> Τε 18/11/2015

% dataM01:    I-V_TiO2_TFKV009_pasta_III_dark 1/4inch2
% dataM02:    I-V_TiO2_TFKV009_pasta_III_UV_BL25W 1/4inch2

% dataN01:    I-V_TiO2_sol-gel_III_dark 1/4inch2
% dataN02:    I-V_TiO2_sol-gel_III_UV_BL25W 1/4inch2
```

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα και επεξεργασία στο Excel:

**Πίνακας: Συγκεντρωτικά στοιχεία Κυκλικής Βολταμετρίας των δειγμάτων ανά Ηλεκτρολύτη**

Πλήθος Ηλεκτροδίων Κυκλικής Βολταμετρίας	Φωτοάνοδος Φωτοκαταλύτης	Συνθήκες:		dark			Light - UV (10W/m <sup>2</sup> )		
		Ηλεκτρολύτης	Επιφάνεια (cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )
RefPoint-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,226	1,000	0,000002	0,000001	-	-	-
A-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,820	0,000002	0,000001	0,203	0,000004	0,000001
B-III	1/2 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,528	0,018370	0,005694	-	-	-
C-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,063	0,000738	0,000458	0,229	0,004159	0,002578
D-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,317	0,000571	0,000177	0,678	0,038860	0,012046
E-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH	3,226	1,024	0,000006	0,000002	0,420	0,000012	0,000004
F-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,775	0,000162	0,000050	0,627	0,000035	0,000011
G-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,918	0,000104	0,000032	0,914	0,000957	0,000297
H-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,129	0,049250	0,030533	0,150	0,083440	0,051730
I-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,621	0,020870	0,012939	0,667	0,039280	0,024352
J-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,139	0,055030	0,034117	0,259	0,136500	0,084625
K-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,253	0,070800	0,043893	0,186	0,046900	0,029076
L-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,235	0,028190	0,008738	0,047	0,000046	0,000014
M-III	1/4 in2: TFKV - TiO <sub>2</sub> pasta	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,348	0,000960	0,000595	0,878	0,042360	0,026262
N-III	1/4 in2: ITO - TiO <sub>2</sub> sol-gel	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,401	0,000020	0,000012	0,525	0,000466	0,000289

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς των βασικών παραμέτρων της Κυκλικής Βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν, για την Απόδοση του Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος (η%), την Απόδοση Μετατροπής Φωτονίων σε Ρεύμα (IPCE), και τον Παράγοντα Πλήρωσης (FF), των 2 φωτοκαταλυτικών δειγμάτων Α. ITO-TiO<sub>2</sub> και Β. ITO-TiO<sub>2</sub>-Au, σε συνδυασμό με τους Ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν και σε συνθήκες ακτινοβολίας UV:

**Πίνακας: Υπολογισμοί Βασικών Παραμέτρων & Αποδόσεων από την Διαδικασία της Κυκλικής Βολταμετρίας**

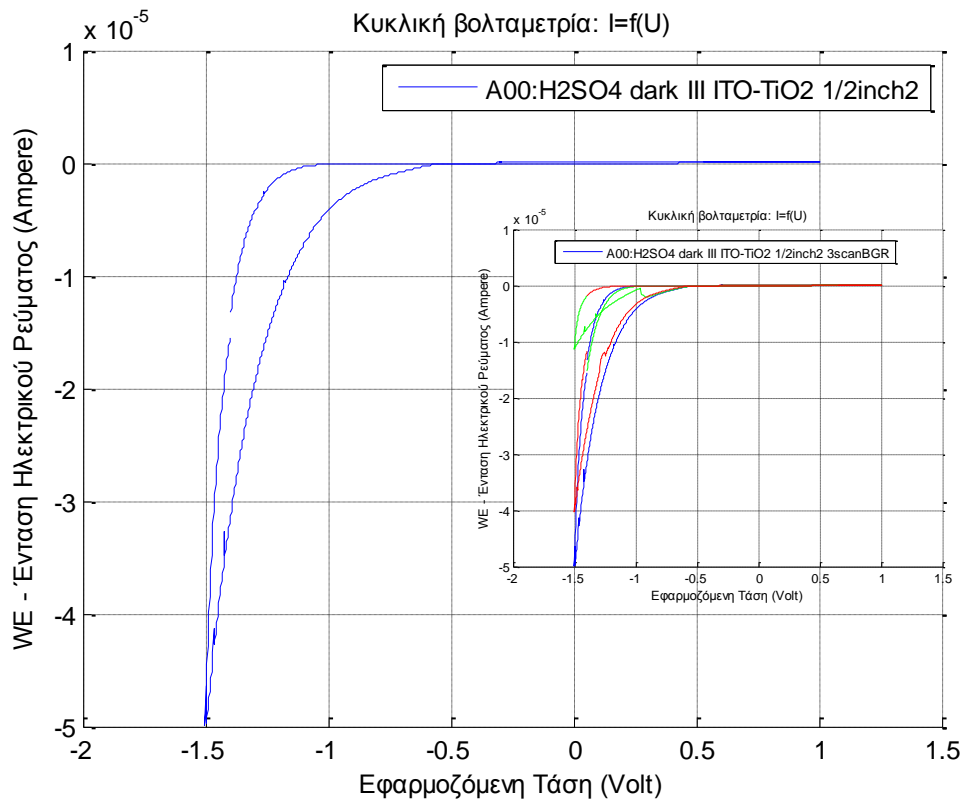
ΠΗΚΒ	Φωτοκαταλύτης	Ηλεκτρολύτης	Επιφάνεια (cm <sup>2</sup> )	Uoc(V)	Isc(mA)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Umax (V)	I <sub>max</sub> (mA)	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	n%	FF	IPCE%
RP-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,226	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,203	0,000004	0,000001	0,1207	0,000002	0,000001	0,000000	0,000	0,321	0,000
B-III	1/2 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & CH <sub>3</sub> OH	3,226	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,229	0,004159	0,002578	0,1134	0,002071	0,001284	0,000146	0,015	0,247	0,876
D-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,678	0,038860	0,012046	0,3575	0,020380	0,006317	0,002258	0,226	0,277	4,092
E-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH	3,226	0,420	0,000012	0,000004	0,2232	0,000006	0,000002	0,000000	0,000	0,273	0,001
F-III	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,627	0,000035	0,000011	0,3404	0,000018	0,000006	0,000002	0,000	0,281	0,004
G-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,914	0,000957	0,000297	0,4356	0,000452	0,000140	0,000061	0,006	0,225	0,101
H-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,150	0,083440	0,051730	0,0914	0,050320	0,031197	0,002851	0,285	0,367	17,574
I-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH	1,613	0,667	0,039280	0,024352	0,1793	0,010670	0,006615	0,001186	0,119	0,073	8,273
J-III	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,259	0,136500	0,084625	0,1378	0,061310	0,038010	0,005238	0,524	0,239	28,749
K-II	1/4 in2: ITO - Au - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,186	0,046900	0,029076	0,0795	0,021520	0,013342	0,001061	0,106	0,196	9,878
L-II	1/2 in2: ITO - TiO <sub>2</sub>	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	3,226	0,047	0,000046	0,000014	0,0234	0,000023	0,000007	0,000000	0,000	0,251	0,005
M-III	1/4 in2: TFKV - TiO <sub>2</sub> pasta	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,878	0,042360	0,026262	0,3249	0,015530	0,009628	0,003128	0,313	0,136	8,922
N-III	1/4 in2: ITO - TiO <sub>2</sub> sol-gel	NaOH & CH <sub>3</sub> OH	1,613	0,525	0,000466	0,000289	0,2266	0,000196	0,000122	0,000028	0,003	0,182	0,098

$$n\% = \frac{(I \times U)_{\max}}{P_{in}} \times 100\%$$

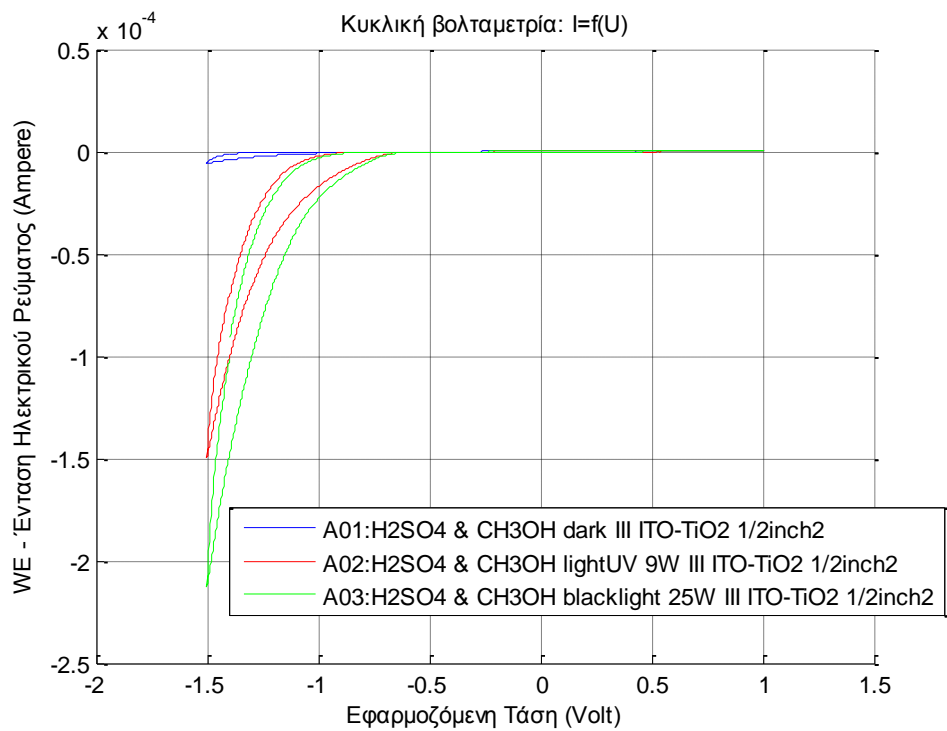
$$IPCE\% = \frac{1240 \times J_{sc}(mA/cm^2)}{\lambda(nm) \times P(mW/cm^2)} \times 100\%$$

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους, Definition Reference Point, για το (A-III):

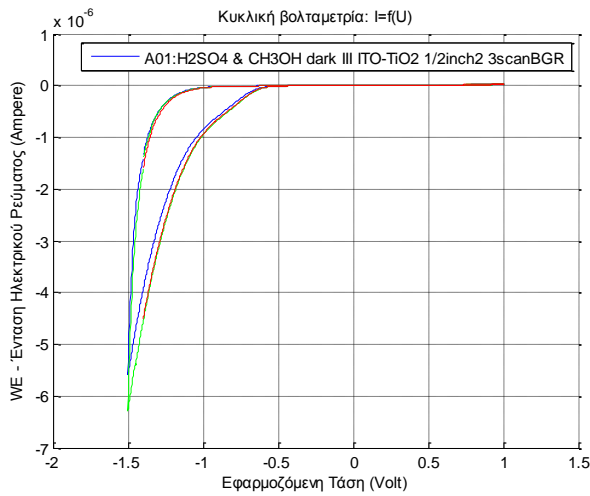


➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (A-III):

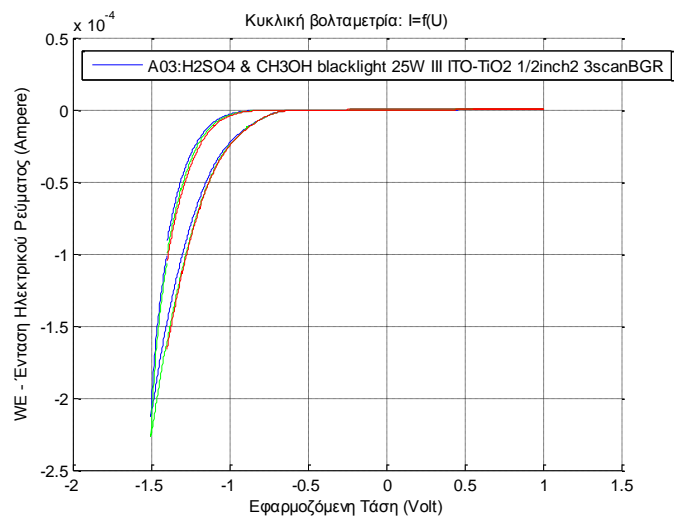
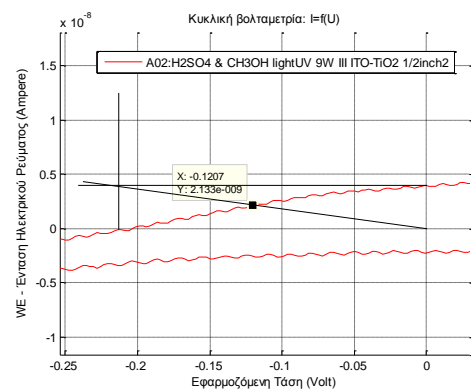
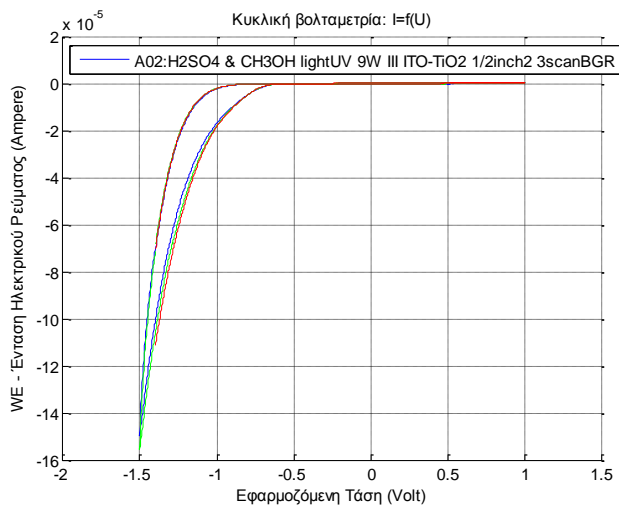


Για κάθε μία από τις 3 περιπτώσεις (A-III),

φαίνονται τα 3 scan (BGR - BlueGreenRed) της Κυκλικής Βολταμετρίας:



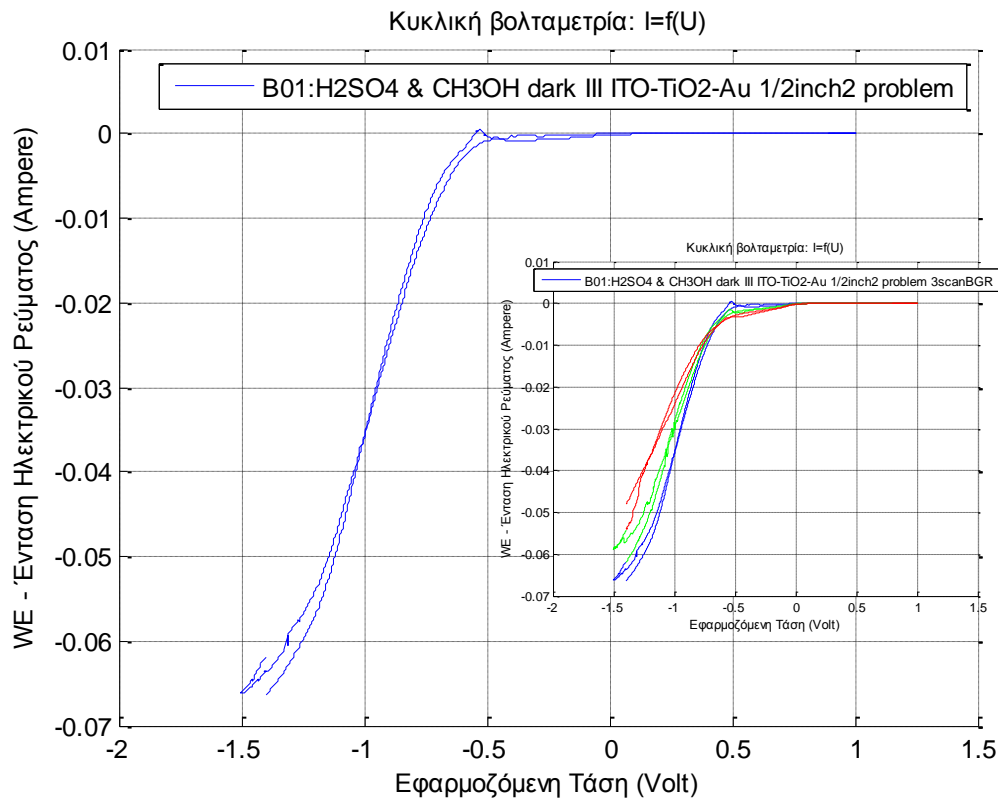
Επίσης, εύρεση του  $U_c = 0,203V$ ,  $I_{sc} = 0,000004mA$ ,  $U_{max} = 0.1207V$  και  $I_{max} = 0,000002mA$ :



➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (B-III):

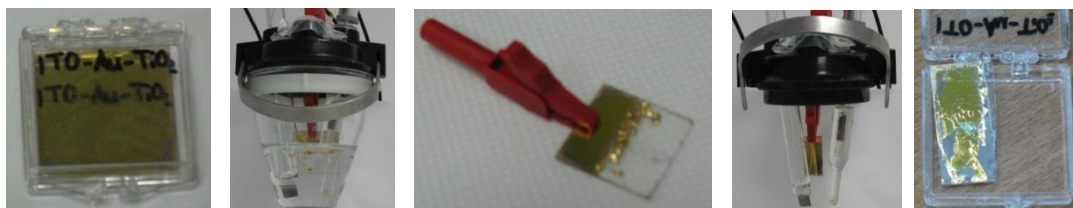
Προέκυψε πρόβλημα (αποκόλληση της εναπόθεσης Au), κατά την εφαρμογή της διαδικασίας της κυκλικής βολταμετρίας, με αποτέλεσμα να διακοπή η συνέχεια του δείγματος στην ακτινοβολία UV.

Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη του  $H_2SO_4$  στον Ηλεκτρολύτη.

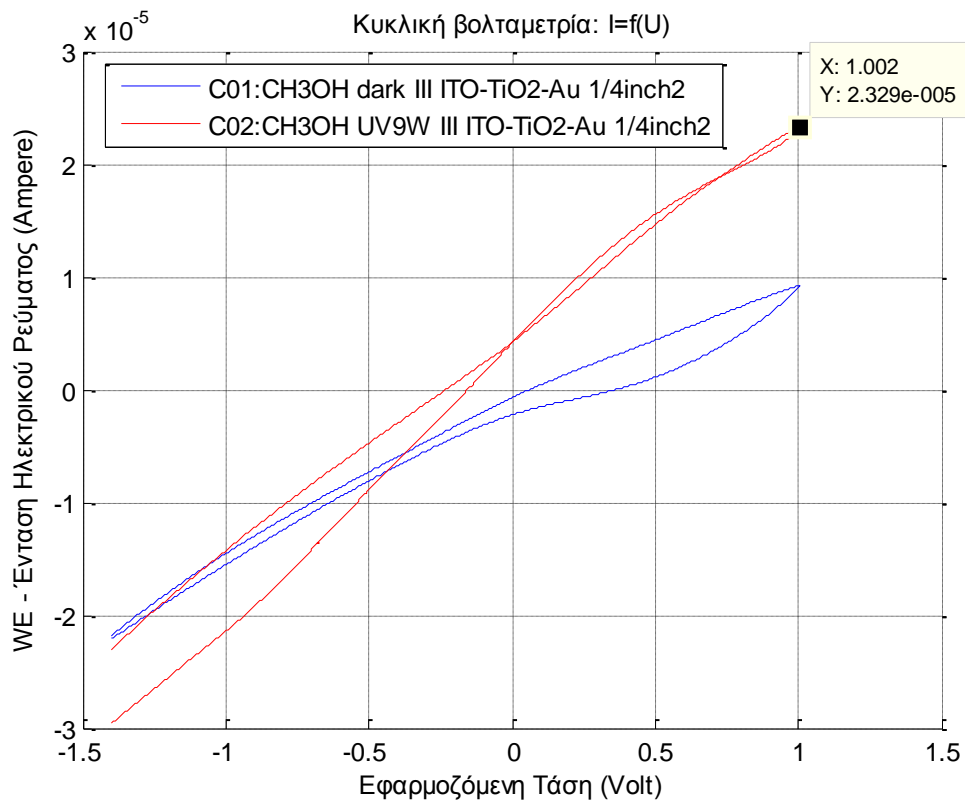


Στη συνέχεια αφαιρέθηκε το κατεστραμμένο κομμάτι του δείγματος (αυτό που ήταν μέσα στον Ηλεκτρολύτη) και αυτό που έμεινε έλαβε μέρος στην παρακάτω κυκλική βολταμετρία, αλλά αυτή τη φορά, χωρίς το  $H_2SO_4$ , που πιθανολογείται για την φθορά.

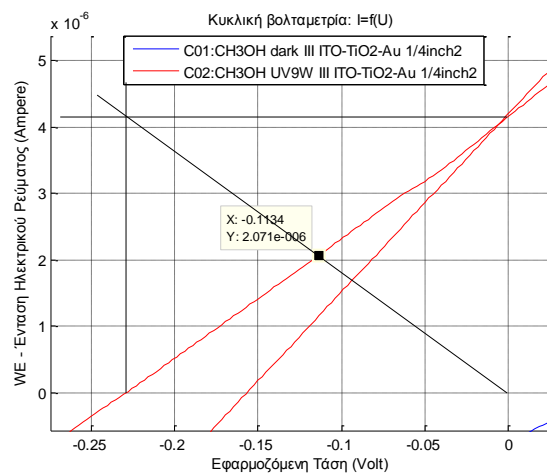
Ωστόσο, μετά το τέλος όλων των βολτομετρικών μετρήσεων, παρατηρείται και πάλι η αποκόλληση του Au από το δείγμα, κάτι που αποδεικνύει την μη καλή πρόσφυξη της εναπόθεσης του Au στην επιφάνεια του δείγματος. Παρακάτω φαίνονται σχετικές φωτογραφίες από την διαδοχική χρήση του δείγματος B-III (ITO-TiO<sub>2</sub>-Au).



➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (C-III):

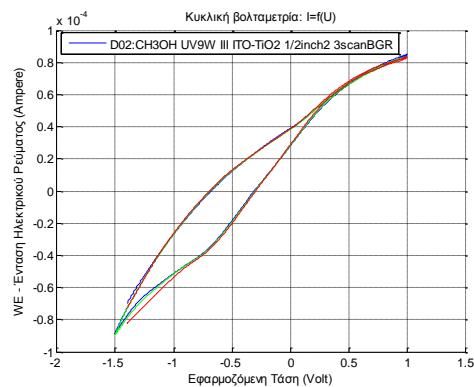
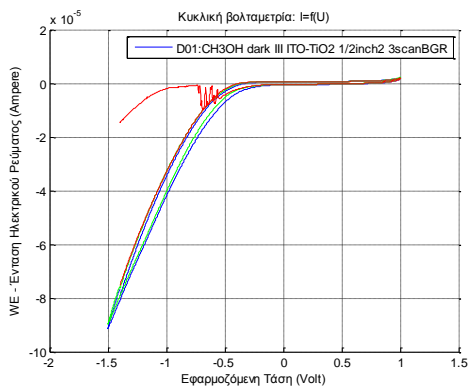
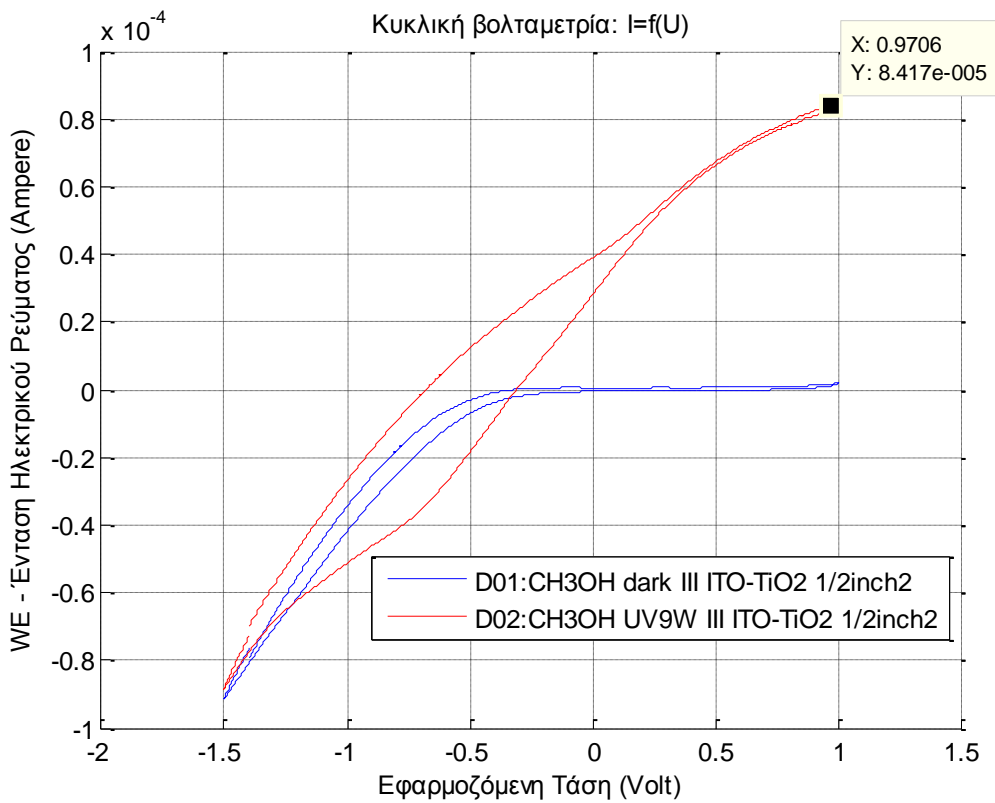


Εύρεση του  $U_c = 0,229V$ ,  $I_{sc} = 0,004159mA$ ,  $U_{max} = 0.1134V$  και  $I_{max} = 0,002071mA$ :

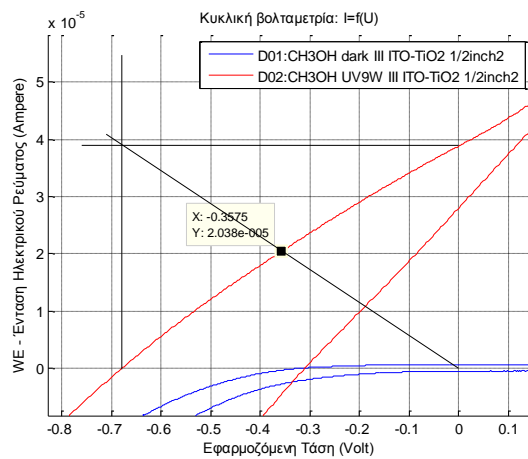




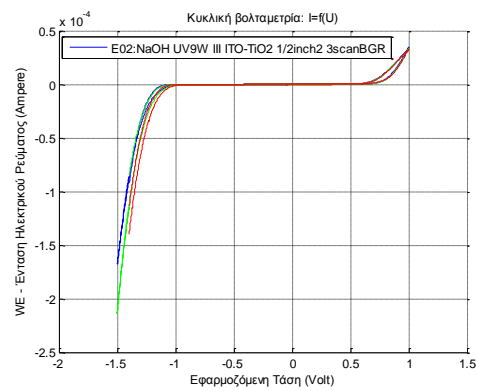
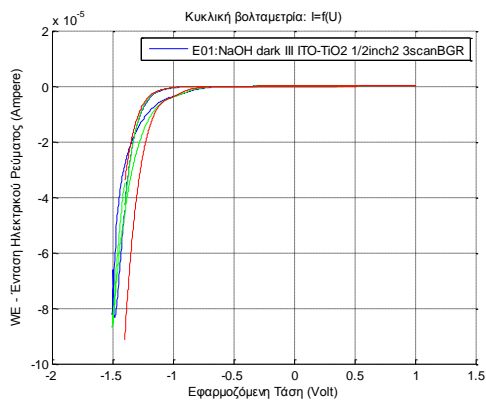
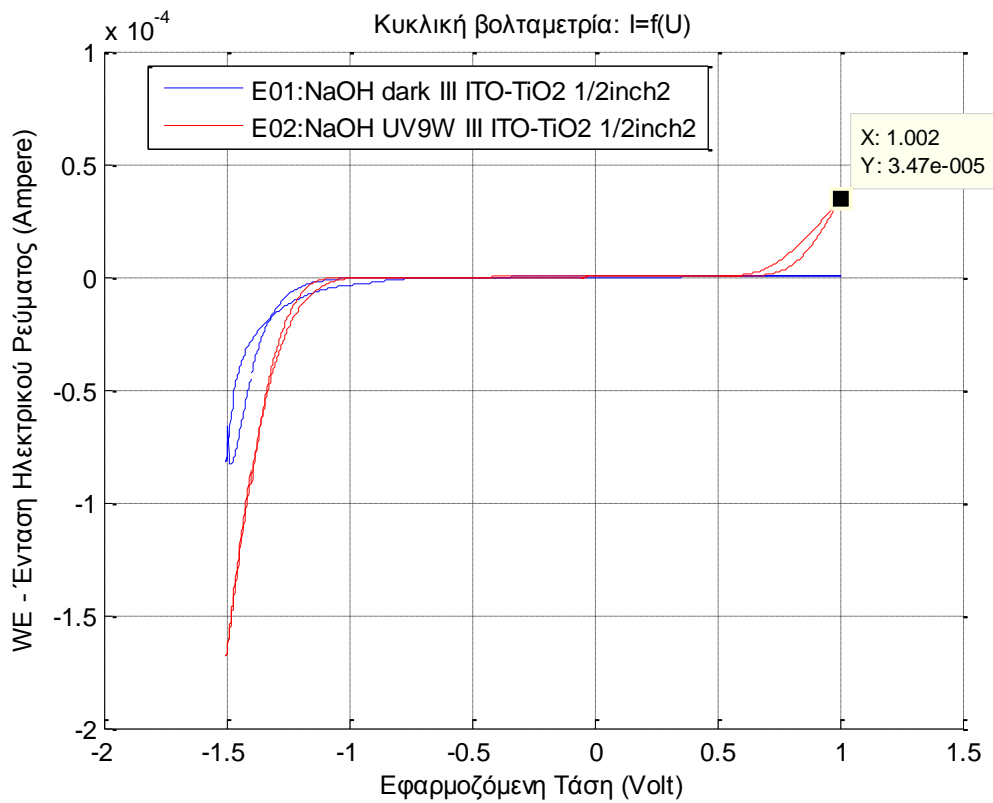
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (D-III):



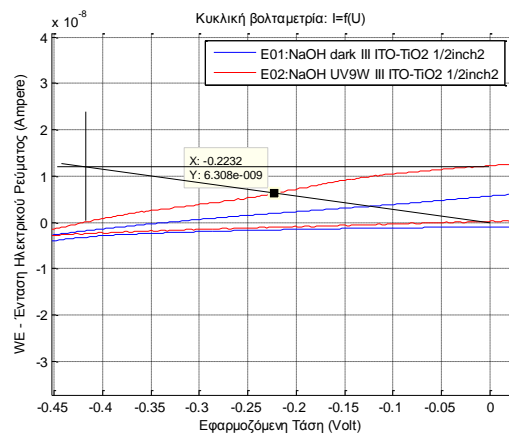
Εύρεση του  $U_c = 0,678V$ ,  $I_{sc} = 0,038860mA$ ,  $U_{max} = 0.3575V$  και  $I_{max} = 0,020380mA$ :



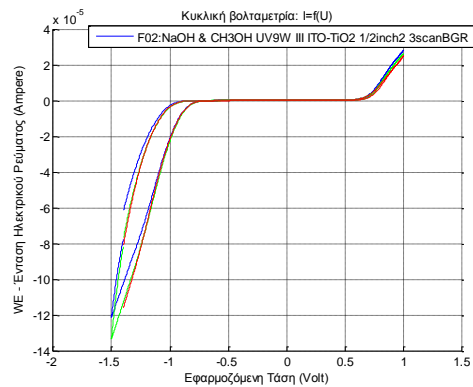
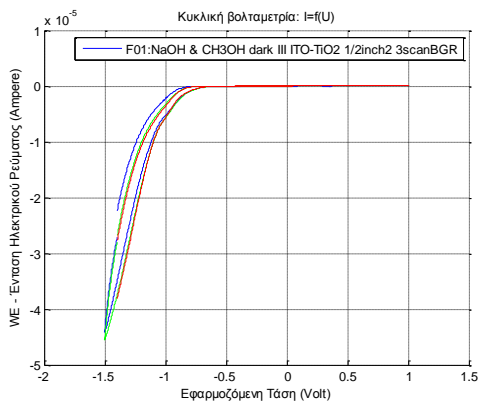
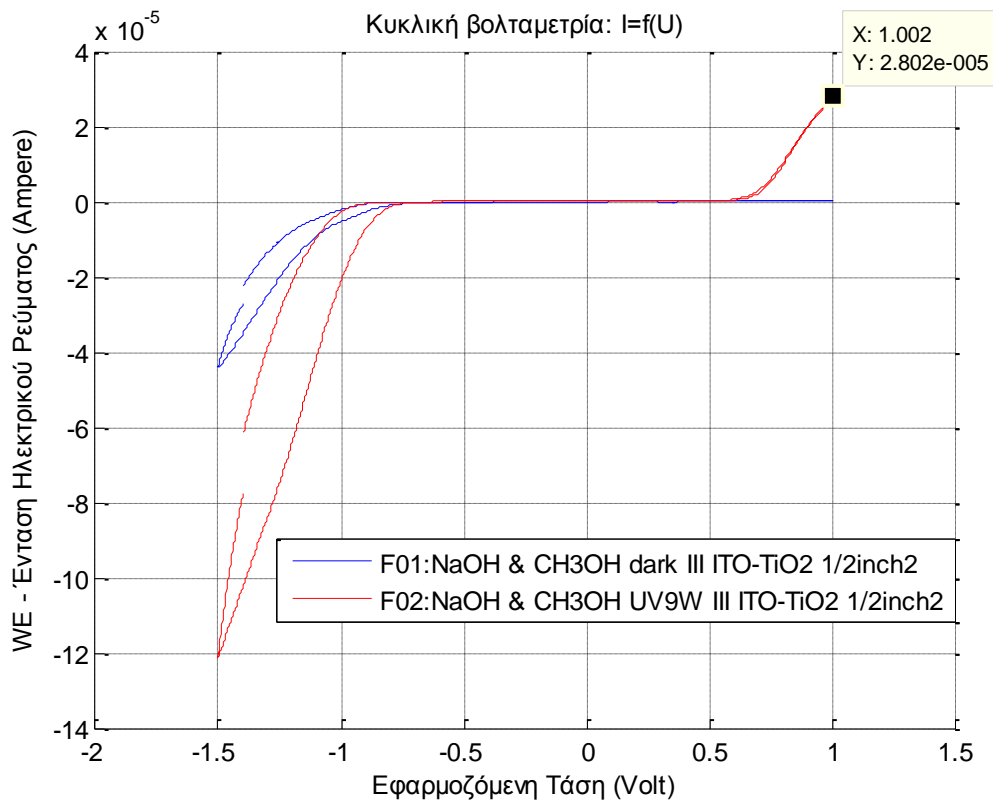
- Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (E-III):



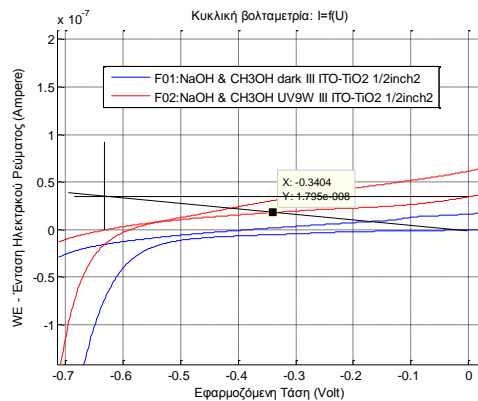
Εύρεση του  $U_c = 0,420V$ ,  $I_{sc} = 0,000012mA$ ,  $U_{max} = 0,2232V$  και  $I_{max} = 0,000006mA$ :



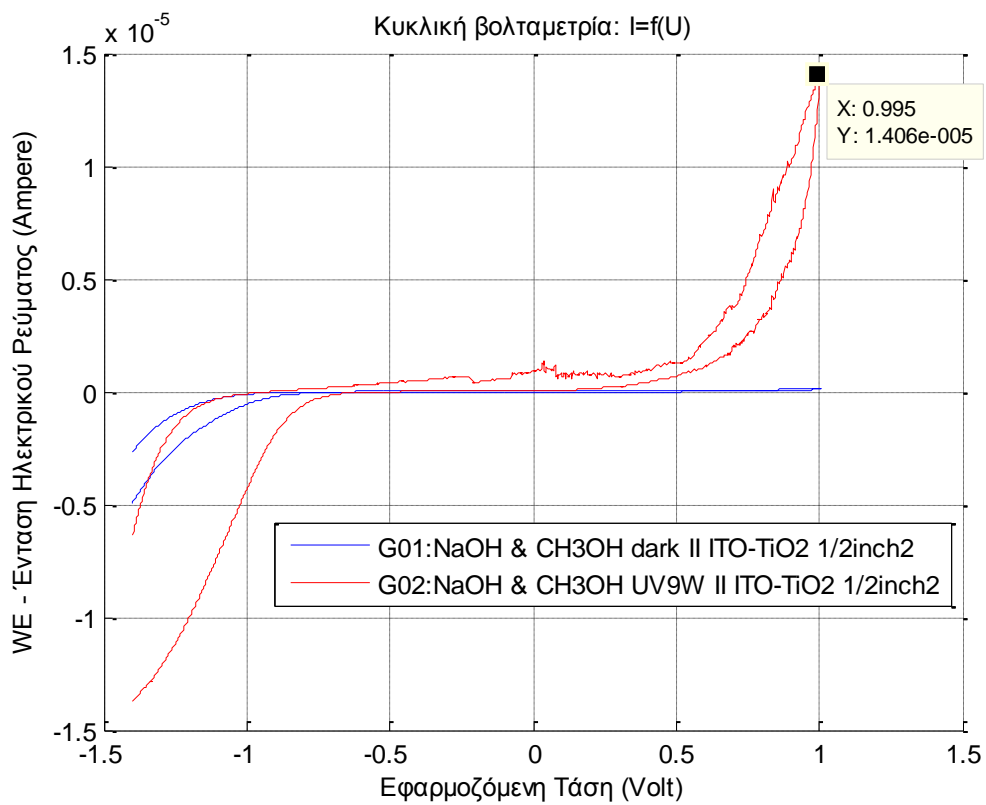
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (F-III):



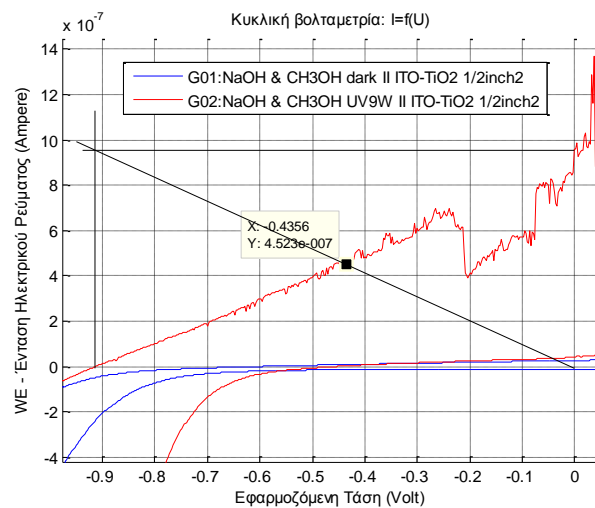
Εύρεση του  $U_c = 0,627V$ ,  $I_{sc} = 0,000035mA$ ,  $U_{max} = 0.3404V$  και  $I_{max} = 0,000018mA$ :



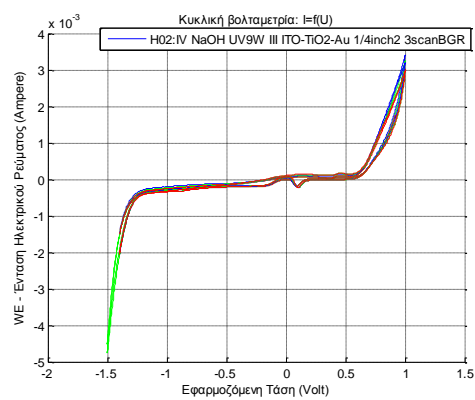
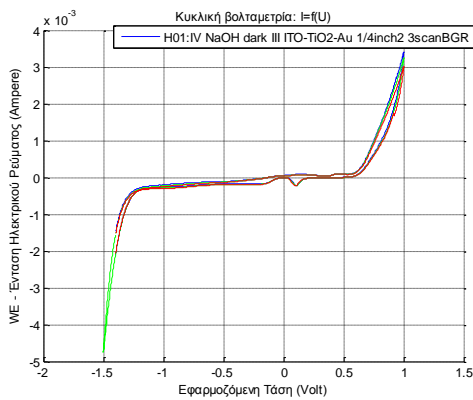
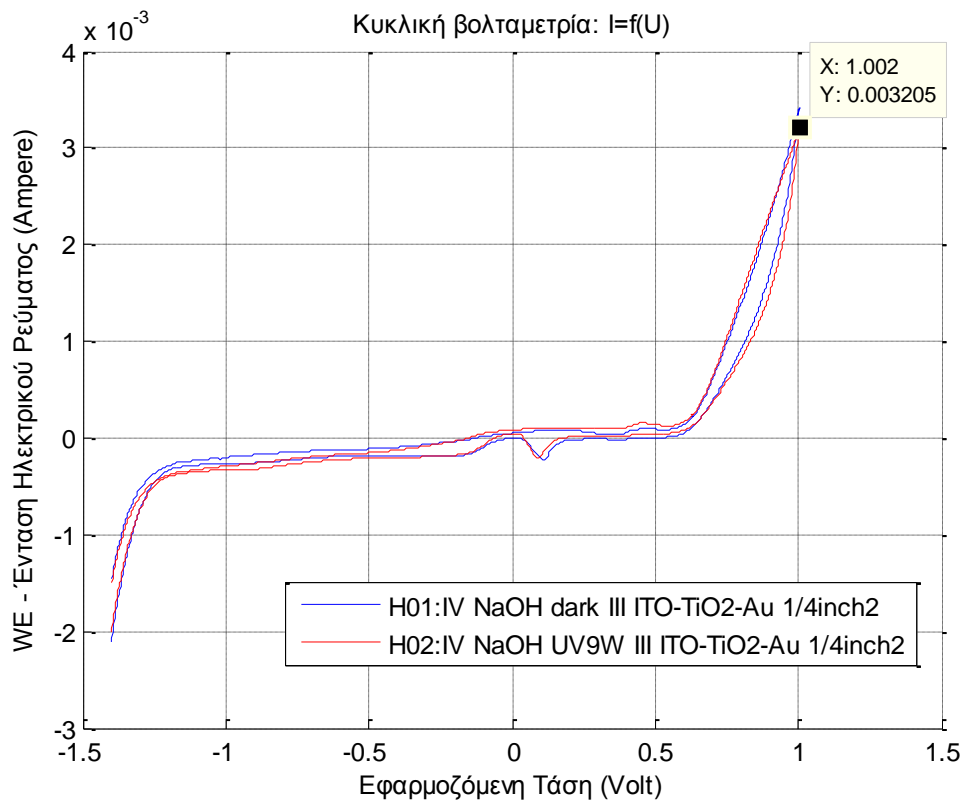
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (G-II):



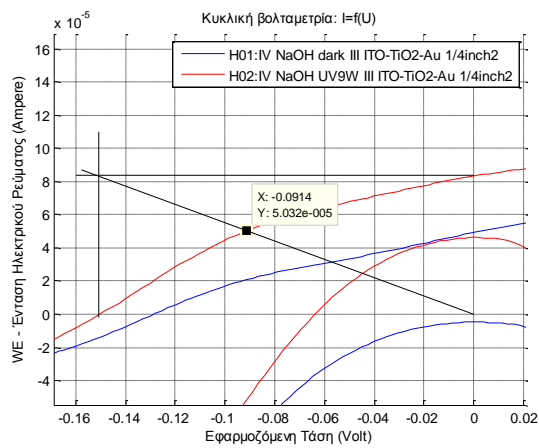
Εύρεση του  $U_c = 0,914V$ ,  $I_{sc} = 0,000957mA$ ,  $U_{max} = 0.4356V$  και  $I_{max} = 0,000452mA$ :



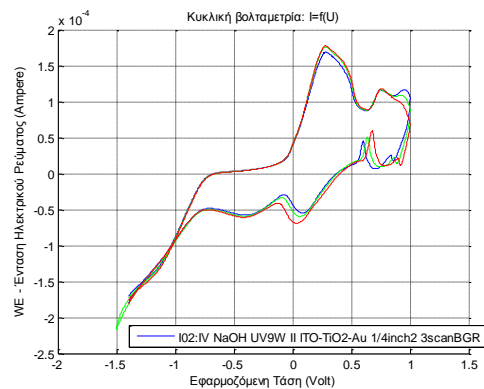
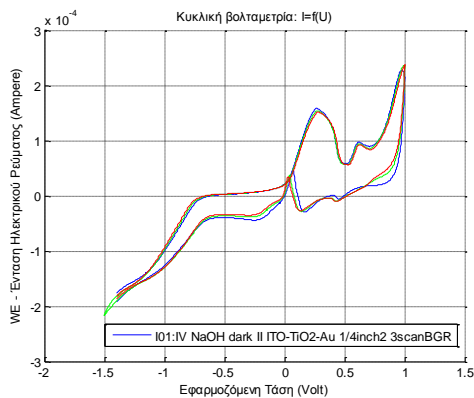
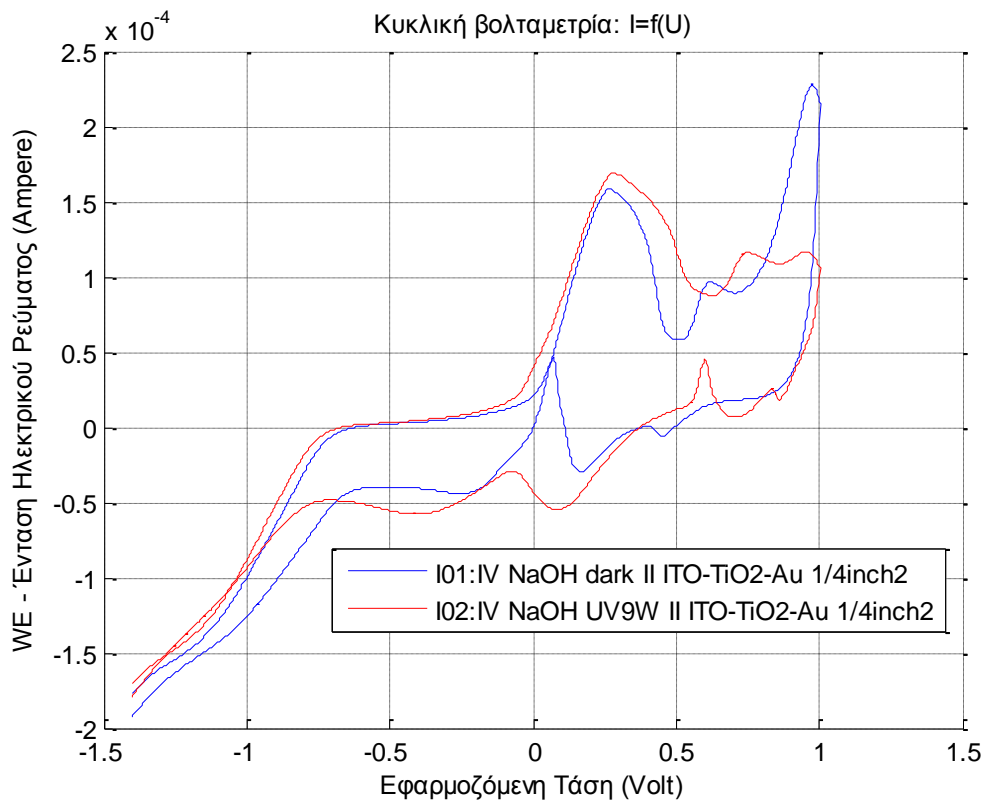
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (H-III):



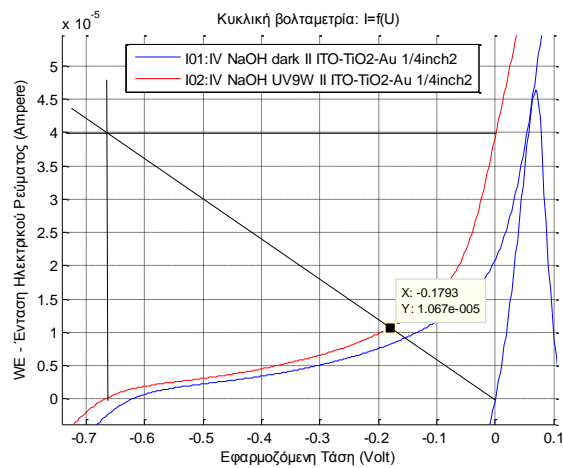
Εύρεση του  $U_c = 0,150V$ ,  $I_{sc} = 0,083440mA$ ,  $U_{max} = 0,0914V$  και  $I_{max} = 0,050320mA$ :



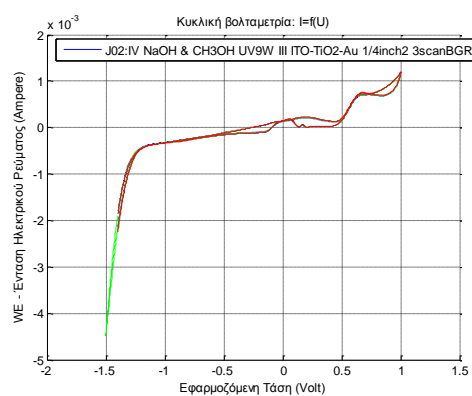
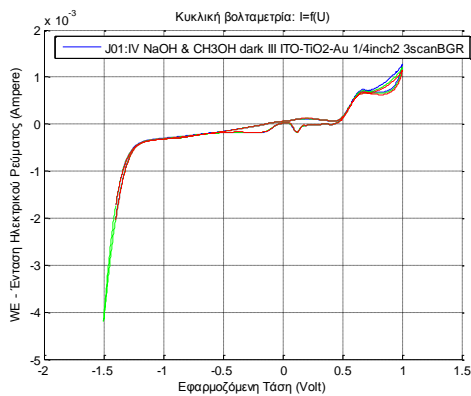
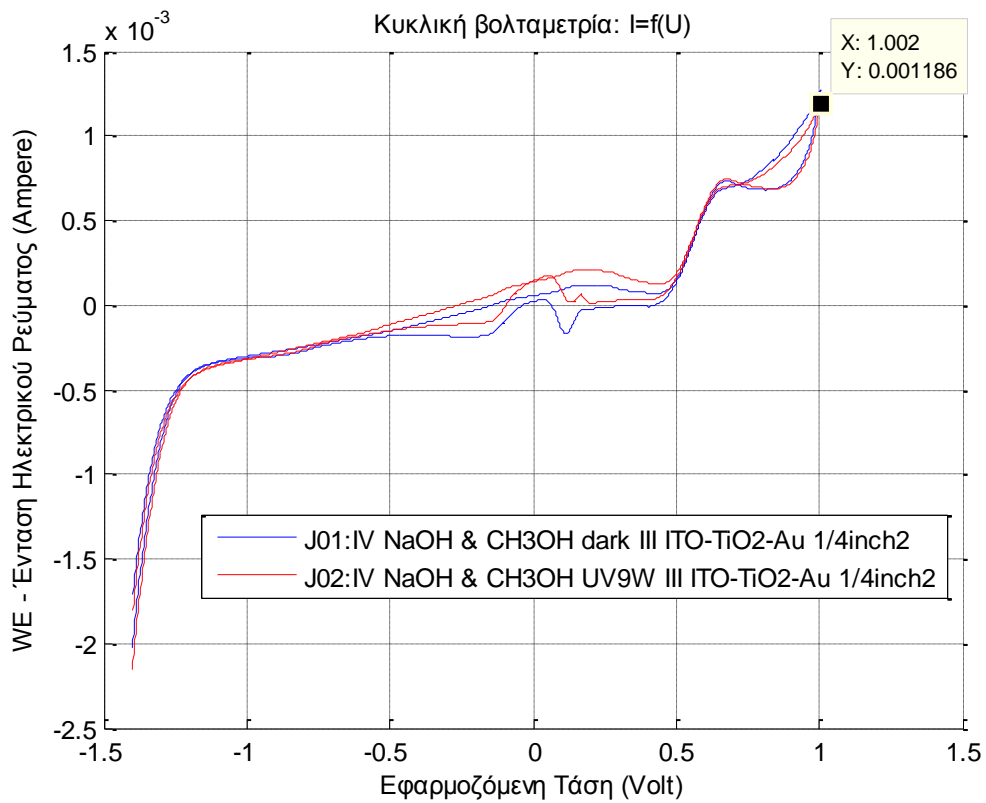
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (I-II):



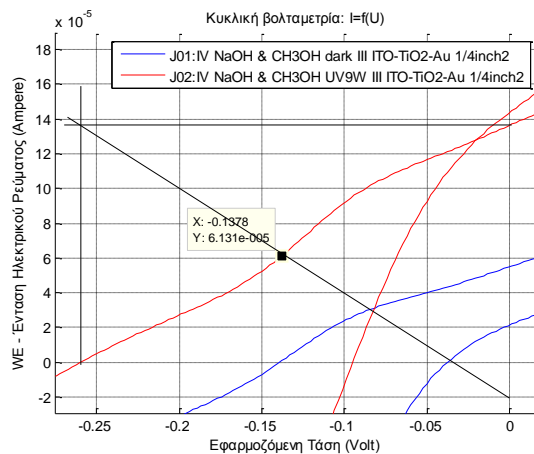
Εύρεση του  $U_c = 0,667V$ ,  $I_{sc} = 0,039280mA$ ,  $U_{max} = 0,1793V$  και  $I_{max} = 0,010670mA$ :



➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (J-III):

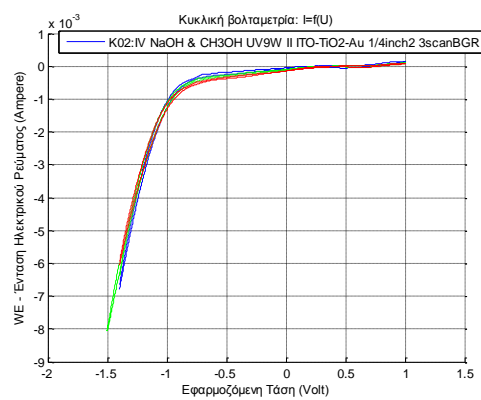
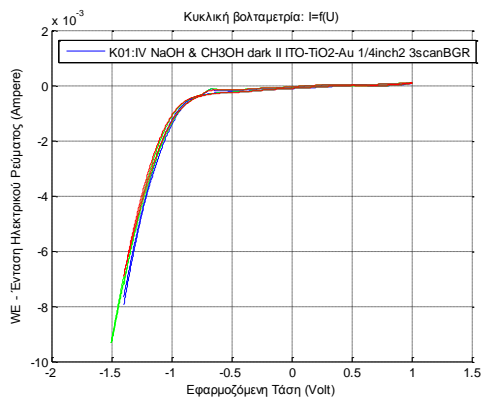
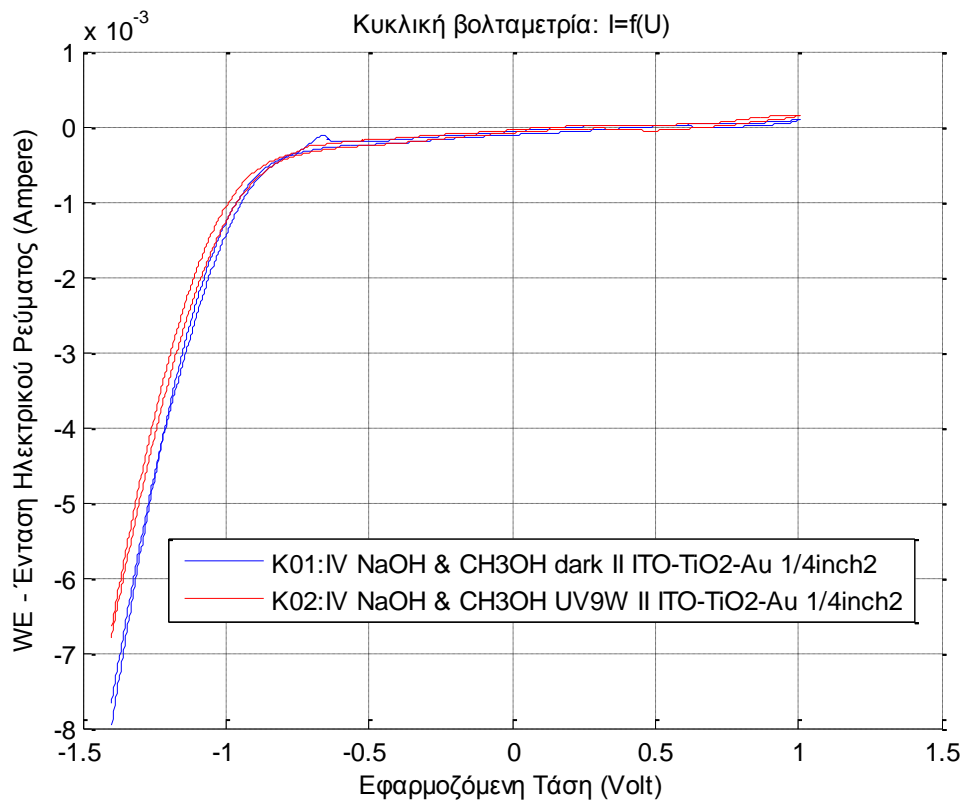


Εύρεση του  $U_c = 0,259V$ ,  $I_{sc} = 0,136500mA$ ,  $U_{max} = 0,1378V$  και  $I_{max} = 0,06131mA$ :

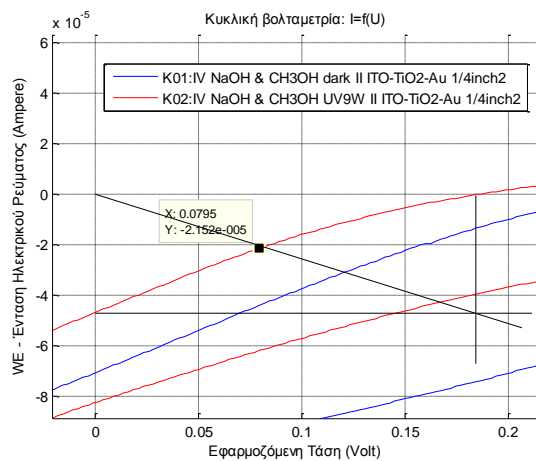




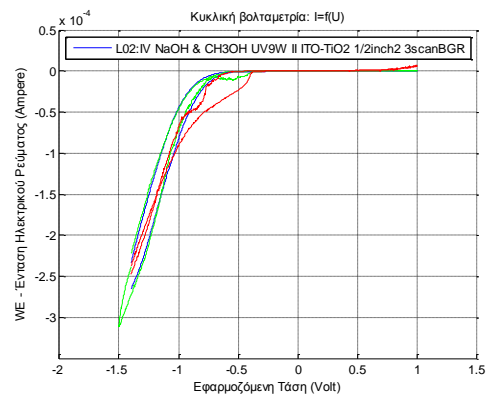
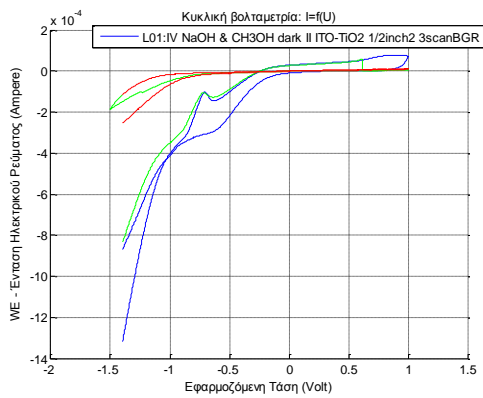
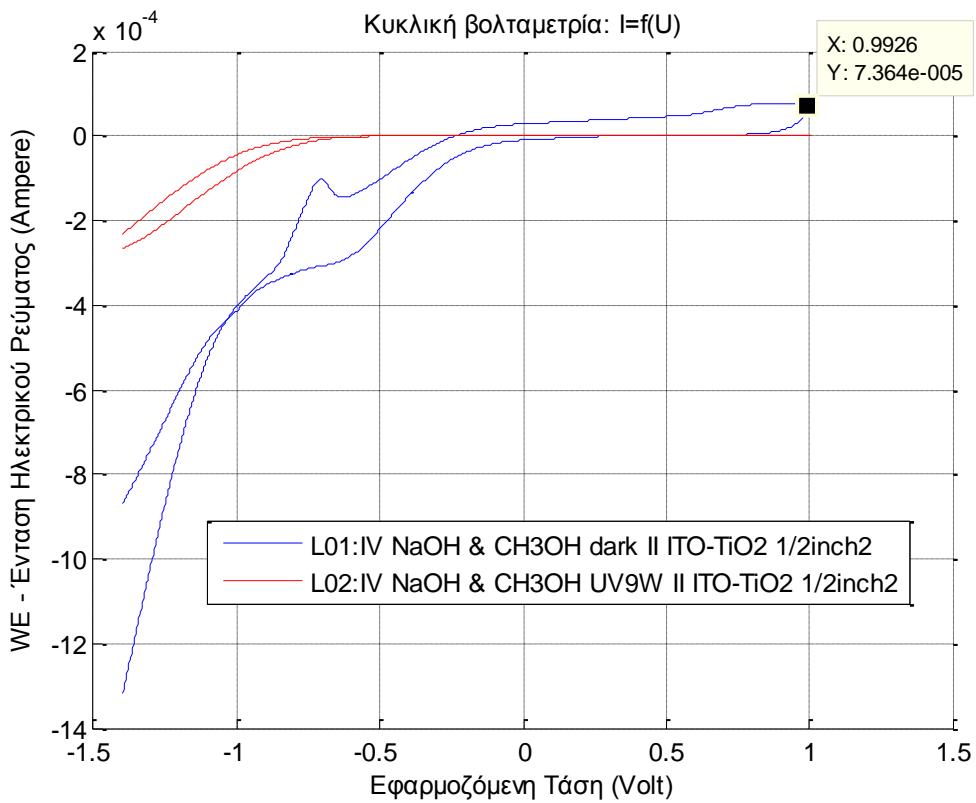
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (K-II):



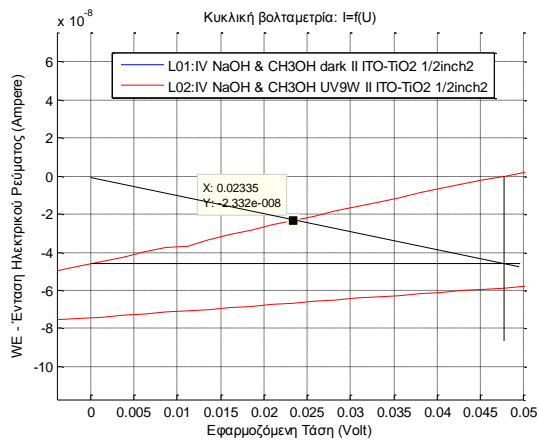
Εύρεση του  $U_c = 0,186V$ ,  $I_{sc} = 0,046900mA$ ,  $U_{max} = 0.0795V$  και  $I_{max} = 0,021520mA$ :



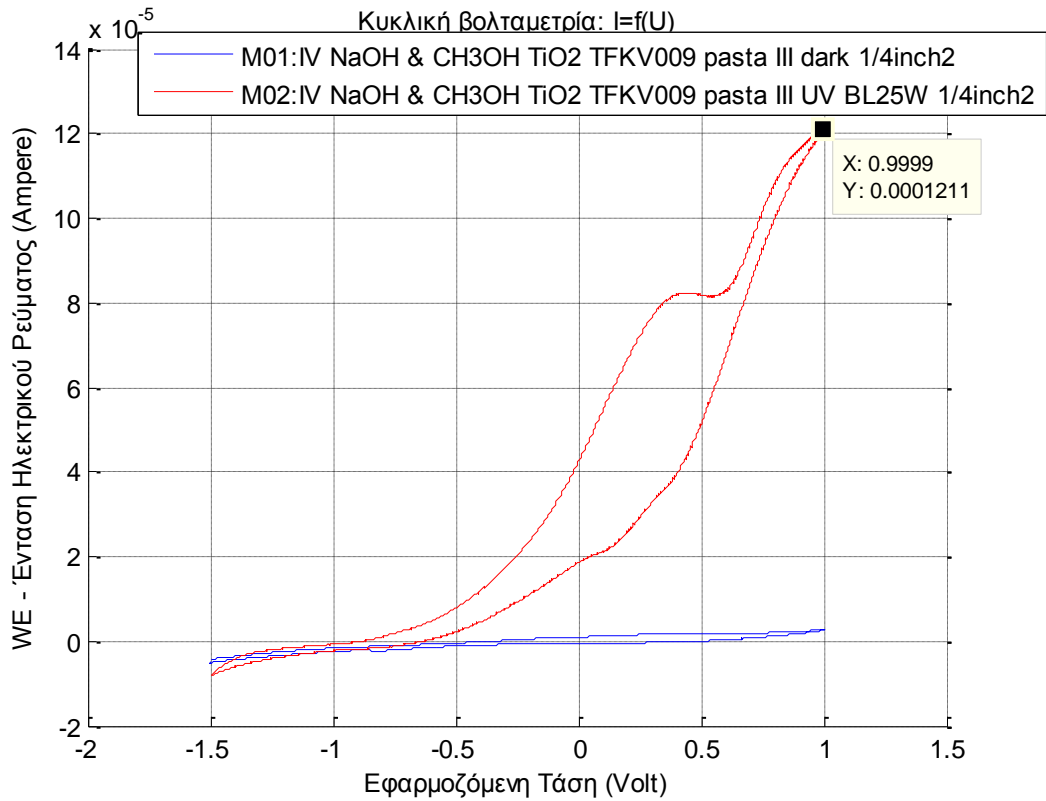
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (L-II):



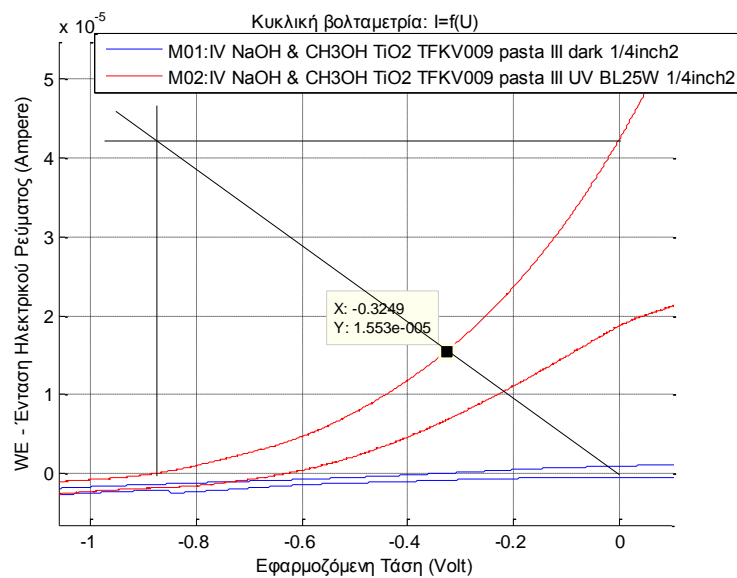
Εύρεση του  $U_c = 0,047V$ ,  $I_{sc} = 0,000046mA$ ,  $U_{max} = 0.0234V$  και  $I_{max} = 0,000023mA$ :



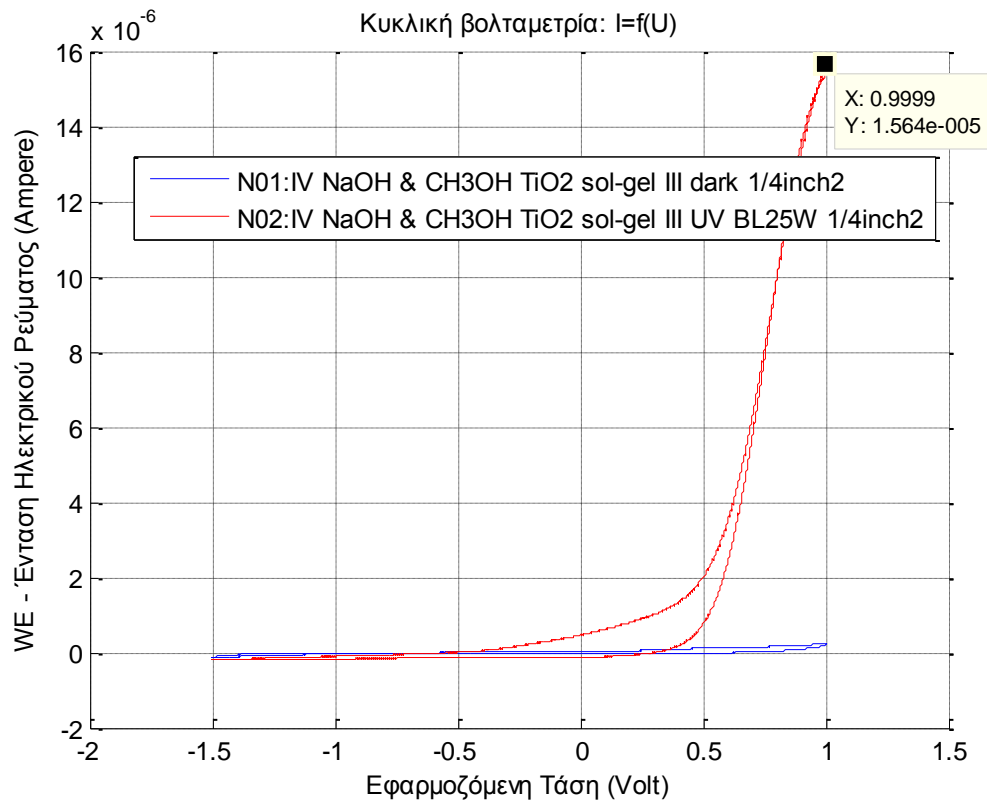
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (M-III):



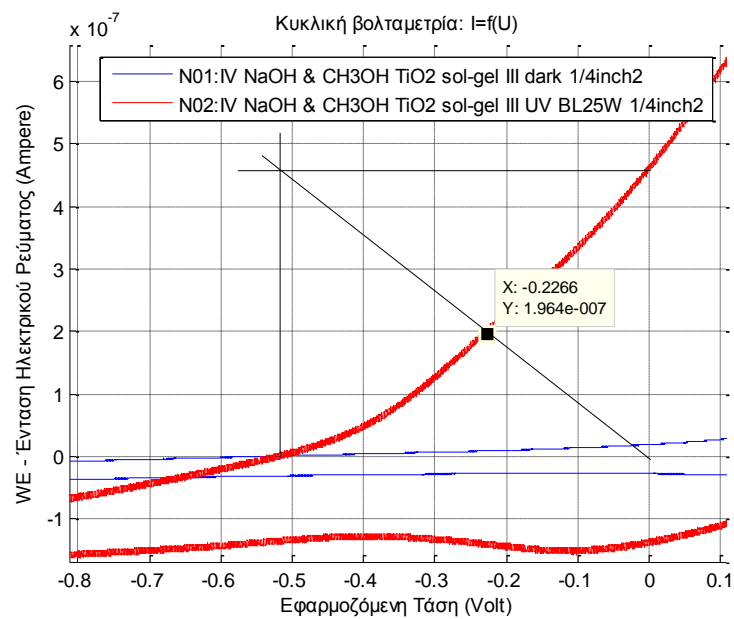
Εύρεση του  $U_c = 0,878V$ ,  $I_{sc} = 0,04236mA$ ,  $U_{max} = 0.3249V$  και  $I_{max} = 0,01553mA$ :



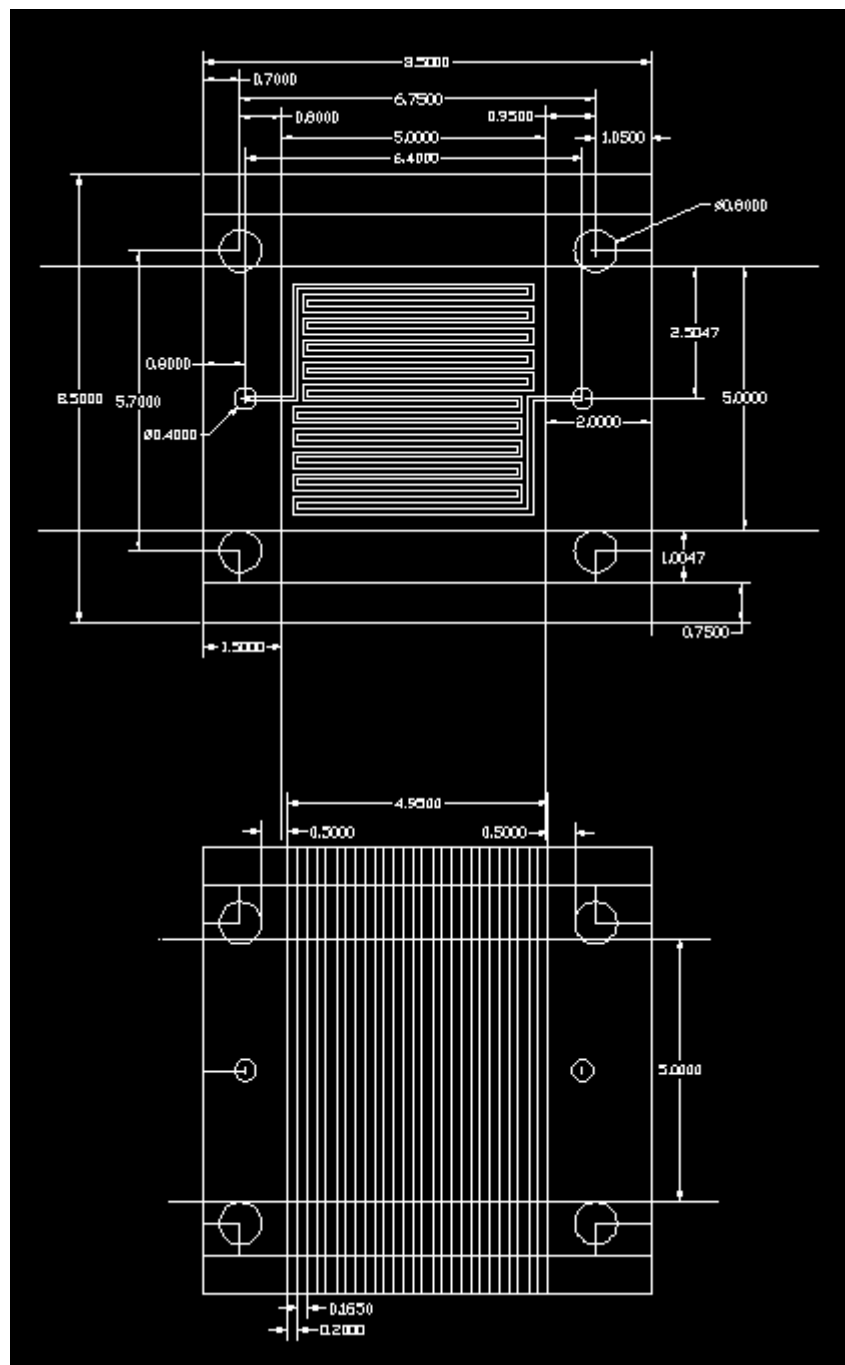
➤ Διαγράμματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σκότους & Ακτινοβόλησης με UV, για το (N-III):



Εύρεση του  $U_c = 0,525V$ ,  $I_{sc} = 0,000466mA$ ,  $U_{max} = 0.2266V$  και  $I_{max} = 0,000196mA$ :



## Παράρτημα IV (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Κυψέλης Καυσίμου)



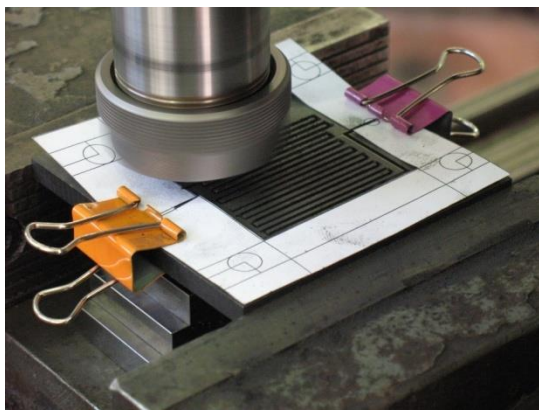
Εικόνα 1. Οι 2 όψεις του πλακιδίου Γραφίτη της κυψέλης καυσίμου, σχεδιασμένο στο AutoCAD.



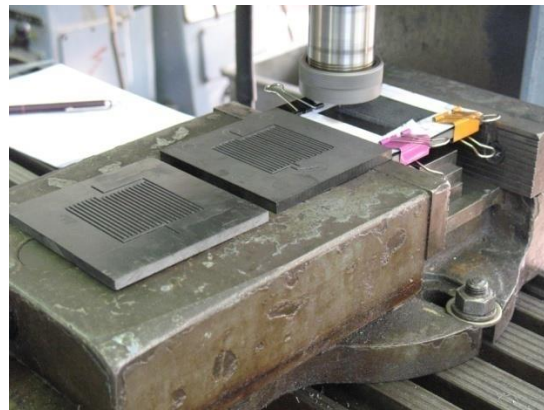
Εικόνα 2. Μηχάνημα φρέζας



Εικόνα 3. Ρυθμίσεις φρέζας



Εικόνα 4. Σκάλισμα πλακιδίου (1η πλευρά)



Εικόνα 5. Γραμμή παραγωγής Σκαλίσματος

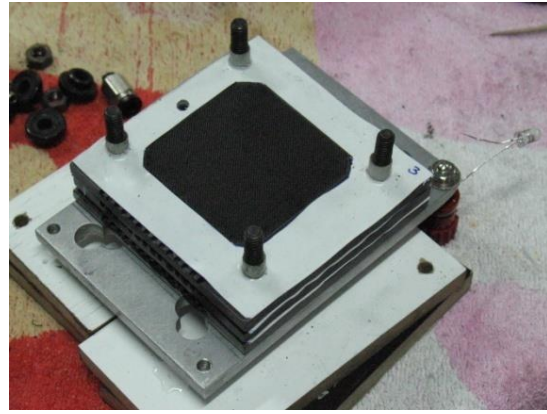


Εικόνα 6. Ολοκλήρωση Σκαλίσματος (1η πλευρά)

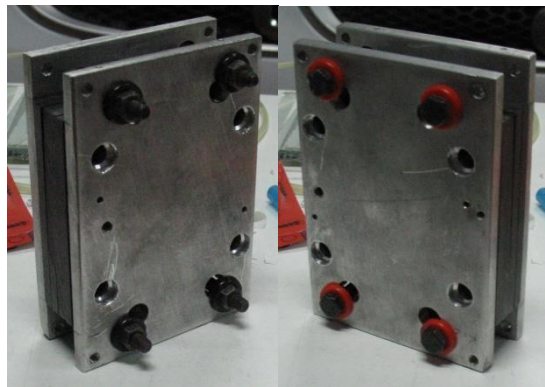


Εικόνα 7. Σκάλισμα (2ης πλευράς)

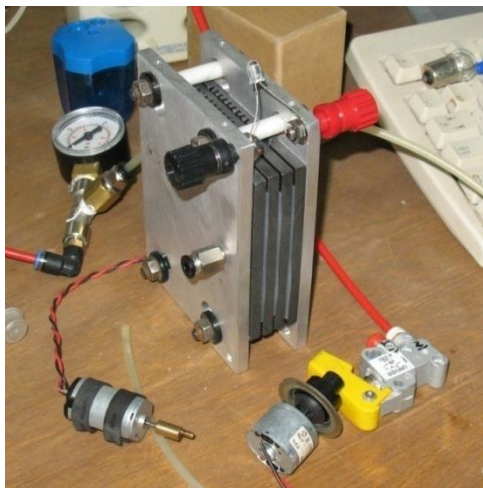




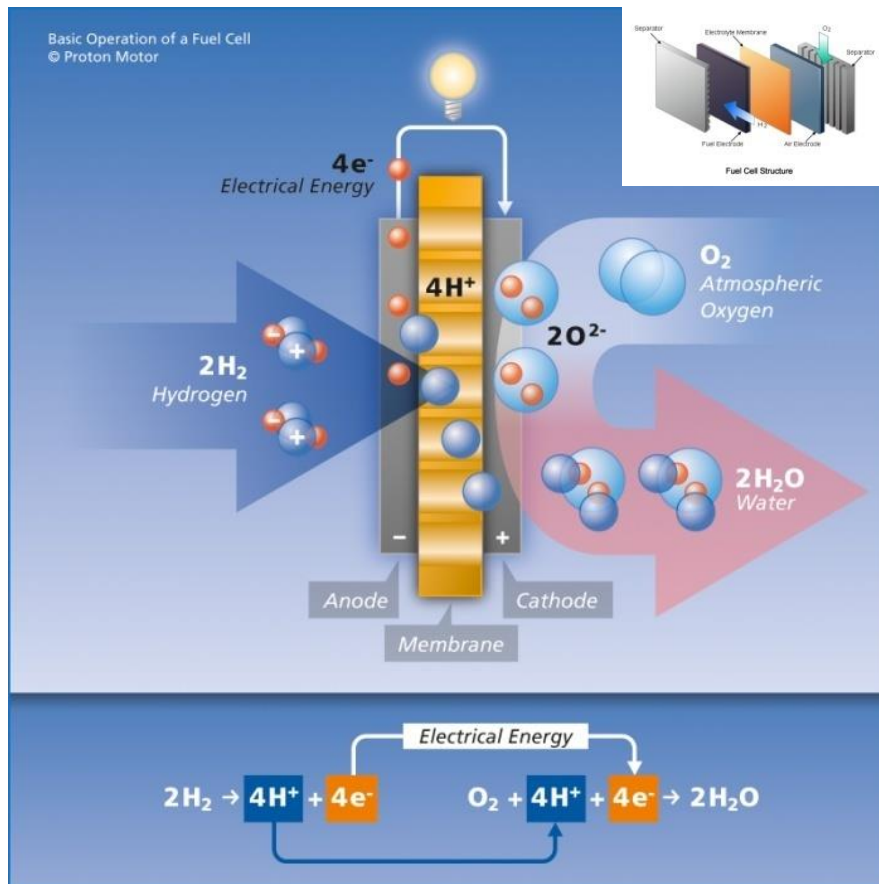
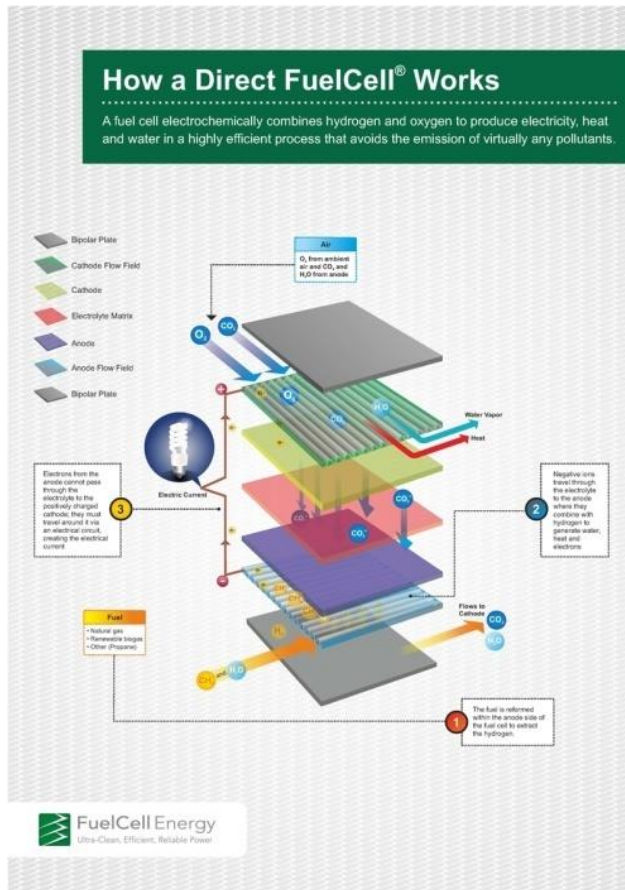
Εικόνα 8. Συναρμολόγηση κυψέλης καυσίμου



Εικόνα 9. Τελική μορφή συναρμολόγησης Κυψέλης Καυσίμου (I)



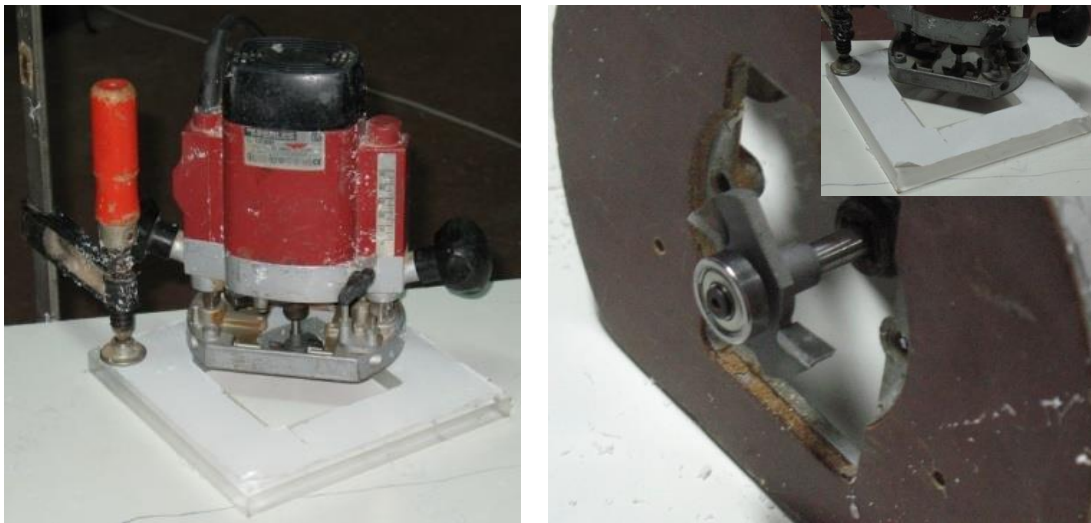
Εικόνα 10. Στάδιο Δοκιμών Κυψέλης Καυσίμου (I)



**Εικόνα 11. Θεωρητική Λειτουργία Κυψέλης Καυσίμου - Fuel cell**



Παράρτημα V (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος)



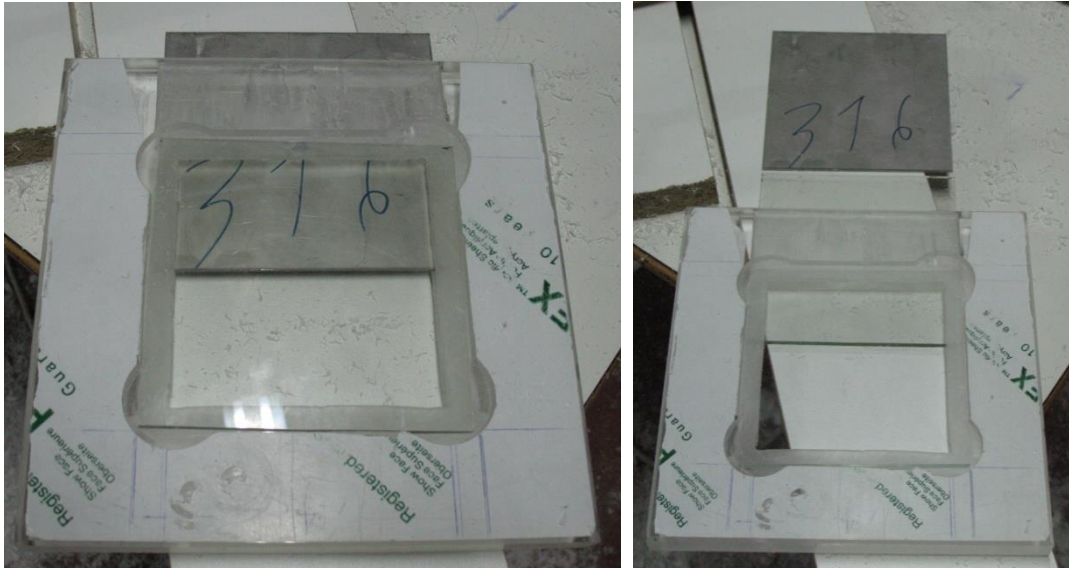
Εικόνα 1. Τοποθέτηση -I- Router κοπής με το εργαλείο: Φρέζα Σκαλίσματος Π:5mm/Β:1cm



Εικόνα 2. Τοποθέτηση -II- Router κοπή με το εργαλείο: Κονδύλη Σκαλίσματος 6 mm



Εικόνα 3. Λειτουργία Router κοπή για το άνοιγμα υποδοχή



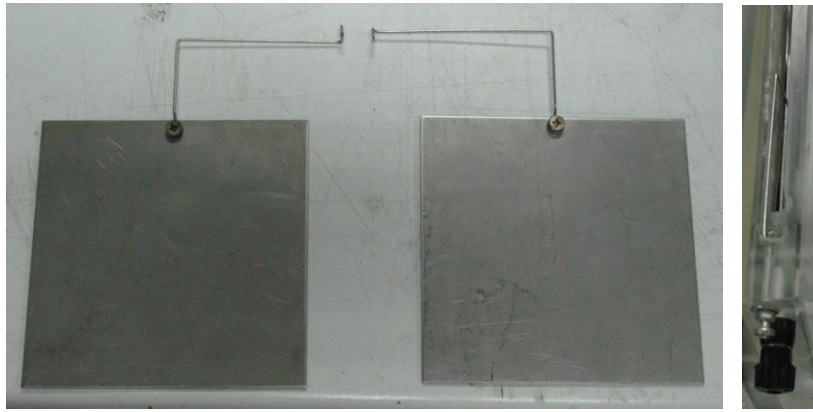
Εικόνα 4. Ολοκλήρωση скаλίματος και δοκιμή μετακίνησης Ηλεκτροδίων στην υποδοχής



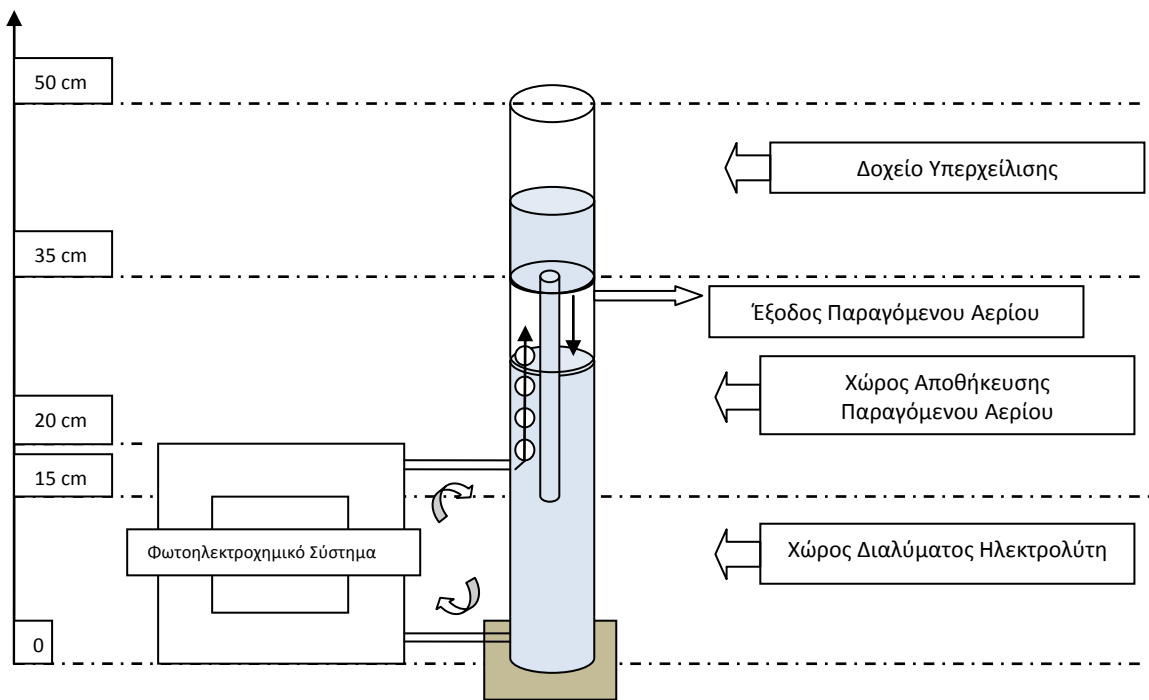
Εικόνα 5. Κοπή & Συγκόλληση Δοχείων Αποθήκευσης των παραγόμενων Αερίων ( $H_2$  &  $O$ )



Εικόνα 6. Συγκόλληση Γυαλιών & Κατασκευή φλαντζών με την κόκκινη σιλικόνη



**Εικόνα 7. Κατασκευή Ηλεκτροδίων & Τοποθέτηση**



**Εικόνα 8. Λειτουργία Στήλης Αποθήκευσης Παραγόμενων Αερίων**



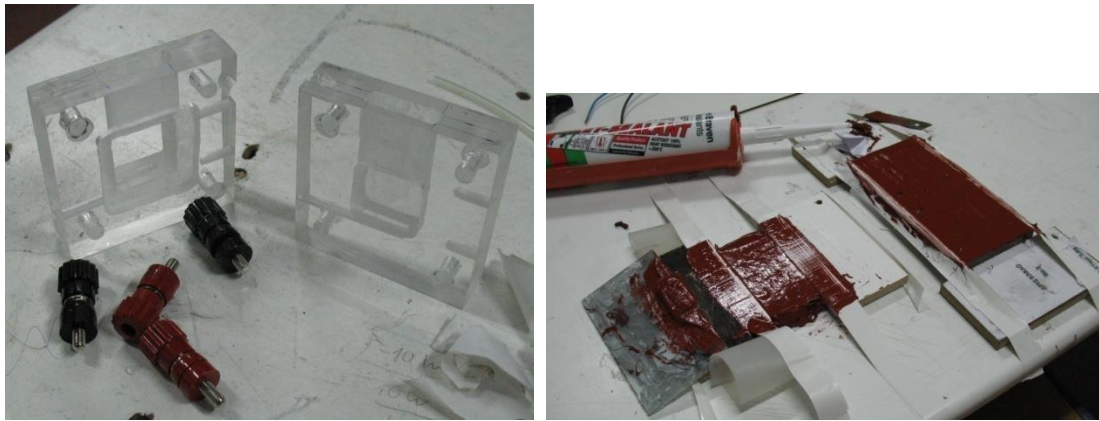
Παράρτημα VI (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος)



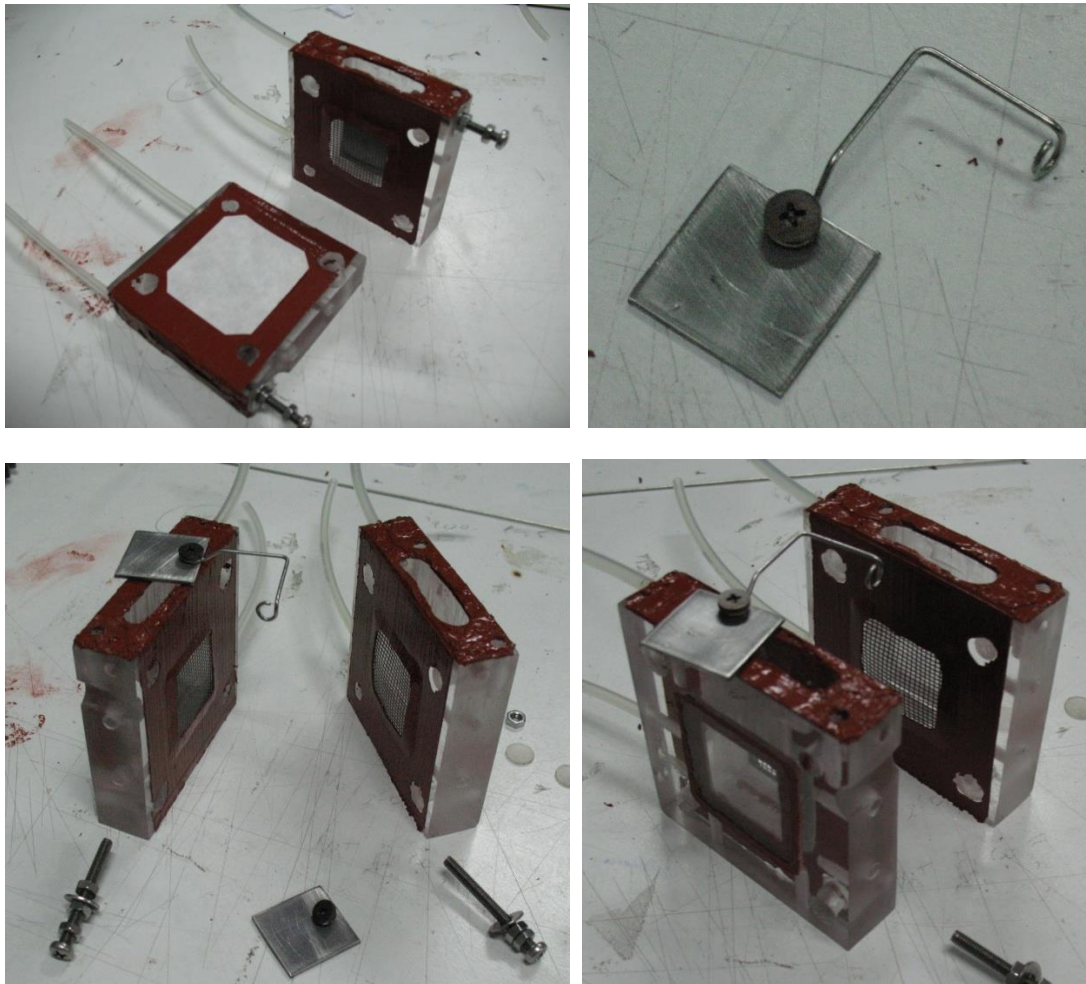
Εικόνα 1. Τοποθέτηση -I- Router κοπής με το εργαλείο: Κονδύλη Σκαλίσματος 6 mm



Εικόνα 2. Τοποθέτηση -II- Router κοπή με το εργαλείο: Κονδύλη Σκαλίσματος 6 mm

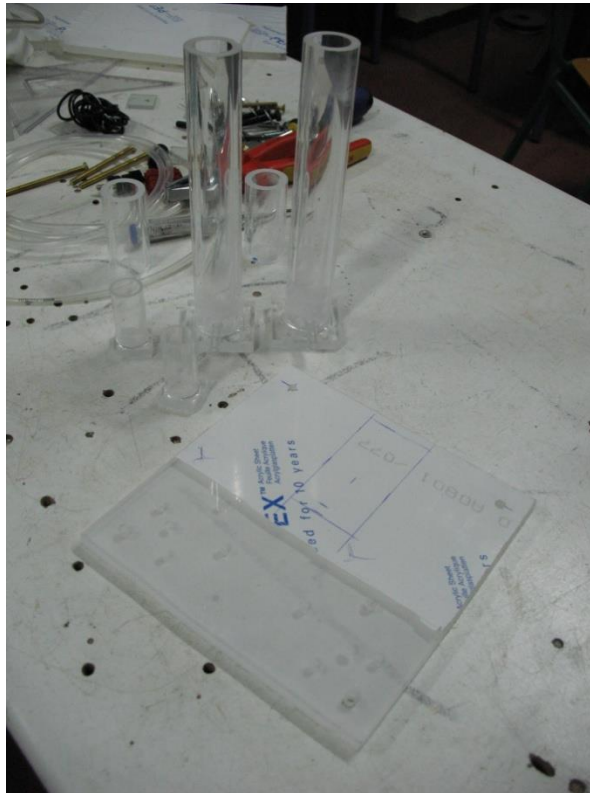


**Εικόνα 3. Τελική Διαμόρφωση Κυψελίδας από το Router & Κατασκευή Φλαντζών**

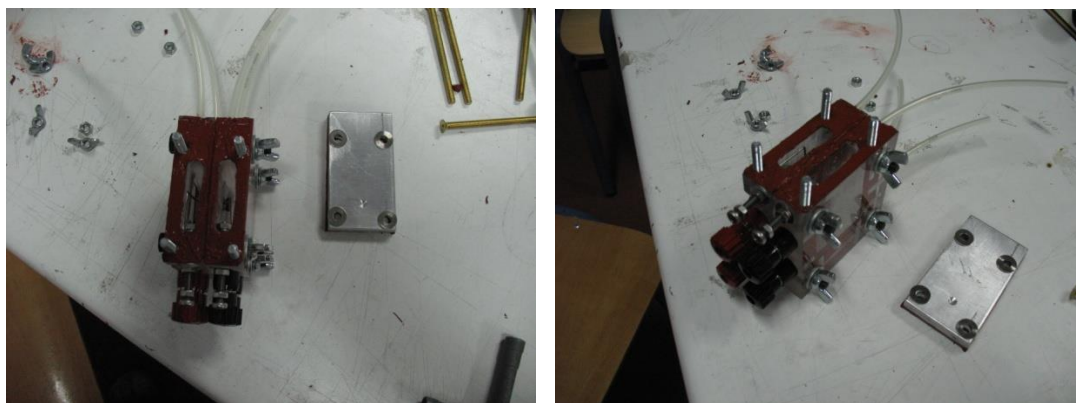


**Εικόνα 4. Τελική Διαμόρφωση & Τοποθέτηση Εξαρτημάτων - Υλικών που απαρτίζουν την Φωτοηλεκτροχημική Κυψελίδα (Ηλεκτρόδια, Αγωγούς, Επαφές, ...)**





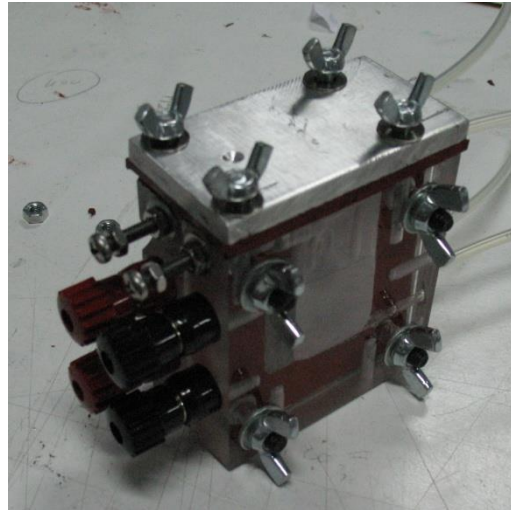
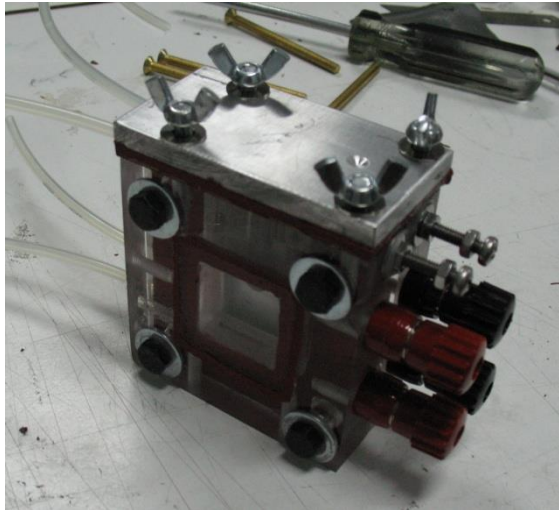
Εικόνα 5. Κατασκευή Δοχείων Αποθήκευσης των Παραγόμενων Αερίων & Βάση Στήριξης



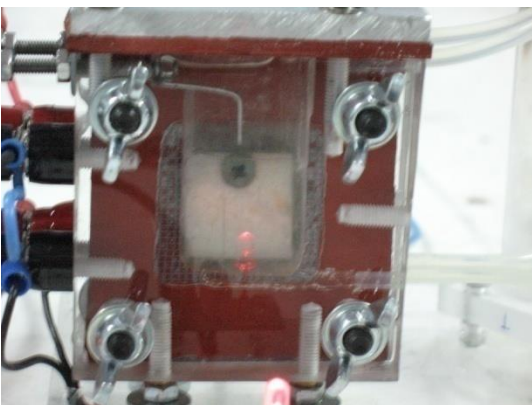
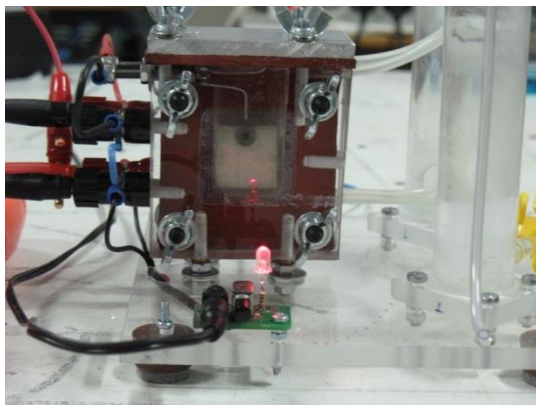
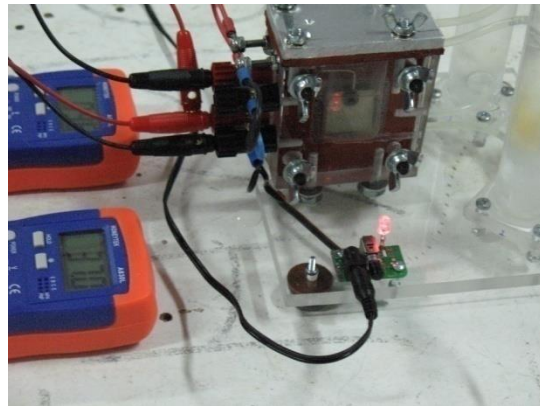
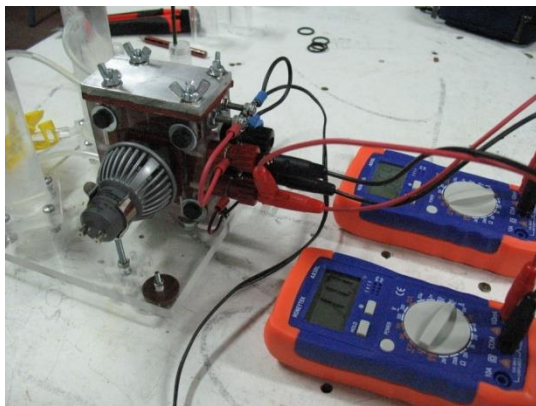
Εικόνα 6. Συναρμολόγηση της Μικρής Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας



Εικόνα 7. Ηλεκτρόδιο  $\text{in}^2$  με το σύνδεσμο συγκράτησης για την μικρή ΦΗΧ Κυψελίδα

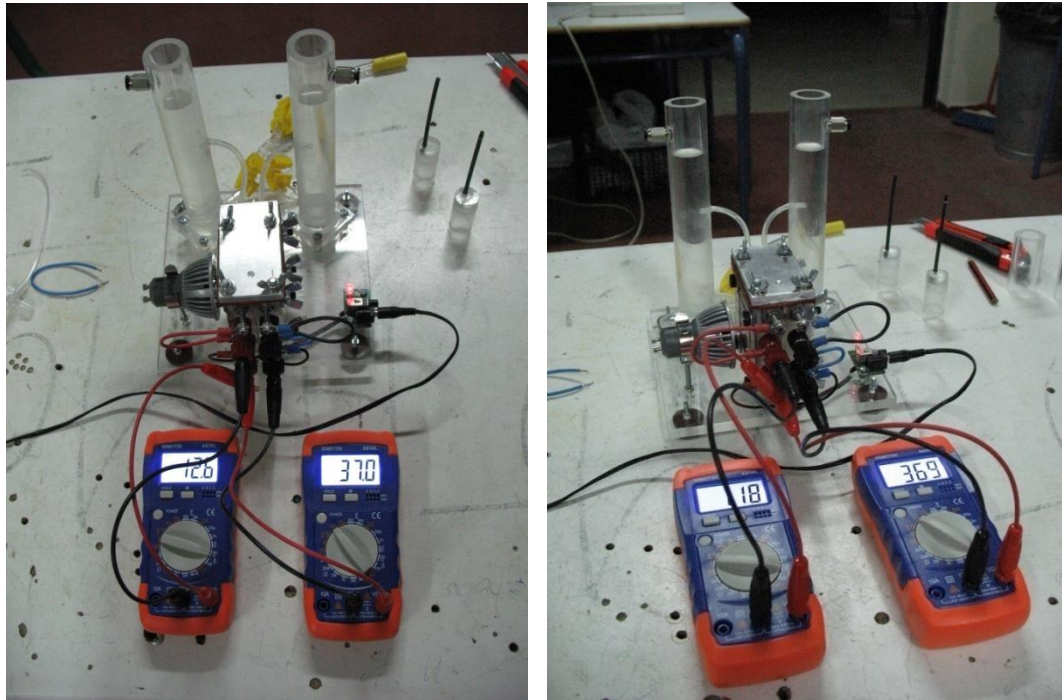


Εικόνα 8. Μορφή της Μικρής Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας

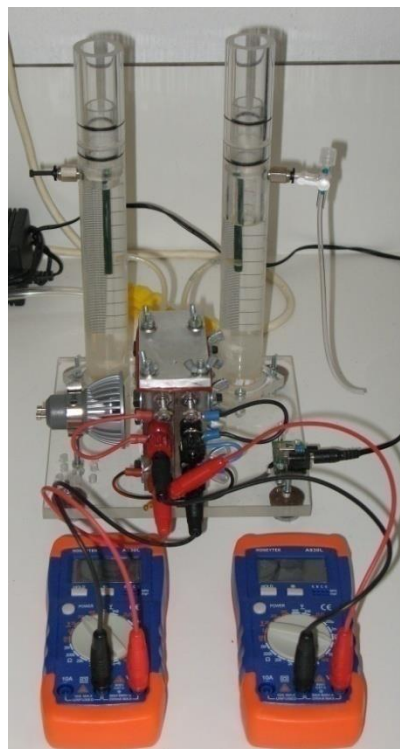


Εικόνα 9. Συνδεσμολογία & Εμφανείς Παραγωγή  $H_2$  από το Αρνητικό Ηλεκτρόδιο



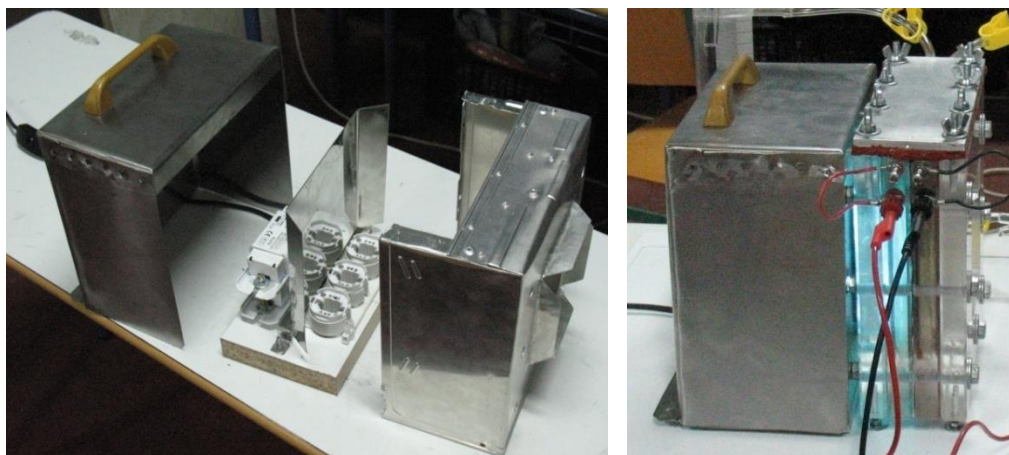


Εικόνα 10. Δοκιμαστικές Λειτουργίες Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος για παραγωγή  $H_2$

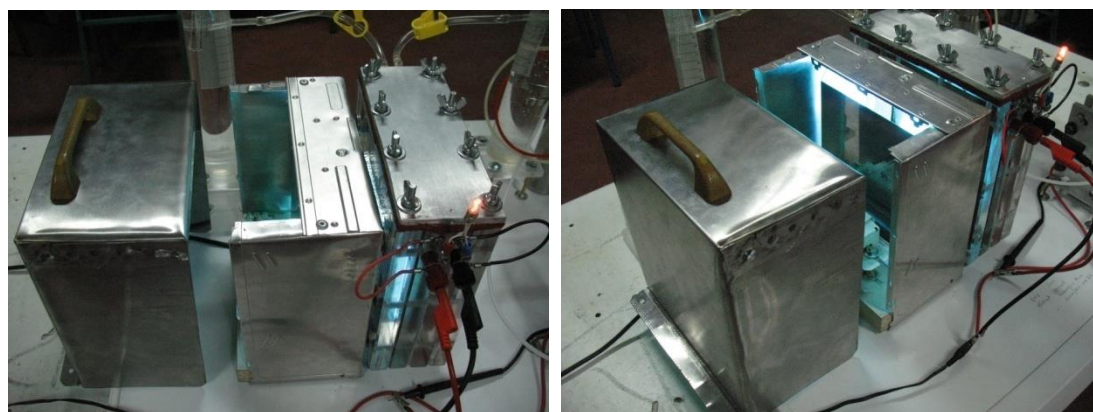


Εικόνα 11. Τελική Μορφή Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος για παραγωγή  $H_2$

Παράρτημα VII (Φωτογραφικό Υλικό - Θάλαμος UV Φωτοηλεκτροχημικής Κυψελίδας)



Εικόνα 1. Κατασκευή Θαλάμου UV για την φωτο-Ηλεκτρο-Καταλυτική Λειτουργία



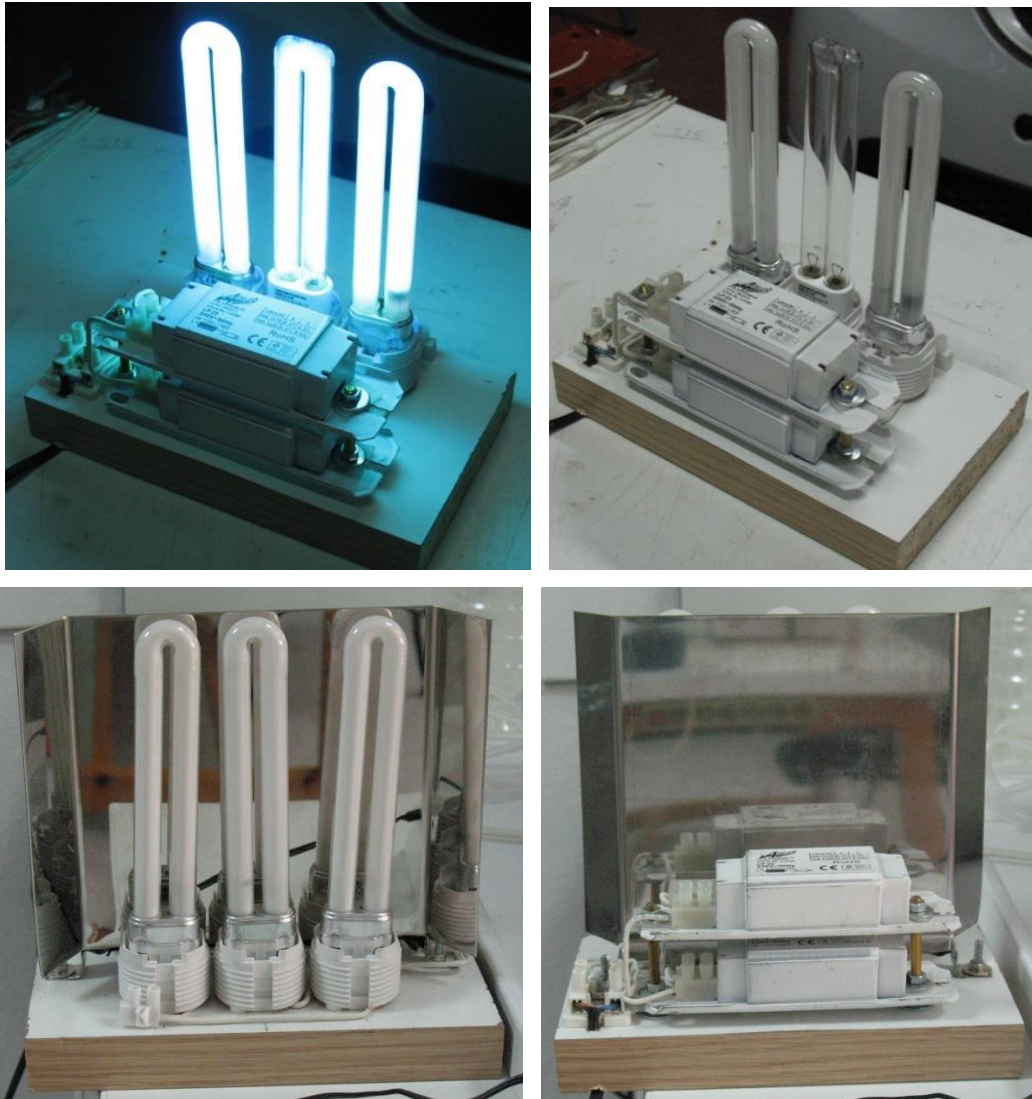
Εικόνα 2. Συναρμολόγηση & Δοκιμαστική Λειτουργία Θαλάμου UV



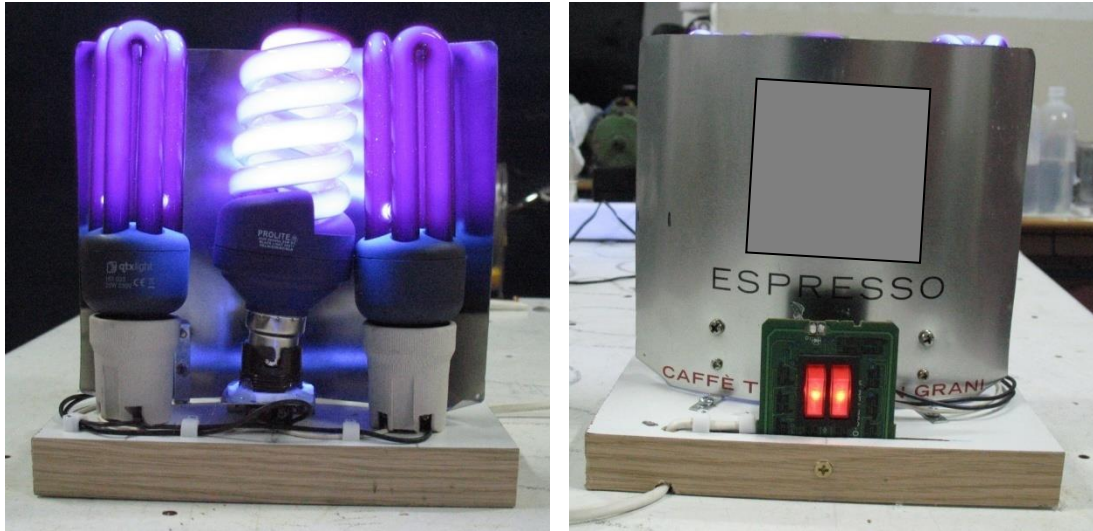
Εικόνα 3. Δοκιμαστική Λειτουργία Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού Συστήματος (II)



Παράρτημα VIII (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Φωτεινών Πηγών UV)



**Εικόνα 1. Δοκιμαστική Λειτουργία φωτεινής Πηγής UV με λαμπτήρες φθορισμού  
(1U lamp UV 9W/240V with shock G23)**

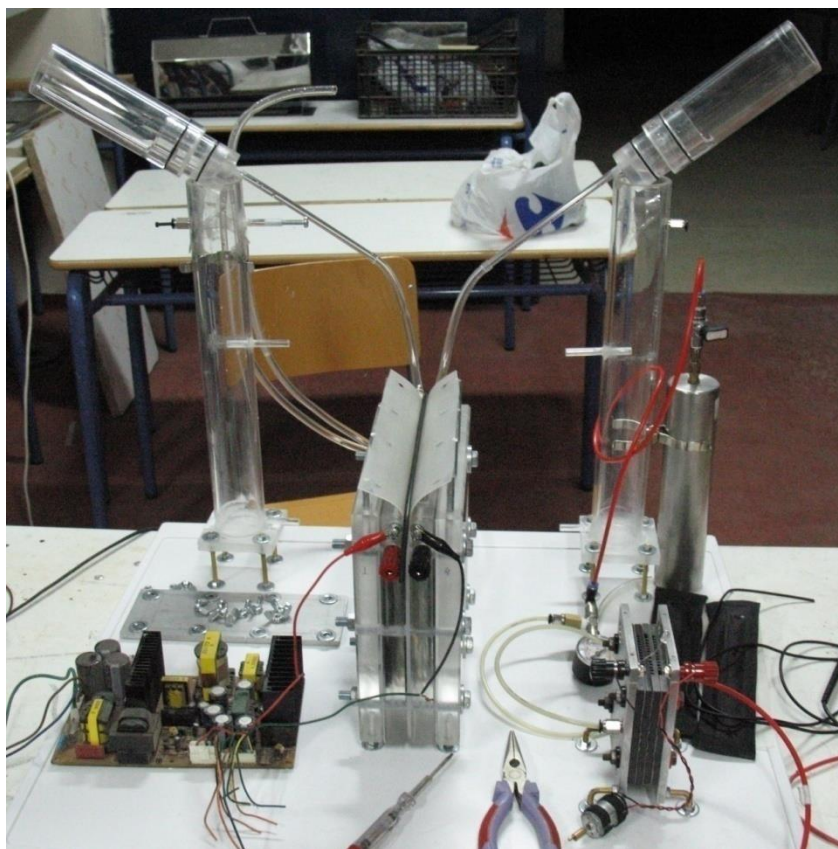


**Εικόνα 2. Λειτουργία φωτεινής Πηγής UV με λαμπτήρες φθορισμού Black Light  
(OO lamp Black light 25W/240V-B27 & 3U lamp Black light 20W/240V-E27)**

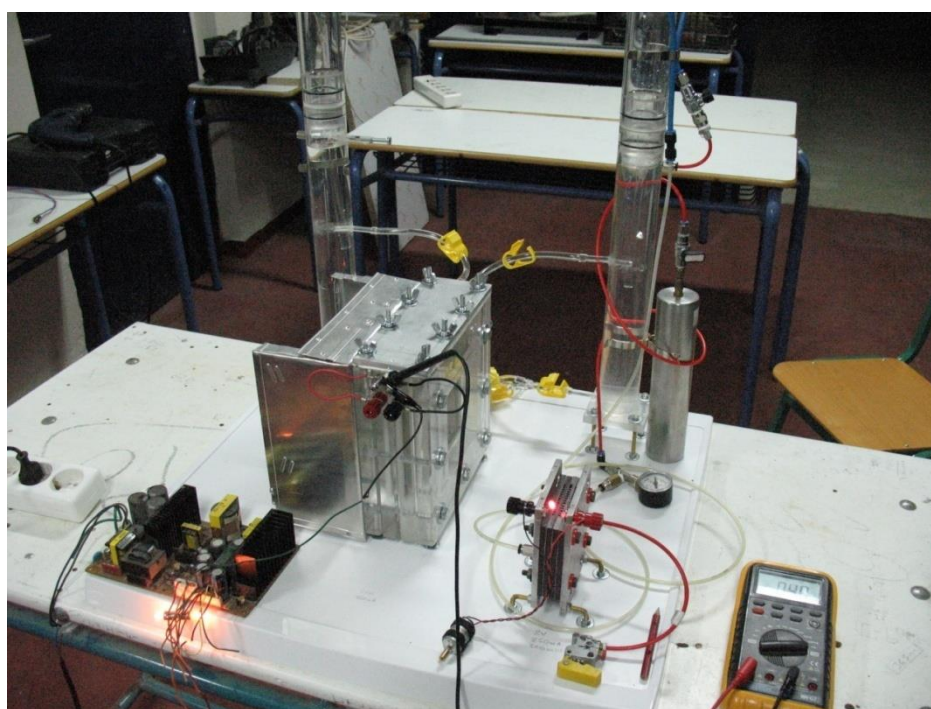


**Εικόνα 3. Λειτουργία φωτεινής Πηγής Leds UV 16 τεμαχίων**

Παράρτημα ΙΧ (Φωτογραφικό Υλικό - Δοκιμαστικές Λειτουργίες & Τελική Μορφή)

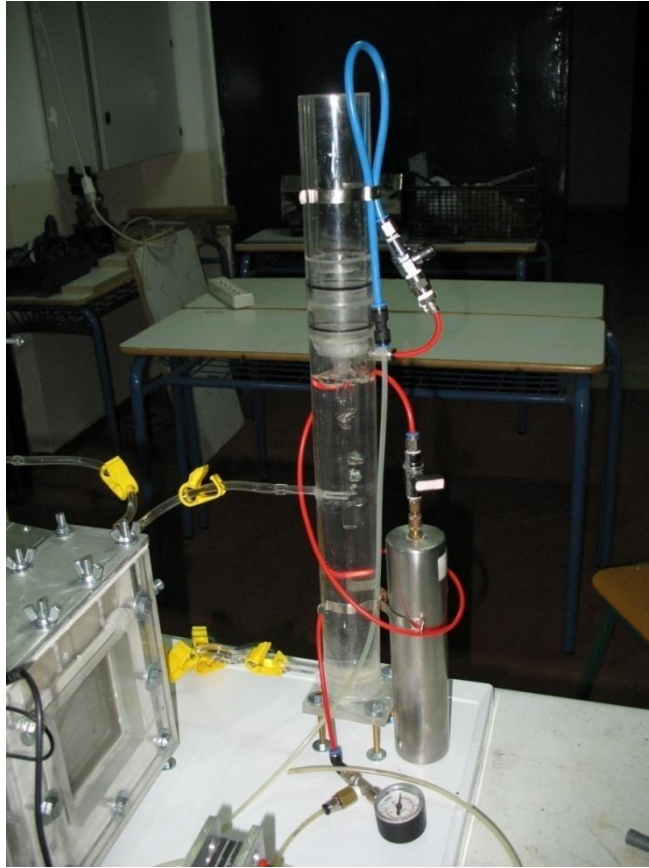


Εικόνα 1. Αρχική Τοποθέτηση της Μονάδας Ηλεκτρόλυσης (I) και Κυψέλης Καυσίμου

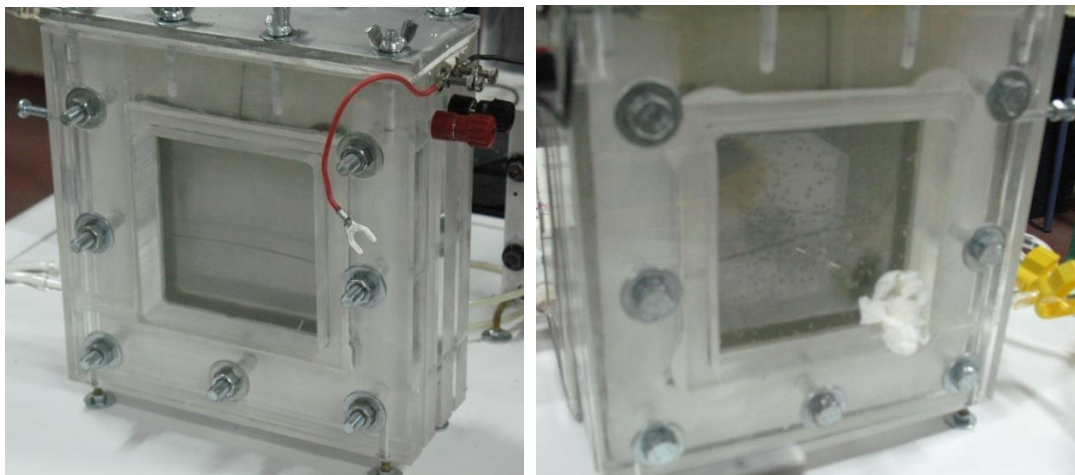


Εικόνα 2. Δοκιμαστική Λειτουργία Μονάδας Ηλεκτρόλυσης (I) και Κυψέλης Καυσίμου

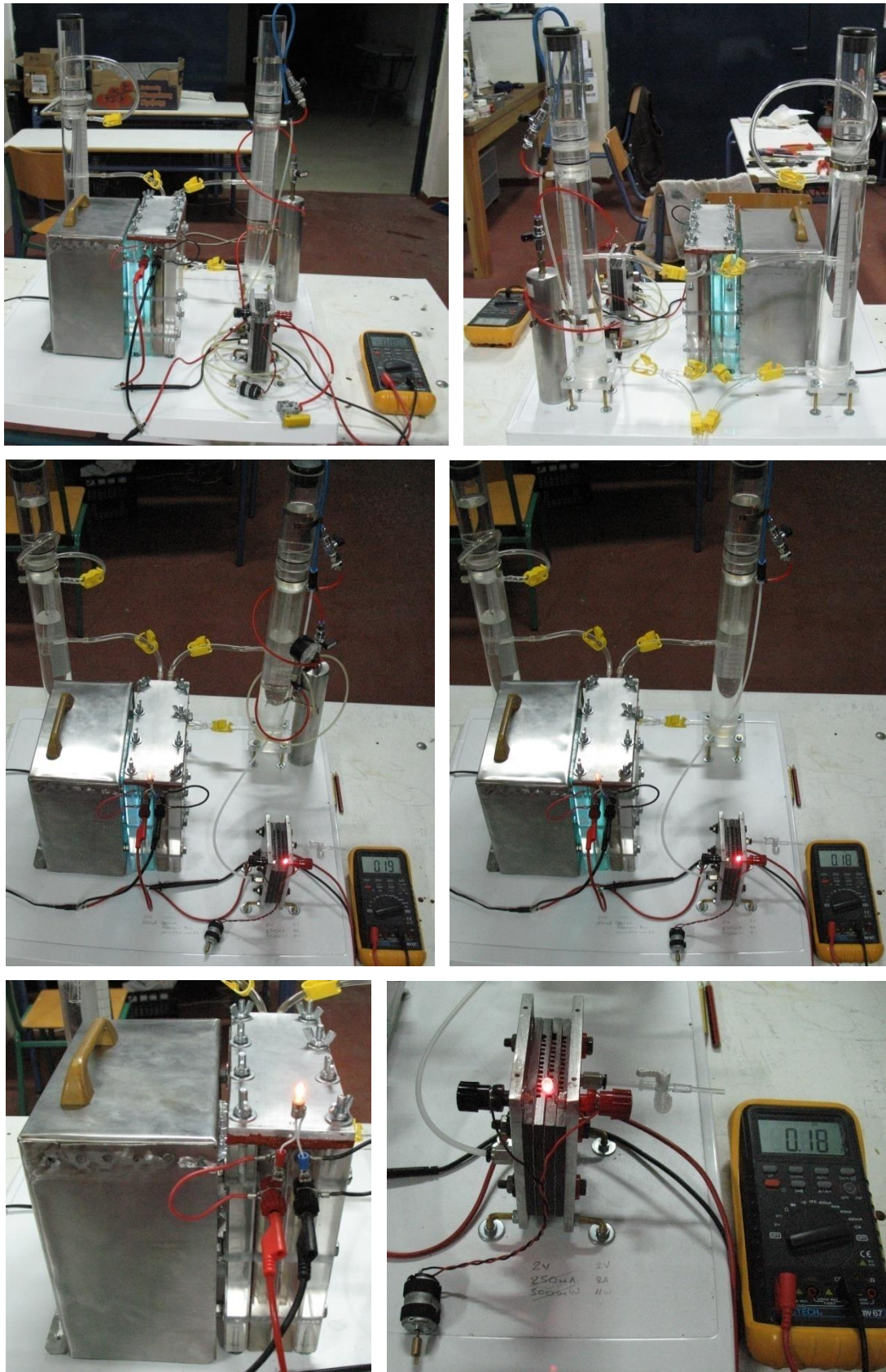




Εικόνα 3. Η Πρώτη Παραγωγή Υδρογόνου από τη Μονάδα Ηλεκτρόλυσης (I)

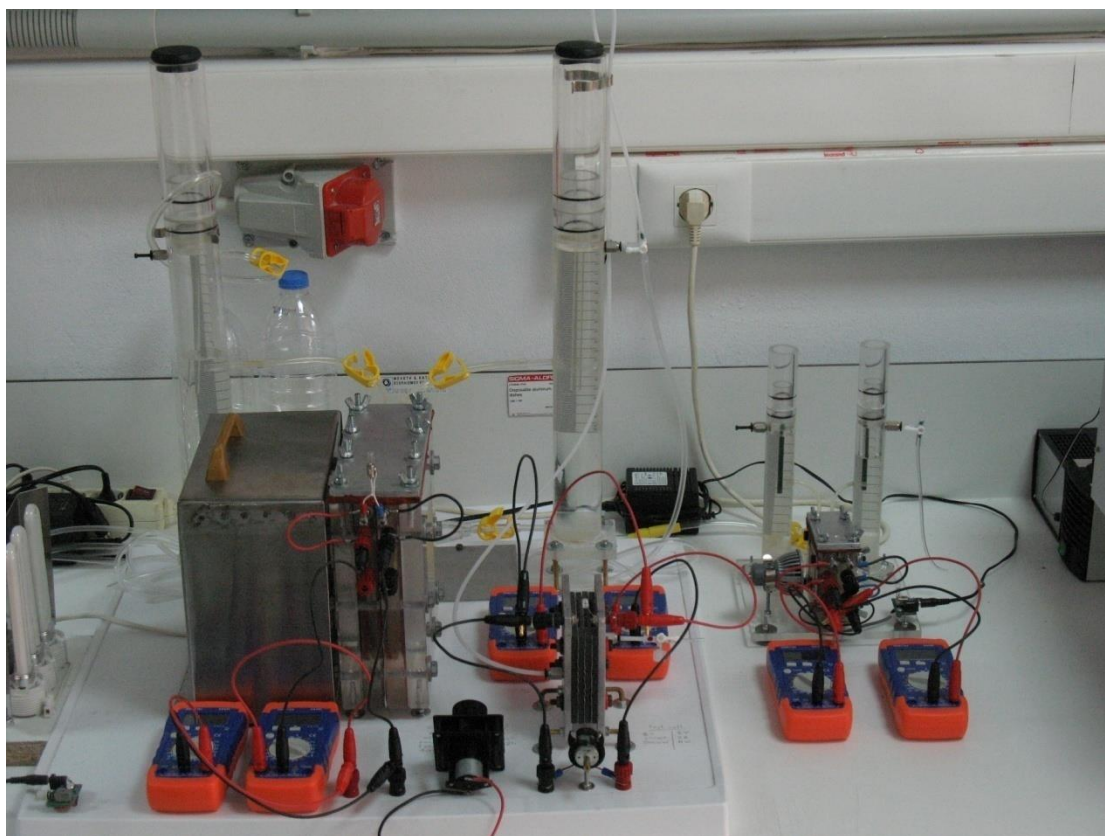


Εικόνα 4. ΠΡΟΒΛΗΜΑ: Ράγισμα των δυο κρυστάλλων στη Μονάδα Ηλεκτρόλυσης



Εικόνα 5. Δοκιμαστική Λειτουργία Μονάδας Ηλεκτρόλυσης (II) και Κυψέλης Καυσίμου



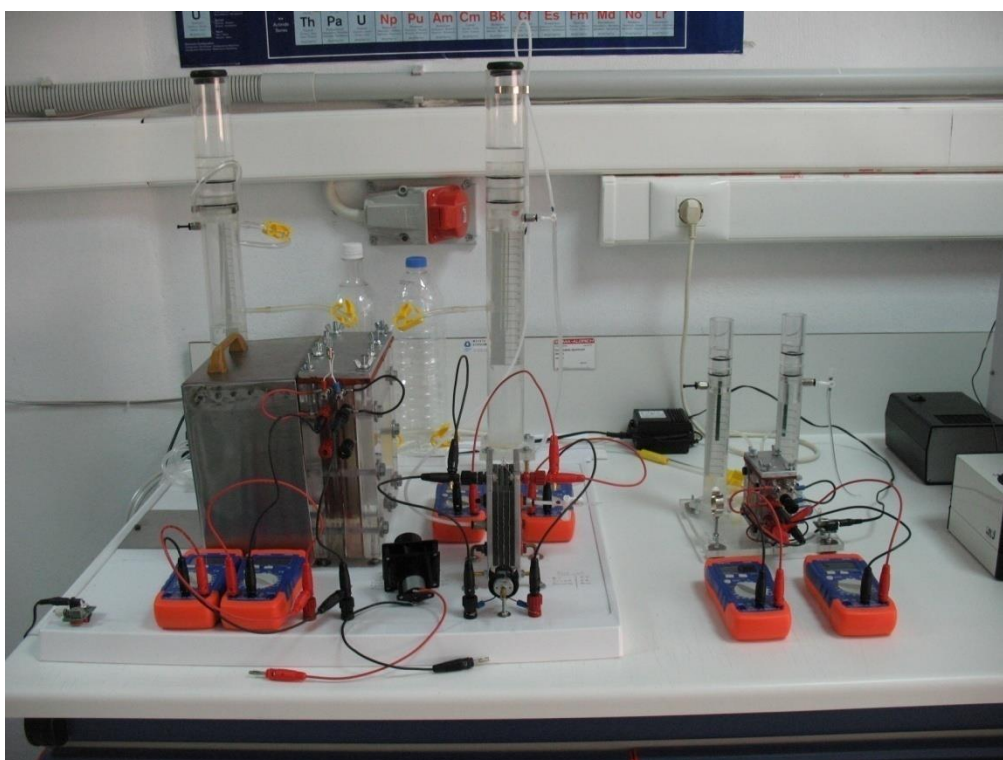


**Εικόνα 6. Λειτουργία Μονάδας Ηλεκτρόλυσης και Κυψέλης Καυσίμου (Τελική Μορφή)**

Παράρτημα Χ (Φωτογραφικό Υλικό - Τοποθέτηση & Λειτουργία στο Εργαστήριο)

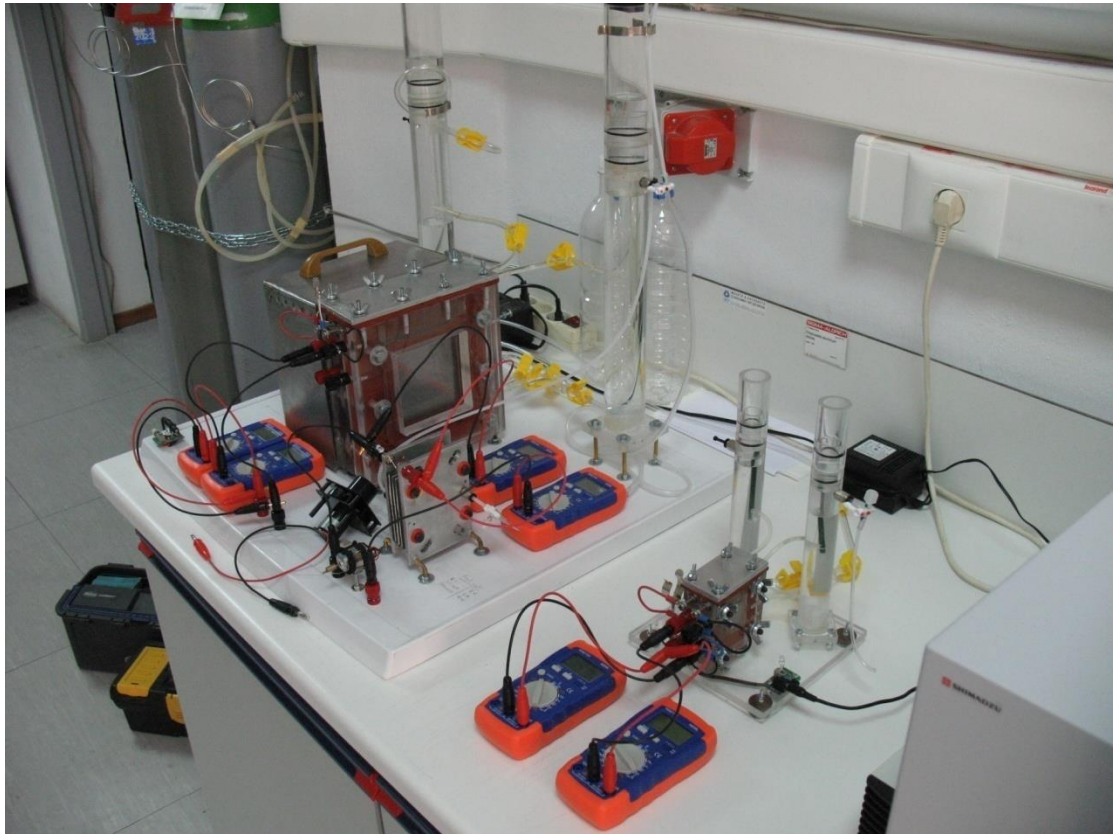


Εικόνα 1. Τελική Τοποθέτηση δίπλα στο Αναλυτή Αέριος Χρωματογραφία

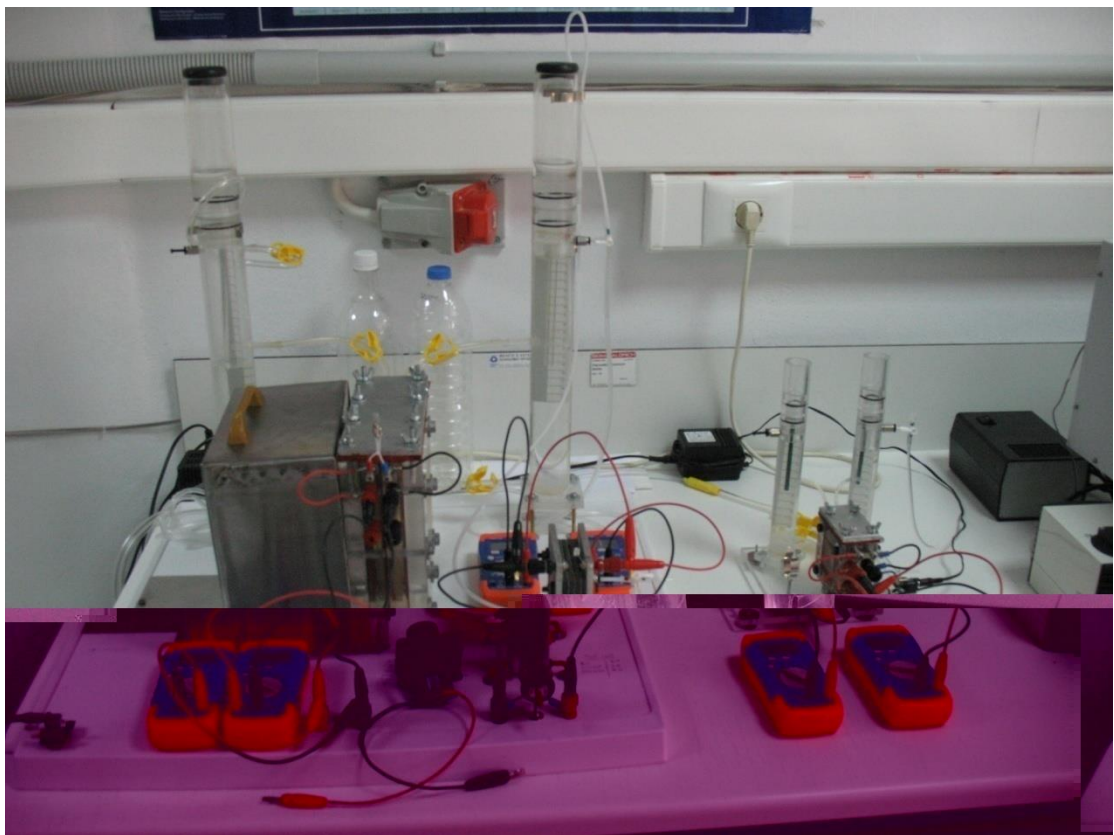


Εικόνα 2. Λειτουργία Μεγάλου & Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος

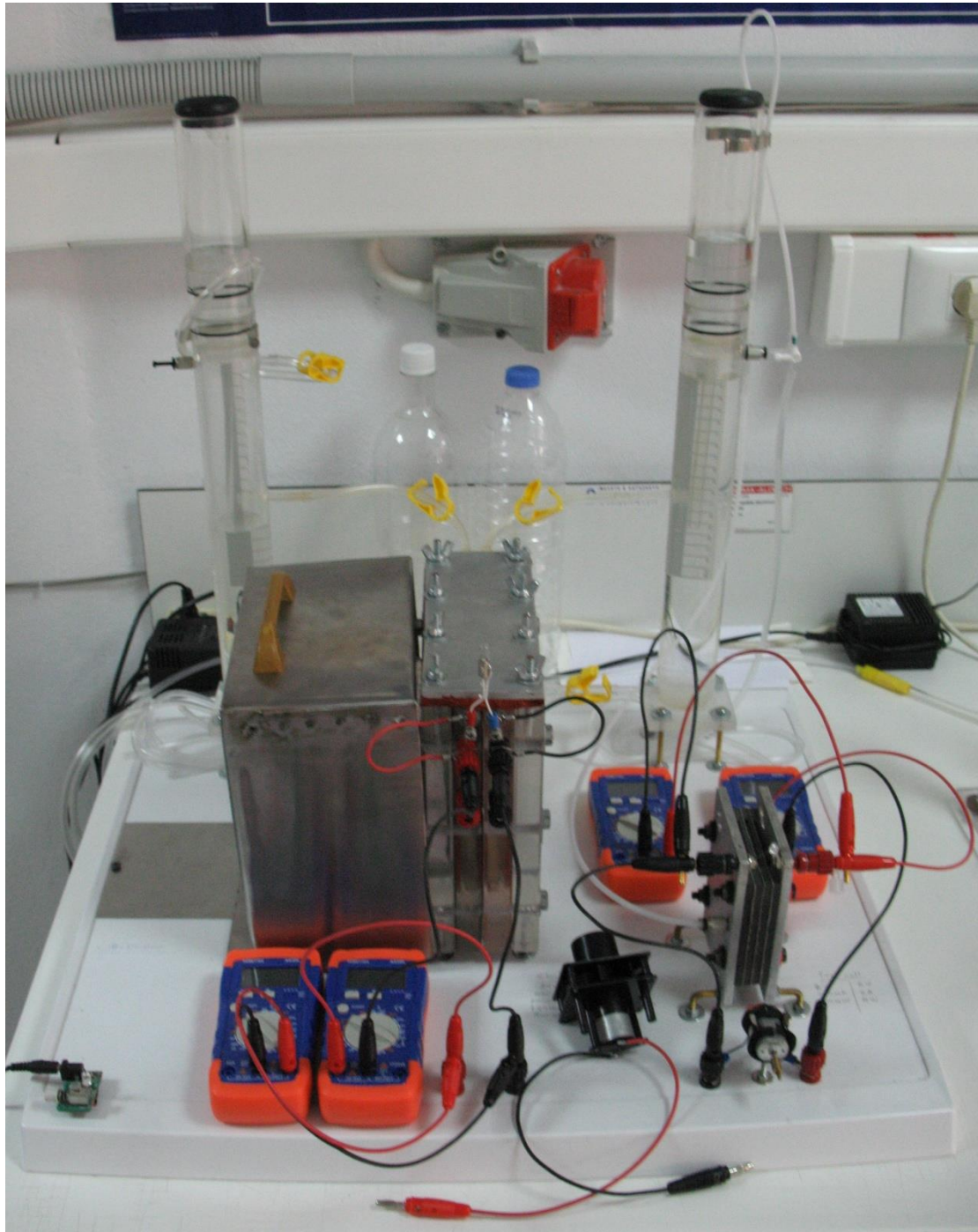




Εικόνα 3. Λειτουργία Μεγάλου & Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος (άλλη όψη)

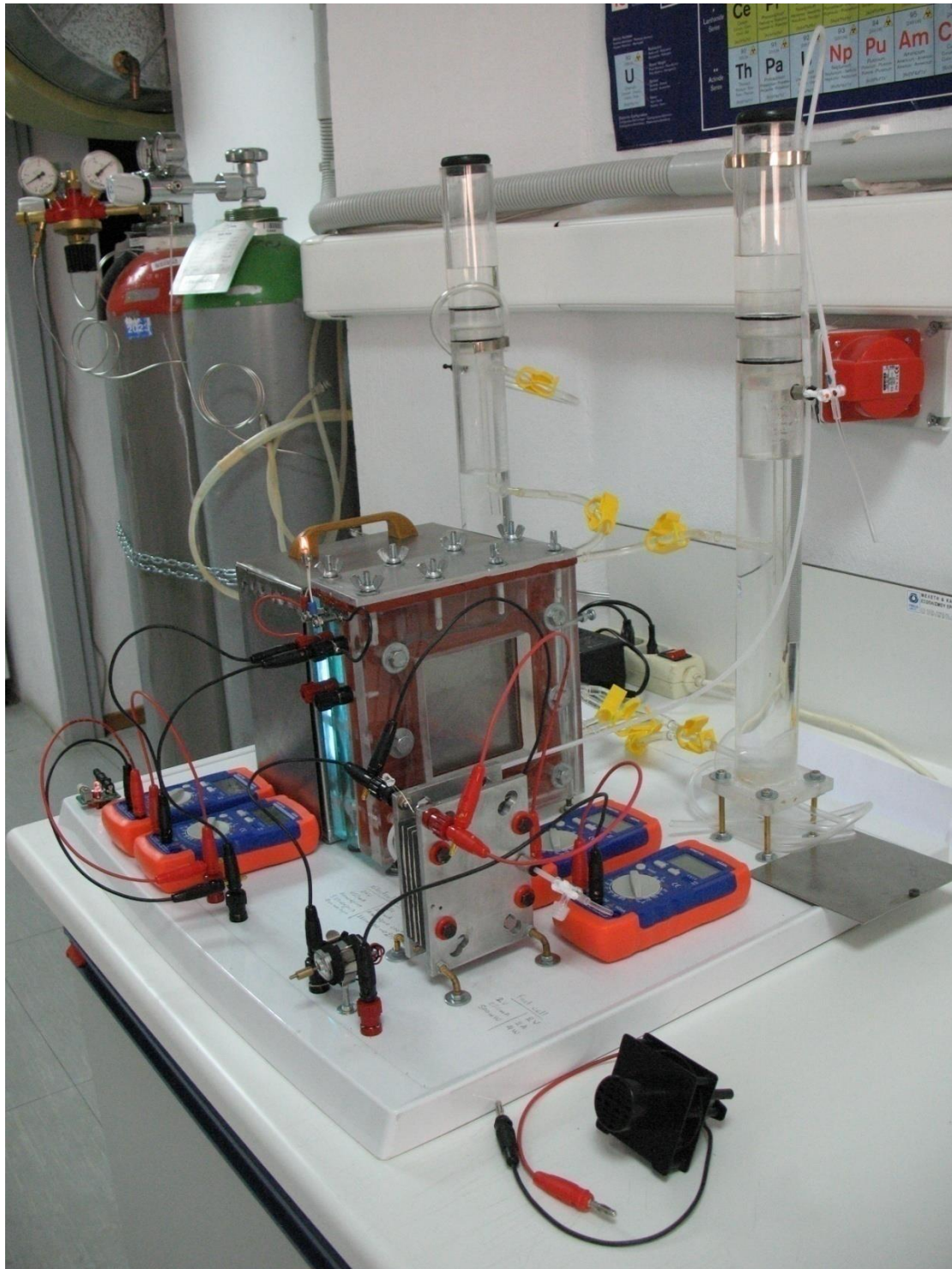


Εικόνα 4. Λειτουργία Μεγάλου & Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος (άλλη όψη)

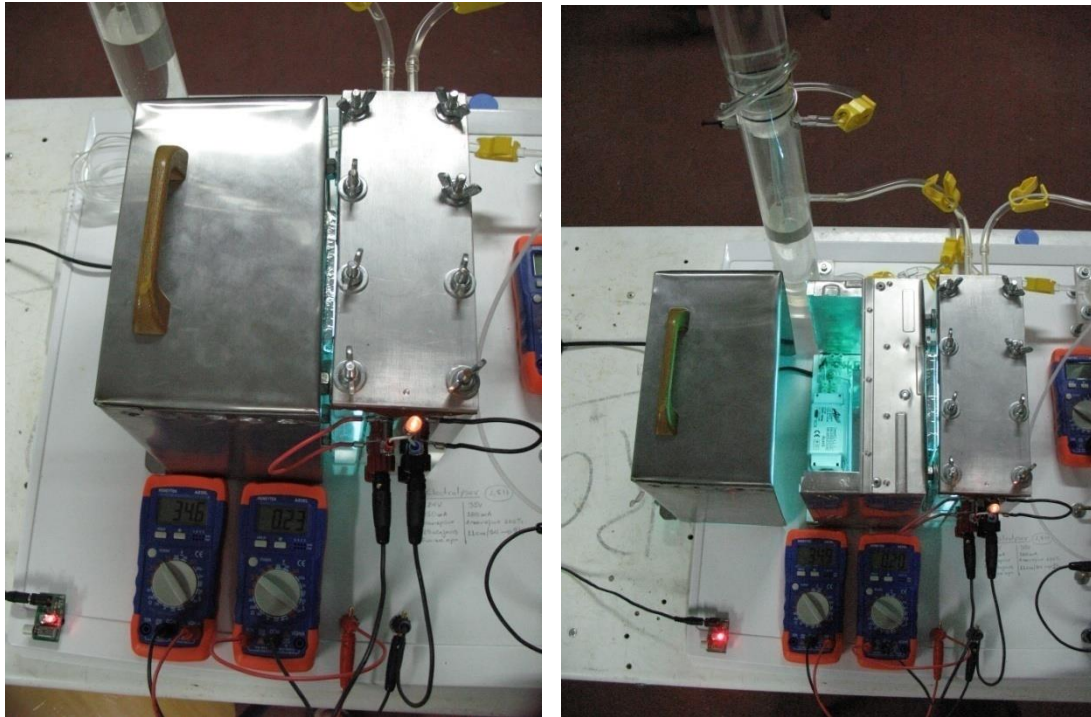


**Εικόνα 5. Τελική Μορφή & Λειτουργία Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος  
με την Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου**

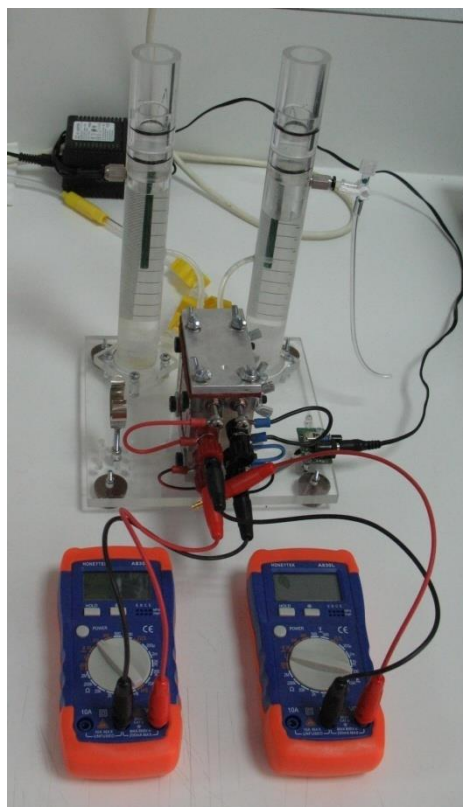




**Εικόνα 6. Τελική Μορφή & Λειτουργία Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος  
με την Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου (άλλη όψη)**



Εικόνα 7. Λειτουργία Μεγάλου Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος



Εικόνα 8. Τελική Μορφή & Λειτουργία Μικρού Φωτοηλεκτροχημικού συστήματος



## Παράρτημα XI (UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector )

### UV340B Digital Pocket Light Meter UVA & UVB Detector Test Range 0~40mW/c m<sup>2</sup> tool



#### Features:

Model: UV LIGHT METER UV340B

Measurable of UVA & UVB

LSI-circuit use provides high reliability and durability

3 3/4 LCD display, maximum indication 3,999

Range: 0~40mW/c m<sup>2</sup>

3 range Measurements: 400μW/c m<sup>2</sup>, 4,000μW/c m<sup>2</sup>, 40mW/c m<sup>2</sup>

UV sensor spectrum: 290~390nm

Accuracy: ±(4%FS+2 digit)

Sensor structure: The exclusive UV photo diode & UV color correction filter.

Sampling Time: 0.5 second

Operating Temperature: -10~40°C(14~104°F)

Operating Humidity: 0~70%Rh

Over-input: Indication of "OL".

Peak Hold Function

Power Supply: 1 \* 9V battery (6F22) (not included)

Meter's Size: 130 \* 72 \* 30mm ; Sensor's Size: 160 \* 57 \* 26mm

Product Weight: 175g

Package Size: 20 \* 15 \* 5.5cm / 7.9 \* 6 \* 2.2in

Package Weight: 412g / 14.5oz

**Package List:** H12457

1 \* SANPO UV340B UV LIGHT METER

1 \* Carrying Bag

1 \* English Manual

