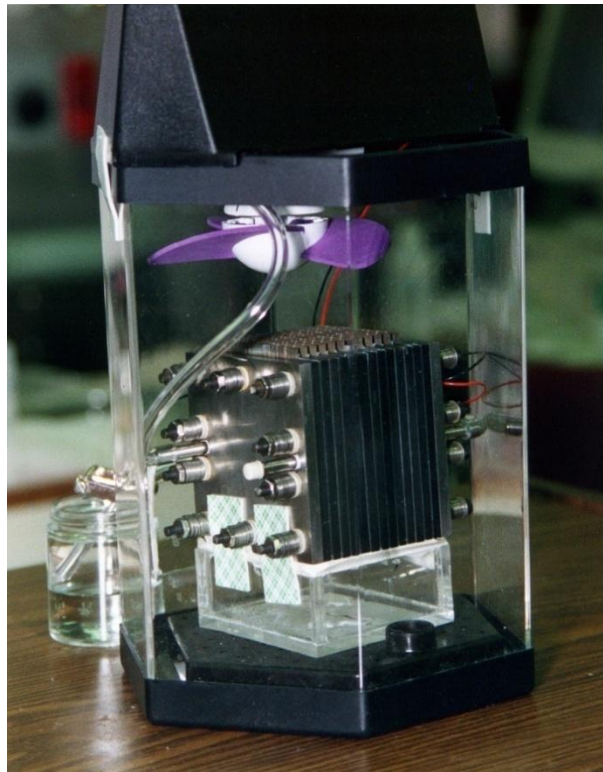


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΦΩΤΟΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ
ΕΝΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ. ΜΙΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.**



ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΠΙΠΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΑΘΑΤΟΣ ΗΛΙΑΣ

ΠΑΤΡΑ 2016

*Αφιερώνεται στον αδερφό μου
και τα αδέρφια του*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Διπλωματική Εργασία που εκπονήθηκε στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας, με τίτλο: «*Συστήματα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας*» και αναφέρεται στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, μέσω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών αποβλήτων. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μία ανανεώσιμη μέθοδο για παραγωγή ενέργειας. Μία μέθοδος αρκετά φιλική στο περιβάλλον και χρήσιμη αφού μπορεί να βρει εφαρμογή ακόμα και σε μεγαλύτερη κλίμακα όπως στη βιομηχανία.

Ευχαριστώ θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Ηλία Σταθάτο, του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού εκπαιδευτικού ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε για την πραγματοποίηση της Εργασίας.

Πίππος Ιωάννης
Απρίλιος 2016

Υπεύθυνη Δήλωση Φοιτητή: Ο κάτωθι υπογεγραμμένος φοιτητής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο φοιτητής
ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΙΠΠΟΣ



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αναφέρεται στη μελέτη των φωτοκυψελών καυσίμων με διπλό σκοπό, την παραγωγή ηλεκτρισμού αλλά και υδρογόνου, μέσω φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών αποβλήτων μέσα σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί. Είναι ένα αντικείμενο το οποίο μελετείται αρκετό καιρό και υπάρχει αρκετό ενδιαφέρον αλλά και βελτιστοποίηση από διάφορους μελετητές οι οποίοι ασχολούνται με αυτό. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το συγκεκριμένο θέμα έχει προσελκύσει αρκετούς ερευνητές για τον λόγο ότι έχει έναν αρκετά φιλικό και οικολογικό χαρακτήρα απέναντι σε θέματα περιβάλλοντος. Ωστόσο, ακόμα ένας λόγος είναι ότι μέσα από μία διαδικασία έχουμε δύο προϊόντα ενέργειας, εξίσου σημαντικά και χρήσιμα για τον άνθρωπο και πιο συγκεκριμένα για τις πλέον καθημερινές του ανάγκες, από τη πιο απλή έως την πιο απαιτητική.

Το θέμα έχει αναπτυχθεί σε μόλις δύο κεφάλαια. Ο λόγος είναι ότι αναπτύσσονται αρκετά εκτενέστερα και τα δύο αυτά κεφάλαια, με αρκετά υποκεφάλαια και έτσι είναι αρκετά πιο εύκολο στην ανάγνωση και στην άμεση κατανόηση. Στα δύο κεφάλαια αναπτύσσεται η θεωρητική ανάλυση του θέματος και ο τρόπος κατασκευής τους, στα κεφάλαια ένα και δύο, αντίστοιχα.

Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται μία εκτενής ανάλυση του θέματος το οποίο θα αναπτυχθεί, όπως ο τρόπος λειτουργίας και οι ιδιότητες των φωτοκυψελών καυσίμων. Αναλύονται όροι όπως κατάλυση και φωτοκατάλυση, κυψέλη καυσίμου (λειτουργία αλλά και απλή συνδεσμολογία εκπαιδευτικής μονάδας), ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτης. Επίσης γίνεται εξήγηση του τρόπου παρασκευής υδρογόνου από μία τέτοια μονάδα. Ωστόσο, αναλύονται τα υλικά κατασκευής, η συμπεριφορά των υλικών, τα μειονεκτήματα αλλά και τα πλεονεκτήματα αυτών.

Έπειτα στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύεται και παρουσιάζεται ο τρόπος κατασκευής και οι πραγματικές μετρήσεις και αποτελέσματα των φωτοκυψελών αυτών αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται η επιλογή ουσιών, η απόδοση τους βασισμένη σε διάφορα πειραματικά μοντέλα υπολογισμού, εξηγούνται κάποια φαινόμενα τα οποία προκύπτουν κατά τη παρασκευή και μελέτη γενικότερα και τέλος παρουσιάζονται διάφορα γραφήματα που αφορούν τον τρόπο λειτουργίας τους.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι αρκετά ενθαρρυντικά αφού φαίνεται ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί άμεσα με αρκετό κέρδος και όφελος, τόσο οικονομικό αλλά και περιβαλλοντολογικό. Βέβαια, η τεχνολογία είναι ακόμα υπό ανάπτυξη ώστε να φθάσει σε επίπεδα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα, όπως ο κόσμος της βαριάς βιομηχανίας (αναλογιστείτε όλα αυτά τα απόβλητα οργανικά και μη), όμως οι μελετητές εκεί έξω είναι αρκετά αισιόδοξοι ότι θα μπορέσουν να βελτιστοποιήσουν τη συγκεκριμένη τεχνολογία και να την τελειοποιήσουν ώστε στο άμεσο μέλλον να είναι έτοιμη προς χρήση για μερικούς αλλά και έτοιμη για πώληση για κάποιους άλλους. Όλοι έχουν να κερδίσουν κάτι, οπότε το μόνο που πρέπει να κάνουμε είναι να περιμένουμε το επόμενο μεγάλο βήμα της επιστήμης στο συγκεκριμένο κλάδο.

Abstract

The present thesis refers to the study of photofuelcells with the dual function of producing electricity and hydrogen through the photocatalytic degradation of organic wastes within the photoelectrochemical cell. It is an subject with a cutting-edge technology with emerge scientific interest in which the optimization of the various researchers who deal with it. It is important to note that this specific subject has attracted the scientific interest of many researchers on the ground that it has a quite friendly and ecological character towards environment issues. However, another reason is that through one process we have two energy products, equally important and useful to humans and in particular for their most everyday needs, from the simplest one to the most demanding.

The subject has been developed in two main chapters. The reason is that these chapters are developed in length, with several subchapters and thus it is much more readable and direct understanding. In these two chapters it is developed the theoretical analysis of the subject and the way of their construction, in chapters one and two respectively.

In Chapter one I present an extensive analysis of the topic of photofuelcells and how it can be developed, such as the methods of operation and the properties of photofuelcells. In particular, I analyze terms such as the catalysis and the photo catalysis, the fuel cell (operation but also simple wiring of educational unit), the electrodes and the electrolyte. Also, it is explained the way of hydrogen production of such a unit. However, I also analyze the materials of construction, the behavior of the materials and finally the disadvantages and the advantages of them.

Moreover in the second chapter, it is analyzed and presented the way of construction, the real measurements and the results of these photofuelcells respectively. More specifically, it is analyzed the choice of the substances, their performance based on several experimental calculation models, while there are explained some phenomena which have been arisen during the preparation. Finally there are presented several graphs which concern their mode of functioning.

The conclusions obtained are quiet encouraging since it seems that the particular technology can be applied directly with enough profit and benefit, both economic and environmentally. Of course, the technology is still under development in order to reach a level of implementation on a large scale, such as the world of heavy industry (consider all these organic waste and not), as well as the researchers are quite optimistic that they will be able to optimize the particular technology and to make it perfect so as in the near future to be ready to produce them in large quantities.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ.....	1
1.1	ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ (ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑ).....	1
1.2	ΗΜΙΚΕΛΙΑ (HALF CELLS).....	2
1.3	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ.....	2
2.	ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	3
3.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	4
3.1	ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	4
3.1.1	Ομογενής φωτοκατάλυση.....	4
3.1.2	Ετερογενής Φωτοκατάλυση.....	5
4.	ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	6
4.1	ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	7
4.2	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ΤΥΠΟΥ PEM).....	8
4.3	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM.....	9
4.4	ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΔΙΠΛΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΑ).....	9
5.	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ.....	11
6.	ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	11
7.	ΒΑΣΙΚΟΙ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ.....	12
8.	ΦΩΤΟΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (PHOTOFUJELCELL-PFC).....	14
9.	ΒΑΣΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ.....	14
10.	ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΥΧΝΑ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ.....	17
10.1	ΦΩΤΟΑΝΟΔΟΣ.....	17
10.1.1	Ηλεκτρόδια φωτοανόδου.....	18
10.1.2	Επιλογή φωτοκαταλύτη.....	19
10.1.2.1	Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ως φωτοάνοδος.....	19
10.1.2.2	Φωτοκυψέλη καυσίμου με φωτοάνοδο βασισμένη σε $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20
10.1.2.3	Άλλοι ημιαγωγοί και ανάλυση συμπεριφοράς και ιδιοτήτων τους (CB, VB, Eg)....	28
10.1.3	Χαλκογενίδες μη-οξείδια.....	29

10.1.4	Νοθεία (doping) τιτανίας για απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας.....	30
10.1.5	Η τιτάνια σε συστήματα συνδυασμού καταλύτη	31
10.1.6	Μονοδιάστατη νανοδομή διοξειδίου του τιτανίου	35
10.1.7	Συνδυασμός της τιτανίας με νανοδομές άνθρακα	36
10.2	ΚΑΘΟΔΟΣ	36
10.3	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ.....	38

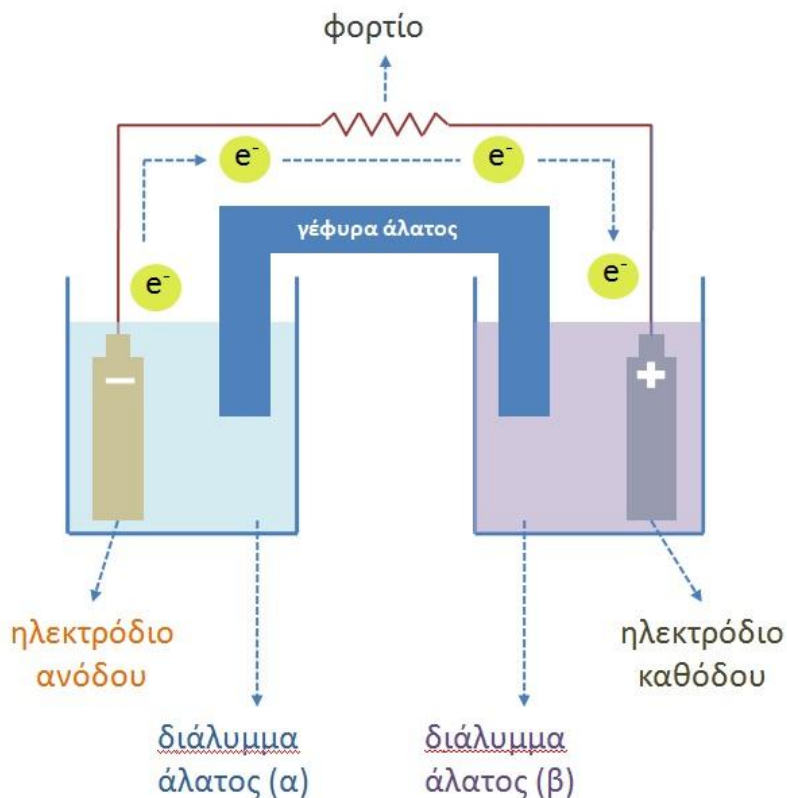
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ PECCELLS	40
2.1	ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΜΗ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	41
2.1.1	Επιλογή των φωτοαποικοδομήσιμων ουσιών	41
2.2	ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ (PECCELLS)	43
2.2.1	Μοντέλα υπολογισμού φωτοηλεκτροχημικών κελιών.....	43
2.2.2	Το φαινόμενο του διπλασιασμού του ρεύματος.....	45
2.3	ΦΩΤΟΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΑΛΛΟΦΑΝΟΥΣ-ΤΙΤΑΝΙΑΣ.....	47
2.3.1	Δομή της φωτοκυψέλλης καυσίμου	48
2.3.2	Φωτοκαταλυτική αντίδραση στα ηλεκτρόδια	49
2.3.3	Ιδιότητες ηλεκτροδίων	51
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	56
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	57
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ

Το ηλεκτροχημικό κελί είναι μία συσκευή η οποία είναι ικανή να παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων ή να διευκολύνει να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις με τη βοήθεια ηλεκτρικής ενέργειας. Το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί ανακαλύφθηκε το 1800 από τον ιταλό Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta και είναι η μέχρι σήμερα γνωστή σε όλους μας μπαταρία, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχ. 1.1.



Σχήμα 1.1: Ηλεκτροχημικό κελί

1.1 ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ (ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑ)

Η πρώτη ηλεκτρική μπαταρία (έτος 1800) ή αλλιώς ο ηλεκτρικός συσσωρευτής είναι το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί που έχει κατασκευαστεί. Είναι χημική πηγή ρεύματος ικανή να αποθηκεύσει ηλεκτρική ενέργεια (αφού τη μετατρέψει σε

χημική) και όταν χρειαστεί έχει την ικανότητα να αποδώσει αυτή την ηλεκτρική ενέργεια σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

1.2 ΗΜΙΚΕΛΙΑ (HALF CELLS)

Κάθε ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ημικελιά (half cells). Κάθε ένα από αυτά τα δύο κελιά αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο και έναν ηλεκτρολύτη. Τα δύο αυτά ημικελιά άλλες φορές χρησιμοποιούν τον ίδιο ηλεκτρολύτη και άλλες φορές όχι. Οι χημικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος εντός του εκάστοτε κελιού ενδέχεται να περιλαμβάνουν τον ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόδια ή κάποια εξωτερική ουσία (όπως συμβαίνει στις κυψέλες καυσίμων όπου μπορεί να χρησιμοποιούν υδρογόνο σε μορφή αερίου ως αντιδρών στοιχείο). Σε ένα πλήρες ηλεκτροχημικό κελί, στο ένα ημικελί το ένα είδος χάνει ηλεκτρόνια (φαινόμενο οξειδωσης) από το ηλεκτρόδιο ενώ στην άλλη μεριά στο άλλο ημικελί το άλλο είδος αποκτά ηλεκτρόνια (φαινόμενο αναγωγής) από το ηλεκτρόδιο του.

Η γέφυρα άλατος χρησιμοποιείται συνήθως για να αποτραπεί η ιονική επαφή μεταξύ των δύο ημικελιών λόγω διαφορετικού ηλεκτρολύτη αλλά και για να αποτραπεί η μίξη των δύο διαλυμάτων το οποίο μπορεί να προκαλέσει μη επιθυμητές αντιδράσεις.

Όσο τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ένα ημικελί στο άλλο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού. Σε περίπτωση που δεν αποτρεπόταν η ιονική επαφή αυτή η διαφορά δυναμικού θα είχε ως αποτέλεσμα την γρήγορη αποτροπή ροής ηλεκτρονίων από τη μία πλευρά προς την άλλη και άμεσα τη διακοπή παροχής ενέργειας. Η γέφυρα άλατος επιτρέπει τη ροή των αρνητικών αλλά και θετικών ιόντων ώστε να διατηρήσει τη κατανομή φορτίου σε σταθερή κατάσταση μεταξύ των δοχείων οξειδωσης και αναγωγής κρατώντας τα περιεχόμενα χωριστά.

1.3 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ

Η ηλεκτρική μπαταρία αποτελείται από ένα δοχείο-περίβλημα-κέλυφος το οποίο είναι κατασκευασμένο από ένα μονωτικό υλικό το οποίο μπορεί να διαφέρει, μπορεί να είναι κάποιο είδος πλαστικού, κάποιο γυαλί ή εβονίτη (χημικό πολυμερές μαύρου χρώματος και σκληρό) μέσα στο οποίο υπάρχει ένας ηλεκτρολύτης ο οποίος είναι οξύ και άλλοτε αλκάλιο μέσα στο οποίο βυθίζονται τα ηλεκτρόδια αυτής.

Η σύνδεση των δύο ηλεκτροδίων σε κάποιο εξωτερικό κύκλωμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρεύματος το οποίο θα διαρρέει και την μπαταρία, το οποίο θα έχει ως άμεση επίπτωση την εκφόρτιση της μπαταρίας.

2. ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Με τον όρο κατάλυση (catalysis) ορίζουμε την αύξηση του ποσοστού μια χημικής αντίδρασης λόγω της συμμετοχής μίας πρόσθετης ουσίας που ονομάζεται καταλύτης. Με την βοήθεια ενός καταλύτη μπορούμε να πετύχουμε δύο βασικά πράγματα. Πρώτον μπορούμε να επιταχύνουμε κάποια αντίδραση (σε αυτή τη περίπτωση χημική) και δεύτερον η ενέργεια που θα έχουμε δαπανήσει θα είναι λιγότερη απ' ό,τι αν δεν είχαμε χρησιμοποιήσει τον καταλύτη.

Λόγω του ότι οι καταλύτες είναι μη καταναλώσιμοι, μπορούμε να τους ανακυκλώσουμε. Συνήθως χρησιμοποιούνται μικρά ποσοστά αυτών στις διάφορες εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα με την παρουσία ενός καταλύτη απαιτείται λιγότερη ελεύθερη ενέργεια για να φθάσει στην κατάσταση μετάβασης όμως η συνολική ελεύθερη ενέργεια από τα αντιδρώντα προς τα προϊόντα της αντίδρασης δεν αλλάζει. Ένας καταλύτης μπορεί να συμμετέχει σε πολλαπλούς χημικούς μετασχηματισμούς. Το αντίθετο του καταλύτη, δηλαδή μια ουσία που μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι ένας αναστολέας. Η επίδραση του καταλύτη μπορεί να διαφέρει λόγω της παρουσίας άλλων ουσιών που είναι γνωστές ως αναστολείς (μειώνει τη καταλυτική δραστηριότητα) ή υποκινητές (αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας).

Οι καταλυτικές αντιδράσεις έχουν χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (λόγω περιορισμού του ρυθμού ενεργοποίησης ελεύθερης ενέργειας) από το αντίστοιχο μη καταλυτικό αντιδρών, ως αποτέλεσμα αυτού έχουμε έναν υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία για την ίδια συγκέντρωση αντιδρώντος. Παρ' όλα αυτά οι λεπτομερείς μηχανισμοί της κατάλυσης είναι αρκετά πολύπλοκοι.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι καταλύτες μπορούν να επηρεάσουν το περιβάλλον της αντίδρασης ευνοϊκά ή όχι. Για παράδειγμα, οι καταλύτες οξέως για την αντίδραση των ενώσεων του καρβονυλίου είτε θα σχηματίσουν συγκεκριμένα ενδιάμεσα τα οποία δεν παράγονται φυσικά, ή θα προκαλέσει διάσπαση των αντιδραστηρίων σε μορφές αντιδρώντων.

Οι καταλυτικές αντιδράσεις είναι τυπικές χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα επαφής των αντιδρώντων στο στάδιο προσδιορισμού ρυθμού. Συνήθως, ο καταλύτης συμμετέχει σε αυτό το βραδύτερο στάδιο, και τα ποσοστά περιορίζονται από το ποσό του καταλύτη και τη «δραστηριότητα» του. Σε ετερογενή κατάλυση, η διάχυση των αντιδραστηρίων στην επιφάνεια και διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια μπορεί να προσδιορίσει το βαθμό. Ένας καταλύτης που βασίζεται σε νανοϋλικό είναι ένα παράδειγμα ενός ετερογενούς καταλύτη. Ανάλογες εκδηλώσεις που σχετίζονται με την πρόσδεση του υποστρώματος και τη διάσπαση του προϊόντος ισχύει για τους ομογενείς καταλύτες.

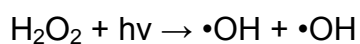
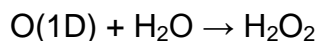
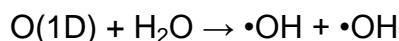
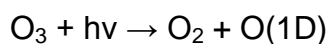
3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκατάλυση όσων αφορά τη χημεία είναι η επιτάχυνση μίας φωτό-αντίδρασης με τη παρουσία ενός καταλύτη. Στη καταλυόμενη φωτόλυση το φως απορροφάται από ένα προσροφητικό υπόστρωμα. Στη φωτοπαραγόμενη κατάλυση η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (PCA) εξαρτάται από την ικανότητα του καταλύτη να δημιουργήσει ζευγάρια ηλεκτρονίων και οπών, τα οποία παράγουν ελεύθερες ρίζες (ρίζες υδροξυλίου) ικανές να υποβληθούν σε δευτερεύουσες αντιδράσεις. Η πρακτική της εφαρμογή κατέστησε ικανή την ανακάλυψη της ηλεκτρόλυσης του νερού μέσω του διοξειδίου του τιτανίου. Η εμπορικά χρησιμοποιούμενη διαδικασία ονομάζεται προηγμένη διαδικασία οξειδωσης (AOP). Ωστόσο υπάρχουν πολλοί τρόποι που μπορεί να διεξαχθεί η παραπάνω διαδικασία. Μπορεί να περιλαμβάνουν TiO_2 ή ακόμη και τη χρήση του υπεριώδους φωτός. Γενικά ο καθοριστικός παράγοντας είναι η παραγωγή και η χρήση ρίζας υδροξυλίου.

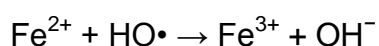
3.1 ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

3.1.1 Ομογενής φωτοκατάλυση

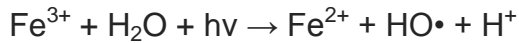
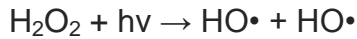
Στην ομογενή φωτοκατάλυση τα αντιδρώντα αλλά και οι φωτοκαταλύτες υπάρχουν στην ίδια φάση. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ομογενείς φωτοκαταλύτες περιλαμβάνουν το όζον και τα συστήματα photo-fenton (Fe^+ and $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$). Τα αντιδρώντα είδη είναι OH το οποίο χρησιμοποιείται για διαφορετικούς σκοπούς. Ο μηχανισμός των ριζών του υδροξυλίου παραγωγής από το όζον μπορεί να ακολουθήσει δύο δρόμους.



Έτσι, τα συστήματα Fenton παράγουν ρίζες υδροξυλίου μέσω του παρακάτω μηχανισμού:



Στην τύπου photo-fenton διαδικασία, θα πρέπει να εξετάζονται επιπρόσθετες πηγές ριζών υδροξυλίου: μέσω φωτόλυσης H_2O_2 και μέσω της μείωσης ιόντων Fe^{3+} υπό το υπεριώδες φως.



Η αποτελεσματικότητα των διαδικασιών τύπου Fenton επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους λειτουργίας, όπως η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το pH και η ένταση της υπεριώδους. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η ικανότητα της χρήσης ηλιακού φωτός με φως ευαισθησίας έως 450 nm, αποφεύγοντας έτσι το υψηλό κόστος των λαμπτήρων UV και της ηλεκτρική ενέργειας.

Αυτές οι αντιδράσεις έχουν αποδειχθεί πιο αποδοτικές από άλλες φωτοκαταλύσεις αλλά τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι οι χαμηλές τιμές pH που απαιτούνται, δεδομένου ότι ο σίδηρος καθιζάνει σε υψηλότερες τιμές pH και το γεγονός ότι ο σίδηρος πρέπει να αφαιρεθεί μετά την αγωγή.

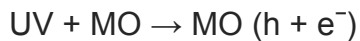
3.1.2 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει τον καταλύτη σε μία διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Είναι μία διαδικασία που περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία αντιδράσεων, όπως ήπιες ή ολικές οξειδώσεις, αφυδρογόνωση, μεταφορά υδρογόνου, απόθεση μετάλλων, αποτοξίνωση νερού, απομάκρυνση αερίων ρύπων κ.α.

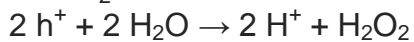
Οι πιο κοινές ετερογενείς φωτοκαταλύτες είναι αυτοί που στηρίζονται σε οξειδία των μετάλλων μεταπτώσεως και γενικά ανόργανων ημιαγωγών. Σε αντίθεση με τα μέταλλα, τα οποία έχουν μια συνέχεια των ηλεκτρονικών καταστάσεων οι ημιαγωγοί έχουν μία κενή ενεργειακή περιοχή όπου δεν υπάρχουν επίπεδα ενέργειας τα οποία να είναι διαθέσιμα ώστε να προωθήσουν την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής το οποίο παράγεται από τη φωτοενεργοποίηση του στερεού. Η κενή αυτή περιοχή η οποία εκτίνεται από τη κορυφή της γεμάτης ζώνης σθένους έως το κάτω μέρος της κενής ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται χάσμα. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το διάκενο ζώνης υλικού απορροφάται από τον ημιαγωγό, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας μια θετική οπή στη ζώνη σθένους. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο και η οπή μπορεί να επανασυνδεθούν και να απελευθερωθεί ενέργεια η οποία αποκτήθηκε από τη διέγερση των ηλεκτρονίων ως θερμότητα. Η επανασύνδεση είναι ανεπιθύμητη και οδηγεί σε αναποτελεσματική φωτοκατάλυση.

Ο απώτερος στόχος της διαδικασίας είναι να έχουμε μια αντίδραση μεταξύ των διεγερμένων ηλεκτρονίων με ένα οξειδωτικό για να παραχθεί ένα κατώτερο προϊόν, καθώς επίσης και μία αντίδραση μεταξύ των οπών που δημιουργούνται με ένα αντιδρών για να παραχθεί ένα οξειδωμένο προϊόν. Λόγω της δημιουργίας θετικών οπών και ηλεκτρονίων, στην επιφάνεια του ημιαγωγού λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής. Στην οξειδωτική αντίδραση, οι θετικές οπές αντιδρούν με την παρούσα υγρασία στην επιφάνεια και παράγεται μια ρίζα υδροξυλίου.

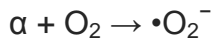
Οξειδωτικές αντιδράσεις λόγω φωτοκαταλυτικής δράσης:



MO (metal oxide)



Η αναγωγική αντίδραση λόγω φωτοκαταλυτικής δράσης:



Τελικά, οι ρίζες υδροξυλίου δημιουργούνται και στις δύο αντιδράσεις. Αυτές οι ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ οξειδωτικό χαρακτήρα και μη εκλεκτικό δυναμικό οξειδοαναγωγής ($E_0 = 3.06 \text{ V}$).

4. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η πρώτη κυψέλη καυσίμου δημιουργήθηκε από τον Sir William Grove το 1839, έναν Άγγλο φυσικό και παρατίθεται παρακάτω στην Εικ. 4.1.

Η κυψέλη καυσίμου είναι μία κατασκευή-μηχανισμός η οποία μετατρέπει την ηλεκτροχημική ενέργεια σε ηλεκτρική αλλά και αντίστροφα. Επίσης, έχει τη συμπεριφορά μίας κοινής μπαταρίας και κατά τη διάρκεια λειτουργίας της, Εκτός από τη παραγόμενη ενέργεια, παράγεται θερμότητα καθώς και νερό.

Η τεχνολογία αυτή είναι πολλά υποσχόμενη και ήδη εντός του έτους αναμένεται να κυκλοφορήσει το πρώτο αυτοκίνητο μαζικής παραγωγής με αποκλειστικά κυψέλες καυσίμου, όπως φαίνεται στην Εικ. 4.2.



Εικόνα 4.1: Εκπαιδευτική κυψέλη καυσίμου



Εικόνα 4.1: Κυψέλη καυσίμου αυτοκινήτου

4.1 ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

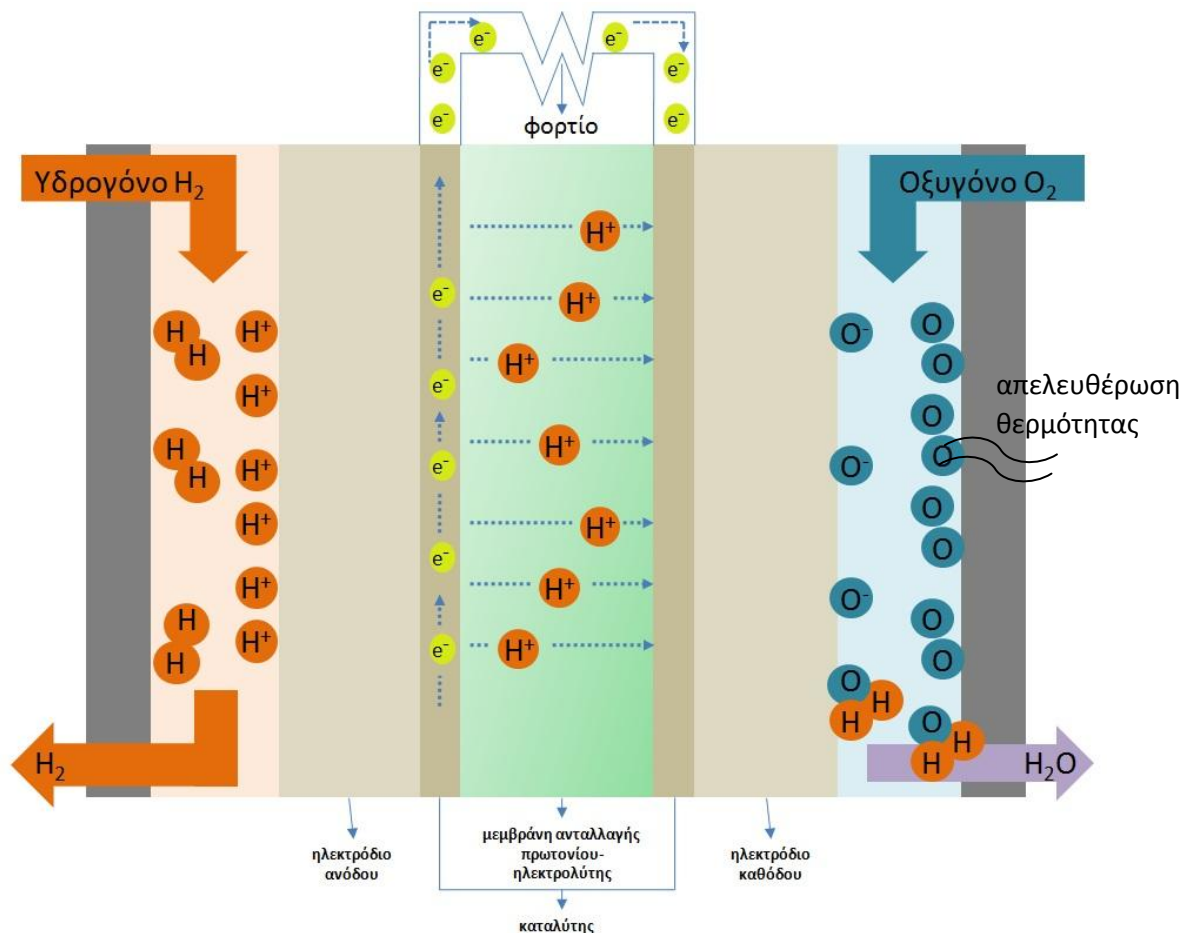
Πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν πολλοί τύποι κυψελών καυσίμων και η κατανομή τους γίνεται με βάση τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται και γενικότερα να βρίσκει εφαρμογή ο τύπος μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίου, ή αλλιώς PEM (proton exchange membrane).

Στον παρακάτω Πιν. 4.1 θα βρείτε όλους τους τύπους κυψελών που υπάρχουν σήμερα με την ονομασία τους αλλά και την εφαρμογή τους.

Πίνακας 4.1: Τύποι κυψέλης καυσίμων και που βρίσκουν εφαρμογή

Τύπος κυψέλης καυσίμου (FC)	Εφαρμογή
Αλκαλική (AFC)	Διάστημα
Φωσφορικού οξέως (PAFC)	Εμπορικά διαθέσιμος
Στερεού πολυμερές (PEMFC)	<i>Αυτοκινητοβιομηχανία</i>
Τηκτού ανθρακικού άλατος (MCFC)	Παραγωγή ενέργειας
Στερεού οξειδίου (SOFC)	Παραγωγή ενέργειας
Άμεσης μεθανόλης (DMFC)	Υπό ανάπτυξη

4.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ΤΥΠΟΥ PEM)



Σχήμα 4.2: Δομή κυψέλης καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από την άνοδο, τη κάθοδο, τον καταλύτη και τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων.

Όπως προαναφέρθηκε ο τύπος PEM της κυψέλης καυσίμου φανερώνει τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Στην κυψέλη καυσίμου υπάρχουν δύο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από μία μεμβράνη-ηλεκτρολύτη. Μεταξύ της πολυμερισμένης μεμβράνης και των δύο ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη.

Όταν η κυψέλη τροφοδοτηθεί με υδρογόνο (αριστερή πλευρά Σχ. 4.2) τότε το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή το ηλεκτρόδιο ανόδου, λόγω επαφής του με τον καταλύτη θα διαχωρίσει το υδρογόνο σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου H⁺ και ηλεκτρόνια e⁻. Λόγω κατασκευής του ηλεκτροδίου ανόδου αλλά και του καταλύτη η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου γίνεται με ομογενή τρόπο. Έπειτα, τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κυκλώματος προς τη κάθοδο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρισμού αφού η μεμβράνη επιτρέπει μόνο την ανταλλαγή πρωτονίων και όχι των ηλεκτρονίων. Βέβαια, αυτός είναι και ο λόγος που τα υλικά της ανόδου και του καταλύτη είναι αγώγιμα.

Στη συνέχεια τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο εισέρχεται συνεχώς

στη κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, (από τον αέρα της ατμόσφαιρας) με αποτέλεσμα να παράγεται νερό αλλά και θερμότητα. Εδώ, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου.

Η δουλειά του καταλύτη είναι γενικότερα η επιτάχυνση διαδικασιών. Πιο συγκεκριμένα στην άνοδο είναι η επιτάχυνση της διάσπασης του μορίου του υδρογόνου ενώ στη κάθοδο είναι η επιτάχυνση της διαδικασίας της ένωσης υδρογόνου και οξυγόνου για τη δημιουργία του νερού από τα συστατικά του.

Τη στιγμή που σχηματίζεται το νερό εκτός από μόρια οξυγόνου και ιόντα υδρογόνου συμμετέχουν και τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος που αναφέρθηκε παραπάνω.

Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Επίσης, όσον αφορά την μορφή του καταλύτη, είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιείται η εκτεθειμένη επιφάνεια του.

Αναφορικά οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε μία κυψέλη καυσίμου είναι οι εξής:

Από τα αριστερά προς τα δεξιά της κυψέλης καυσίμου:

Στην άνοδο: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Στην κάθοδο: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Τελική αντίδραση: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

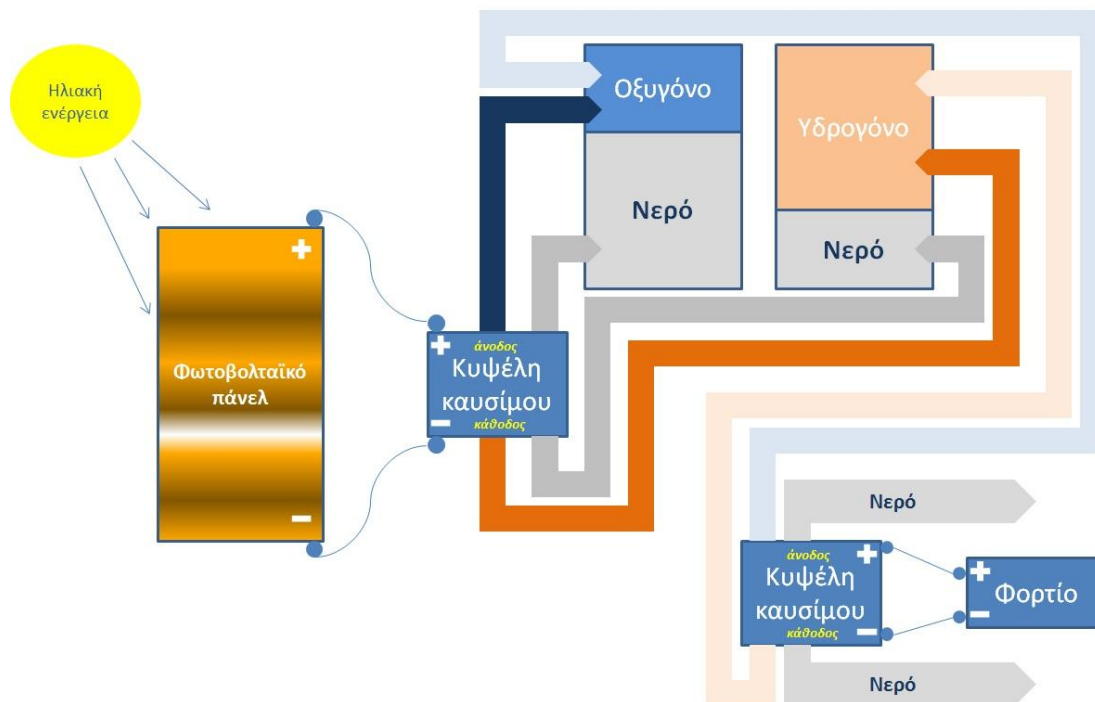
4.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM

Οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμων έχουν απόδοση 24-32% και λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (70 - 90°C) αλλά παράγουν αρκετή ισχύ ώστε να βρουν εφαρμογή σε καθημερινές ενεργειακές ανάγκες, όπως η κίνηση ενός οχήματος. Ο λόγος είναι ότι μπορούν να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος (επιτάχυνση και επιβράδυνση σε ένα όχημα). Η ισχύς μπορεί να κυμανθεί από 50 έως 250kW. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι αυτός ο τύπος είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα.

4.4 ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΔΙΠΛΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΑ)

Στο παρακάτω σχήμα θα δούμε και θα περιγράψουμε τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου όταν αυτή είναι κατάλληλα συνδεδεμένη ώστε να κάνει διάσπαση του νερού με τη παροχή ενέργειας από κάποια πηγή ενέργειας αλλά και την πιο συνηθισμένη λειτουργία της, την παραγωγή ενέργειας μέσω της οξειδωσης.

Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι στο Σχ. 4.3 περιγράφεται μία διαδικασία αφού η μία είναι η αντίστροφη της άλλης και ανάποδα. Θα το χωρίσουμε σε δύο φάσεις για να γίνει πιο κατανοητό.



Σχήμα 4.3: Κύκλωμα (καλωδίωση και σωλήνωση) κυψέλης καυσίμου σε α) λειτουργία διάσπασης νερού και β) λειτουργία οξειδωσης και παραγωγής ενέργειας.

Σε πρώτη φάση θα χρησιμοποιήσουμε μία κυψέλη καυσίμου για να κάνουμε τη διάσπαση του νερού. Σαν πηγή ενέργειας (αριστερό μέρος Σχ. 4.3) έχει τοποθετηθεί ένα φωτοβολταϊκό πάνελ το οποίο θα κάνει την απαραίτητη παραγωγή ενέργειας ώστε να γίνει η διάσπαση των μορίων του νερού και έπειτα η αποθήκευση τους στις δύο αποθήκες. Αφού γίνει η διάσπαση του νερού θα αποθηκευθούν ξεχωριστά υδρογόνο και οξυγόνο.

Σε δεύτερη φάση θα χρησιμοποιήσουμε μία δεύτερη κυψέλη καυσίμου και θα τροφοδοτήσουμε αυτήν με υδρογόνο και οξυγόνο και σαν αποτέλεσμα αυτού θα έχουμε την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρισμού) την δημιουργία κάποιας ποσότητας νερού αλλά ταυτόχρονα και την παραγωγή κάποιας θερμότητας.

Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι απαραίτητη προϋπόθεση για τη διάσπαση του νερού (φάση α) είναι το νερό που θα χρησιμοποιήσουμε να είναι αποσταγμένο. Επίσης η καθαρότητα του καυσίμου στη φάση β παίζει σημαντικό ρόλο καθώς η κυψέλη καυσίμου είναι πολύ ευαίσθητη.

5. ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ

Αφού αναλύθηκαν όλες οι παραπάνω εισαγωγικές έννοιες, τώρα μπορούμε να μιλήσουμε για το αρχικό θέμα και να κάνουμε εμβάθυνση των εννοιών αλλά και των ορισμών.

Όπως αναφέρεται και στον τίτλο η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά έναν νέο και διαφορετικό τρόπο εκμετάλλευσης των φωτοηλεκτροχημικών κελιών παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια αλλά και υδρογόνο εκμεταλλευόμενα την ηλιακή ενέργεια.

Αυτά για τα οποία θα μιλήσουμε και θα αναφέρουμε είναι οι φωτοκυψέλες καυσίμων (photofuelcells).

Παρακάτω θα αναλυθούν, όλα τα μέρη που απαρτίζουν μία φωτοκυψέλη καυσίμου, ο τρόπος λειτουργίας της αλλά και τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται.

Σε ένα επόμενο κεφάλαιο θα δείξουμε πως μπορεί να κατασκευαστεί (σε εργαστηριακό επίπεδο) και θα γίνει σχολιασμός της πειραματικής-εργαστηριακής εφαρμογής.

6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και υδρογόνου από την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των οργανικών αποβλήτων σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) είναι ένα πολύ ενδιαφέρον-ελκυστικό σχέδιο. Ο λόγος είναι ότι υπάρχει διπλό περιβαλλοντικό όφελος. Πρώτον, μπορούν να καταναλωθούν απορρίμματα και δεύτερον η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε μία μορφή χρήσιμης ενέργειας όπως είναι η ηλεκτρική ενέργεια αλλά και το υδρογόνο.

Η ιδέα αυτή δεν είναι νέα, αλλά έχει επανεμφανιστεί ένα μεγάλο ενδιαφέρον πρόσφατα. Πρέπει να αναφέρουμε ότι η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από την φωτοαποικοδόμηση οργανικών αποβλήτων σκιάζεται λόγω της πιο δημοφιλούς ιδέας της διάσπασης του νερού.

Πράγματι αυτά τα δύο θέματα μελετούνται παράλληλα αφού η βασική φωτοκαταλυτική αρχή είναι παρόμοια με αποτέλεσμα να αποτελούν ένα ενιαίο τομέα έρευνας και έχουν την ίδια προέλευση.

Η πιο διάσημη επιστημονική δημοσίευση που έχει επηρεάσει την ανάπτυξη του συγκεκριμένου πεδίου είναι μία δημοσίευση του έτους 1972 από τον Fujishima και τον Honda, στην οποία περιγράφεται η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο ημιαγωγού (μονοκρυσταλικού ρουτιλίου). Το έργο αυτών των δύο αποτέλεσε σημείο αναφοράς για πολλές μεταγενέστερες ερευνητικές προσπάθειες. Από τότε έως σήμερα υπήρξε μεγάλο πλήθος ερευνών που έχουν δημοσιευθεί. Μετά τον αρχικό ενθουσιασμό, το ενδιαφέρον έχει μειωθεί. Ωστόσο, η ευρεία εμπειρία που συγκεντρώθηκε για

περισσότερα από 30 χρόνια μελετών πάνω σε θέματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ουσιών, η ανάπτυξη νέων νανοδομημένων φωτοκαταλυτών, η βελτιστοποίηση των μεθόδων του υλικού εναποθέσεως και γενικότερα η εκπληκτική πρόοδος της επιστήμης υλικών σε συνδυασμό με την αύξηση της ευαισθητοποίησης σε περιβαλλοντικά θέματα έχουν δημιουργήσει ενθουσιασμό για αυτό τον τομέα.

7. ΒΑΣΙΚΟΙ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Όσον αφορά τη παραγωγή υδρογόνου από αποικοδόμηση οργανικών ουσιών με τη παρουσία φωτοκαταλύτη μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου
2. Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου

Με τον όρο φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, συνήθως εννοούμε τη παραγωγή υδρογόνου μέσω ετερογενούς φωτοκάταλυσης χρησιμοποιώντας μορφή σκόνης ή με την υποστήριξη καθαρού ή συνδυασμένου φωτοκαταλύτη.

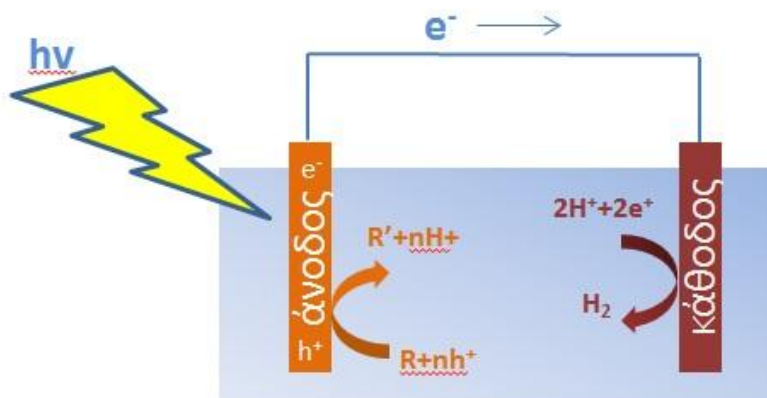
Αρχικά ο φωτοκαταλύτης διεγείρεται μέσω της απορρόφησης των φωτονίων τα οποία δημιουργούν ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν την φωτοαποικοδομήσιμη ουσία, είτε απευθείας ή μέσω ενδιάμεσων ριζών, συνήθως OH (υδροξυλίου), οι οποίες είναι πολύ αποτελεσματικές στην εξουδετέρωση οπών. Η οξείδωση ελευθερώνει ιόντα υδρογόνου τα οποία μπορεί να μειωθούν μέσω των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων παράγοντας μοριακό υδρογόνο. Η φωτοαποικοδομήσιμη ουσία μπορεί απλά να είναι το ίδιο το νερό, ωστόσο το προϊόν της οξείδωσης του νερού είναι οξυγόνο το οποίο αλληλεπιδρά με το υδρογόνο αναπαράγοντας νερό.

Έτσι, είναι δύσκολη η παραγωγή του υδρογόνου από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, δεδομένου ότι υδρογόνο και οξυγόνο πρέπει να διαχωριστούν χωριστά. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Ωστόσο προκειμένου να ανιχνευθεί το φωτοκαταλυτικά παραγόμενο υδρογόνο, είναι απαραίτητο να υπάρχει απουσία οξυγόνου. Επόμενο είναι τότε, για τον παραπάνω λόγο, η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου συνήθως να παρακολουθείται από αδρανή ροή αερίου.

Στην περίπτωση της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου, το υδρογόνο παράγεται σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί. Το συγκεκριμένο κελί αποτελείται από τρία βασικά μέρη: άνοδος (ηλεκτρόδιο ανόδου), κάθοδος (ηλεκτρόδιο καθόδου) και τέλος ηλεκτρολύτης.

Η άνοδος είναι αυτή που φέρει τον φωτοκαταλύτη και συνήθως ονομάζεται φωτοάνοδος. Όταν ο φωτοκαταλύτης είναι ημιαγωγός, τύπου n, το οποίο συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, η φωτοάνοδος παράγει ηλεκτρόνια, οπότε αυτό σημαίνει ότι είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Η κάθοδος από την άλλη μεριά, δηλαδή το ηλεκτρόδιο της καθόδου, είναι αυτό το οποίο φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή ένα υλικό το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη κάθοδο στην υγρή φάση. Οι αναγωγικές αλληλεπιδράσεις παίρνουν μέρος στη μεριά της καθόδου όπως για παράδειγμα η μείωση ιόντων υδρογόνου μοριακού υδρογόνου.



Σχήμα 7.4: Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου

Ο ηλεκτρολύτης, προστίθεται με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας αλλά και το καθορισμό του pH του διαλύματος. Η φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται πιο πάνω στο Σχ. 7.4.

Περιγραφή Διαδικασίας: Τα φωτόνια απορροφούνται από την φωτοάνοδο (αριστερό ηλεκτρόδιο Σχ. 7.4) με αποτέλεσμα να δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Οι οπές οξειδώνουν την φωτοαποικοδομήσιμη ουσία απελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται στο υγρό μέρος. Τα ηλεκτρόνια διοχετεύονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς τη κάθοδο, όπου μειώνουν τα ιόντα υδρογόνου παράγοντας μόρια υδρογόνου. Έτσι η παραγωγή υδρογόνου συνοδεύεται από ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή ένα ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Βέβαια το υδρογόνο ανιχνεύεται στην απουσία οξυγόνου. Ο λόγος είναι ότι, αντίθετα στη παρουσία του οξυγόνου, θα είχαμε αναγέννηση νερού.

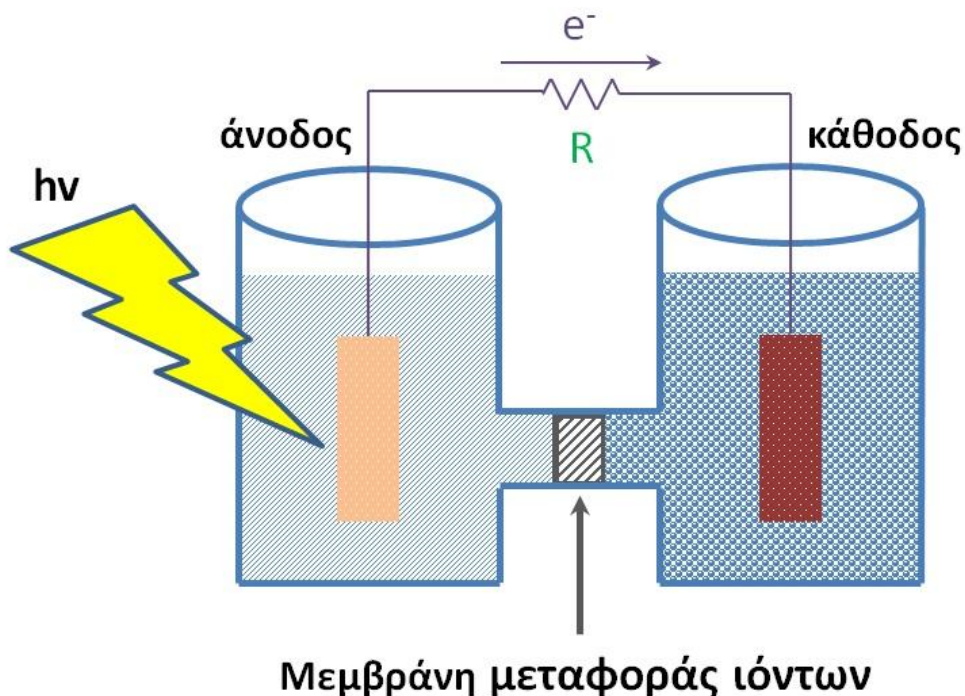
Η διάσπαση του νερού σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί οδηγεί στη παραγωγή υδρογόνου, αφού στη μεριά της οξείδωσης, δηλαδή στη φωτοάνοδο, είναι χωροταξικά διαχωρισμένη από τη περιοχή μείωσης (κάθοδος), με αποτέλεσμα το υδρογόνο H_2 και το οξυγόνο O_2 να μπορούν να διαχωριστούν εύκολα.

8. ΦΩΤΟΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (PHOTOFUELCELL-PFC)

Με τη παρουσία οξυγόνου, στη φάση αεριοποίησης του υγρού δεν μπορεί να ανιχνευθεί υδρογόνο. Σε αυτή τη περίπτωση, στο εξωτερικό κύκλωμα του φωτοηλεκτροχημικού κελιού το ρεύμα μπορεί να ρέει ακόμα. Τα ηλεκτρόνια τα οποία φθάνουν στην κάθοδο μειώνουν το οξυγόνο. Τότε το κελί συμπεριφέρεται σαν φωτοκυψέλη καυσίμου (PFC). Μία φωτοκυψέλη καυσίμου καταναλώνει μία οργανική ουσία, δηλαδή ένα καύσιμο και χρησιμοποιεί την ενέργεια του φωτός για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

9. ΒΑΣΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

Από διάφορες μελέτες και δημοσιεύσεις που αφορούν το παρόν θέμα φαίνεται ότι η δομή ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού δεν έχει αλλάξει. Αυτό φαίνεται στο Σχ. 7.4 και στο Σχ. 9.5.



Σχήμα 9.5: Φωτοηλεκτροχημικό κελί σε σχήμα H

Το φωτοηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από μία φωτοάνοδο η οποία φέρει έναν ημιαγωγό φωτοκαταλύτη, αριστερό μέρος σχήματος 5, μία κάθοδο η οποία

φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη και τέλος ένα υγρό το οποίο φέρει τον ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η άνοδος είναι συνδεδεμένη με τη κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι μέσω εκείνου του κυκλώματος συλλέγεται η ηλεκτρική ενέργεια την οποία μπορεί να παράξει το φωτοηλεκτροχημικό κελί.

Εάν ο φωτοκαταλύτης (αριστερό μέρος) είναι τύπου n (διοξείδιο του τιτανίου- TiO_2) και ο ηλεκτροκαταλύτης είναι κάποιο ευγενές μέταλλο (λευκόχρυσος-Pt), όπως γίνεται συνήθως, τότε η φωτοάνοδος συμπεριφέρεται ως αρνητικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος ως θετικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται από την άνοδο προς τη κάθοδο. Ωστόσο η κατεύθυνση του ρεύματος το οποίο διαρρέει το εξωτερικό κύκλωμα εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό του καθενός ηλεκτροδίου. Η ηλεκτροχημεία του φωτοηλεκτρικού κελιού είναι αρκετά πολύπλοκη.

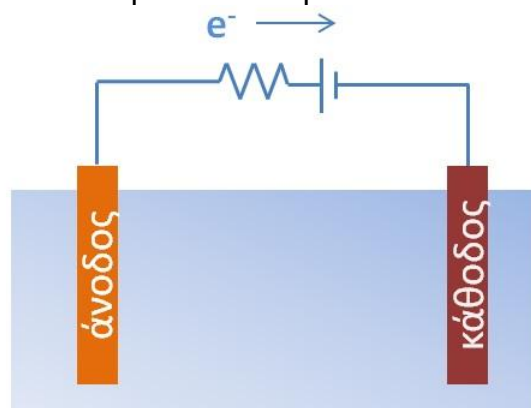
Όταν η κάθοδος είναι σε επαφή με κάποιο υδατικό καταλύτη σε pH ίσο με το μηδέν, τότε το δυναμικό του εξαρτάται από την παρουσία ή απουσία οξυγόνου.

Σε απουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρόδιο υδρογόνου, με το δυναμικό να λαμβάνεται συμβατικά ίσο με το μηδέν.

Σε παρουσία οξυγόνου, η κάθοδος συμπεριφέρεται ως ηλεκτρόδιο οξυγόνου, όπου το δυναμικό του επηρεάζεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις.



Άρα, αυτό σημαίνει ότι οι τιμές του είναι μεταξύ 0.68V και 1.23V. Το δυναμικό της ανόδου εξαρτάται από το επίπεδο Fermi του φωτοκαταλύτη ημιαγωγού. Για παράδειγμα στη περίπτωση που στην άνοδο έχουμε τιτάνιο, μία από τις πιο σύνηθες περιπτώσεις η ζώνη αγωγιμότητας στο μηδέν pH έχει δυναμικό, το οποίο είναι ελαφρώς θετικό και όταν διεγείρεται γίνεται ελαφρώς αρνητικό. Σε απουσία οξυγόνου, αφού βέβαια λάβουμε υπόψη τις αναπόφευκτες απώλειες, η συγκεκριμένη διαφορά δυναμικού είναι πολύ αδύναμη για να μπορέσει να κάνει το κελί να τρέξει αυθόρμητα. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο απαιτείται μία εξωτερική πόλωση, δηλαδή ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο προστίθεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων όπως φαίνεται στο Σχ. 9.6, ώστε να μπορέσει να αυξηθεί η ηλεκτρεγερτική δύναμη οδηγώντας τα ηλεκτρόνια από την άνοδο στη κάθοδο.



Σχήμα 9.6: Πολικότητα εξωτερικής πόλωσης σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί

Σε τέτοιες περιπτώσεις έχουν προταθεί διάφορες επιπλέον πολώσεις, όμως οι πιο αξιοσημείωτες είναι αυτές οι οποίες η πρόσθετη τάση παρέχεται από συσκευές ανανεώσιμης ενέργειας όπως για παράδειγμα τα φωτοβολταϊκά κελιά. Με τη

παρουσία οξυγόνου, δεν απαιτείται κάποιου είδους πόλωση, αφού σε μία τέτοια περίπτωση μία διαφορά δυναμικού της τάξεως μερικών εκατοντάδων mV μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα μπορούσε να ληφθεί χωρίς ιδιαίτερη προσπάθεια.

Έτσι οι φωτοκυψέλες καυσίμων οι οποίες λειτουργούν με τη παρουσία οξυγόνου είναι συσκευές οι οποίες μπορούν να τρέξουν αυθόρμητα. Όπως ειπώθηκε παραπάνω οι τιμές δυναμικού αντιστοιχούν σε pH ίσο με το μηδέν. Σε υψηλότερες τιμές pH και σε θερμοκρασία δωματίου το δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων πέφτει με βάση τη παρακάτω Συν. 9.3.

$$\Delta V(\text{Volts}) = -0.059x(\Delta \text{pH}) \quad (9.3)$$

Έτσι, εάν η τιμή του pH αυξηθεί κατά το ίδιο ποσό σε όλο το υγρό του κελιού, η διακύμανση του δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων είναι η ίδια, με αποτέλεσμα η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων παραμένει η ίδια.

Εάν όμως το pH του ηλεκτρολύτη γύρω από την άνοδο είναι βασικό και το pH γύρω από τη κάθοδο είναι όξινο, τότε η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων αυξάνεται. Σε αυτή τη περίπτωση, λέμε ότι το κελί λειτουργεί υπό χημική πόλωση. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων αντιστοιχεί στη μετρήσιμη τιμή της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} του κελιού το οποίο αντιστοιχεί σε άπειρη αντίσταση R όπως φαίνεται στο Σχ. 9.5.

Η τιμή της V_{oc} μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από 1.0V, όταν εφαρμόζεται χημική πόλωση. Η χημική πόλωση μπορεί να εφαρμοστεί όταν το κελί είναι κατασκευασμένο σε δύο κομμάτια όπως φαίνεται στο Σχ. 9.5 επικοινωνώντας μέσω μίας μεμβράνης μεταφοράς ιόντων, όπως για παράδειγμα, η μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίου Nafion (χημική ένωση πολυμερούς υλικού). Ωστόσο η χημική πόλωση δεν είναι μία αυτοβιώσιμη κατάσταση αφού πρέπει τα χημικά αντιδρώντα να προστίθενται συνεχώς στα δύο διαφορετικά διαμερίσματα του κελιού ώστε να μπορέσει να διατηρηθεί η διαφορετική τιμή του pH, το οποίο σε άλλη περίπτωση θα χανόταν λόγω κίνησης ιόντων μέσω της μεμβράνης η οποία διαχωρίζει τα δύο διαλύματα.

Πως επηρεάζεται και τι είναι το pH;

Το pH είναι ένας τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου, αλλά και πιο σωστά των κατιόντων υδροξωνίου (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, συμβολίζουμε τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου πιο σωστά των ιόντων υδροξωνίου στο διάλυμα.

Δηλαδή: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

Ακριβέστερος είναι ο ορισμός που δίνεται με χρήση της ενεργότητας, ${}^a\text{H}^+$, των ιόντων H^+ :

Δηλαδή: $\text{pH} = -\log({}^a\text{H}^+) = \log(1/{}^a\text{H}^+)$

Η ενεργότητα είναι πάντα μικρότερη από τη συγκέντρωση και ορίζεται ως η συγκέντρωση (σε mol/L) ενός ιόντος πολλαπλασιασμένη με το συντελεστή ενεργότητας.

Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, εξ ου και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα.

Ωστόσο μία χημική πόλωση προσφέρεται στο σύστημα όταν ένα καύσιμο, δηλαδή ένας θυσιαστικός παράγοντας ο οποίος διατηρεί τις φωτοπαραγόμενες οπές οι οποίες προστίθενται στο κελί. Σε αυτή τη περίπτωση η κατανάλωση των οπών αυξάνει τον αριθμό των ελεύθερων φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να κάνει το δυναμικό της ανόδου περισσότερο ηλεκτρο-αρνητικό.

Αυτή η διακύμανση του ηλεκτρικού δυναμικού αντανακλά στην αύξηση της τάσης V_{oc} στο κελί. Πράγματι, σε ένα κελί το οποίο λειτουργεί με την ίδια τιμή pH στην άνοδο και τη κάθοδο, με τη παρουσία αιθανόλης ή γλυκερόλης η τιμή της τάσης V_{oc} γίνεται 0.3V μεγαλύτερη.

Όλα τα παραπάνω, δείχνουν ότι μία φωτοκυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει με ή χωρίς καύσιμο, απλά ρίχνοντας φως στη φωτοάνοδο. Αυτό με την προϋπόθεση ότι το φως που θα φωτίσει τη φωτοάνοδο πρέπει να περιέχει τα απαραίτητα μήκη κύματος ώστε να διεγείρουν τον φωτοκαταλύτη.

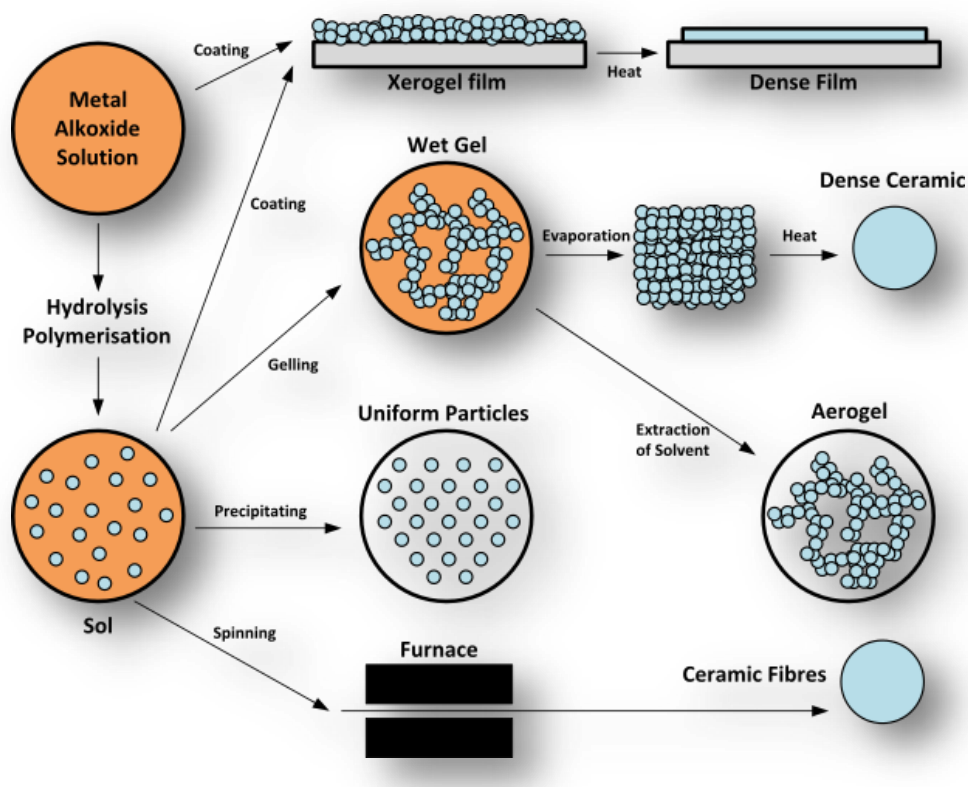
10. ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΥΧΝΑ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

Τώρα θα αναλύσουμε από τι μπορεί να έχουν δημιουργηθεί τα πιο σημαντικά μέρη ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (φωτοάνοδος, κάθοδος και ηλεκτρολύτης).

10.1 ΦΩΤΟΑΝΟΔΟΣ

Μία φωτοάνοδος είναι συνήθως κατασκευασμένη από κάποιο ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο έχει κατατεθεί ένα λεπτό στρώμα κάποιου νανοκρυσταλικού ημιαγωγού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ως φωτοκαταλύτης του ημιαγωγού χρησιμοποιείται το διοξείδιο του τιτανίου (το οποίο μπορούμε να το συναντήσουμε και με την ονομασία, οξειδίο του τιτανίου αλλά και τιτάνια). Μέχρι στιγμής το διοξείδιο του τιτανίου έχει καθιερωθεί ως το πιο επιτυχημένο υλικό για τη δημιουργία ενός φωτοκαταλύτη για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση από οργανικά απόβλητα. Η επιτυχία αυτή οφείλεται στο ότι το συγκεκριμένο υλικό είναι σταθερό στα περισσότερα χημικά περιβάλλοντα αλλά επίσης στο ότι μπορεί να συντεθεί εύκολα αλλά και να κατατεθεί ως λεπτό μεσοπορώδες στρώμα με σχετικά εύκολες χημικές μεθόδους, όπως είναι η διαδικασία sol-gel.

Η διαδικασία sol-gel: Στην επιστήμη των υλικών, η διαδικασία sol-gel είναι μία μέθοδος για την παραγωγή στερεών υλικών από μικρά μόρια. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μεταλλικών οξειδίων, ειδικά τα οξείδια του πυριτίου και του τιτανίου. Η διαδικασία περιλαμβάνει την μετατροπή των μονομερών σε ένα κολλοειδές διάλυμα (sol), που ενεργεί ως πρόδρομος για ένα ολοκληρωμένο δίκτυο (ή gel) είτε διακριτών σωματιδίων ή πολυμερών δικτύων. Τυπικά πρόδρομοι είναι μεταλλικά αλκοξείδια, όπως φαίνεται στο Σχ. 10.7 παρακάτω.



Σχήμα 10.7 Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών σταδίων της τεχνολογίας sol-gel

Άλλος ένας λόγος είναι ο οικονομικός διότι η εμπορική του διάθεση είναι σε πολύ λογικές τιμές. Το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια, χρησιμοποιείται ως μία λευκή χρωστική σε όλα τα είδη προϊόντων, από βαφές έως πάστες (τύπου οδοντόπαστας). Επίσης, πρέπει να τονίσουμε την έλλειψη τοξικότητας του. Ωστόσο μέχρι αυτή τη στιγμή είναι ασαφές ποια νανοσωματίδια είναι τοξικά και μη, μέχρι τη σήμερον ημέρα, για αυτό το λόγο πρέπει να είμαστε προσεκτικοί σχετικά με αυτό το θέμα. Όλα τα παραπάνω όμως δε σημαίνουν ότι το υλικό είναι τέλειο και δεν έχει μειονεκτήματα, όπως το ότι είναι ικανό να απορροφήσει μόνο UV (υπεριώδη) ακτινοβολία, της οποίας το ποσοστό που φθάνει στην επιφάνεια της γης μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρό αφού η μεγαλύτερη ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στο ορατό μέρος αυτής (μεταξύ υπεριώδης και υπέρυθρης ακτινοβολίας). Επίσης, η επανασύνδεση μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής στο νανοκρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου είναι εκτεταμένη, γι αυτό το λόγο είναι απαραίτητες τεχνικές οι οποίες οδηγούν στο διαχωρισμό ηλεκτρονίου και οπής με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του κελιού.

10.1.1 Ηλεκτρόδια φωτοάνοδου

Στις περισσότερες περιπτώσεις ως υπόστρωμα για τη φωτοάνοδο χρησιμοποιείται ένα {διαφανές-αγώγιμο-οξειδίο (TCO)} ηλεκτρόδιο το οποίο είναι φτιαγμένο από γυαλί το οποίο φέρει ένα ηλεκτραγώγιμο στρώμα {οξειδίο-ινδίου-κασσιτέρου (ITO)} ή φθόριο με πρόσμειξη οξειδίου του κασσιτέρου (FTO). Όλα τα

παραπάνω είναι εμπορικώς διαθέσιμα στην αγορά. Ωστόσο το στρώμα του οξειδίου (ITO) όπως αναφέρεται παραπάνω, μπορεί να αναπτυχθεί πάνω σε ένα διαφανές πλαστικό υπόστρωμα το οποίο είναι φτιαγμένο από τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) ή άλλα συνθετικά πολυμερή. Τέτοιου είδους πλαστικά ηλεκτρόδια μπορούν να προσαρμοστούν σε γεωμετρίες μη επίπεδων αντιδραστήρων. Έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για οργανικά φωτοβολταϊκά και οργανικά LED (light emitting diode) εφαρμογές, αλλά μπορεί επίσης να είναι χρήσιμα για τις εφαρμογές των φωτοηλεκτροχημικών κελιών (PEC).

Πολλά εργαστήρια χρησιμοποιούν αδιαφανή μεταλλικά ηλεκτρόδια, κυρίως τιτάνιο. Στην περίπτωση κατά την οποία η τιτάνια συντίθεται με ηλεκτροχημική χάραξη φύλλων τιτανίου το ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από φυσικά φύλλα τιτανίου. Όταν η φωτοάνοδος εκτίθεται σε διέγερση της μπροστινής της όψης, τότε το ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι ένα μη διαφανές μέταλλο, αλλά όταν η διέγερση του φωτοκαταλύτη γίνεται μέσω του ηλεκτροδίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως το παράθυρο του αντιδραστήρα, τότε είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένα TCO (διαφανές υλικό). Κάποια συγκροτήματα ηλεκτροδίων έχουν εμπνευστεί από τις κυψέλες καυσίμων, όπου ο φωτοκαταλύτης αποτίθεται σε ένα αγωγίμο ύφασμα, όπως ύφασμα άνθρακα ή χαρτί άνθρακα.

10.1.2 Επιλογή φωτοκαταλύτη

Όπως είπαμε παραπάνω η νανοκρυσταλλική τιτάνια χρησιμοποιείται ευρέως για τη παραγωγή της φωτοανόδου. Όμως πρέπει να αναφέρουμε ότι έχουν μελετηθεί και άλλοι ημιαγωγοί τύπου-n.

10.1.2.1 Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ως φωτοάνοδος

Για παράδειγμα το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οποίο απορροφά ακτινοβολία UVA (υπεριώδης ακτινοβολία α) η οποία κυμαίνεται από 315-400nm, το οποίο έχει την ίδια ζώνη σθένους και σχεδόν τα ίδια επίπεδα CB και VB. Ωστόσο οι απόψεις είναι διαφορετικές αφού κάποιοι υποστηρίζουν ότι είναι πιο ενεργό από το διοξείδιο του τιτανίου, άλλοι το αντίθετο και τέλος άλλοι υποστηρίζουν ότι είναι σχεδόν το ίδιο.

Η διαφορά αυτή υποδηλώνει απλώς ότι η απόδοση ενός φωτοκαταλύτη εξαρτάται πρώτα από όλα, σε μερικές κρίσιμες παραμέτρους, για παράδειγμα, τις μεθόδους παρασκευής, μέγεθος νανοσωματιδίων, κρυσταλλικότητας και άλλα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου ωστόσο θεωρείται ευάλωτο σε οξειδωση ($ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 1/2O_2$), αλλά αυτή η διαδικασία παρεμποδίζεται με τη παρουσία ενός θυσιαστικού παράγοντα που καταναλώνει οπές, όπως στη περίπτωση των φωτοκυψελών καυσίμων. Το ZnO χρησιμοποιήθηκε συχνά για την κατασκευή φωτοανόδων στο παρελθόν και ήταν ο ημιαγωγός με τη λεγόμενη ονομασία «φαινόμενο διπλασιασμού ρεύματος». Ως αποτέλεσμα ήταν οι νανοδομές του οξειδίου του ψευδαργύρου, μπορούν πολύ πιο εύκολα να παραχθούν και να συντηρηθούν απ' ό,τι αυτές του διοξειδίου του τιτανίου. Με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης μπορεί να συντεθεί νανοσωματιδιακό οξείδιο του ψευδαργύρου και έτσι είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε πλαστικά ηλεκτρόδια ή ακόμα και ηλεκτρόδια κλωστούφαντουργίας. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να διασπαρθούν εύκολα καθιστώντας σταθερή μία κolloειδή διασπορά. Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει

συντεθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους δομής όπως νανοβελόνες, νανοϊνες, νανοςύρματα και άλλα, έχοντας την ικανότητα να κρυσταλλώνεται σε διάφορες γεωμετρίες με αποτέλεσμα ιεραρχικές αρχιτεκτονικές. Για όλες αυτές τις ιδιότητες, το ZnO έχει μελετηθεί, και είναι ο δεύτερος ημιαγωγός οξειδίου μετά το διοξείδιο του τιτανίου που έχει μελετηθεί. Έτσι βγαίνουμε στο συμπέρασμα ότι θα μπορούσε να είναι μια καλή επιλογή σε περιπτώσεις που δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιτάνια (διοξείδιο του τιτανίου).

Άλλο ένα οξείδιο ημιαγωγού είναι το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3). Αυτό το υλικό έχει ένα μεγάλο πλεονέκτημα, απορροφά ορατό φως ($E_g = 2.2 \text{ eV}$) όμως υπάρχουν και αρκετά μειονεκτήματα, δηλαδή δεν είναι πολύ σταθερό σε σκληρό χημικό περιβάλλον και έχει πολύ μικρό μήκος διάχυσης οπής (2-4 nm). Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο το συγκεκριμένο οξείδιο να εφαρμόζεται σε μορφή πολύ λεπτών στρωμάτων. Για το λόγο αυτό εφαρμόζονται τεχνικές πυρόλυσης ψεκασμού αν και έχει χρησιμοποιηθεί μία άλλη διαδικασία με επιτυχία, αυτής που είναι βασισμένη σε κολλοειδές διάλυμα. Τα λεπτά στρώματα μειώνουν την ενεργό διατομή και κάνει το υλικό πιο ευάλωτο χημικά. Έτσι, γι αυτό το λόγο, η συν εφαρμογή άλλων φωτοκαταλυτικών ή ηλεκτροκαταλυτικών υλικών μπορεί να είναι απαραίτητη. Στην μελέτη των φωτοκυψελών καυσίμων το συγκεκριμένο υλικό παραμένει ενδιαφέρον για μελέτη.

10.1.2.2 Φωτοκυψέλη καυσίμου με φωτοάνοδο βασισμένη σε $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Όπως αναφέραμε παραπάνω το τριοξείδιο του σιδήρου είναι ένα ενδιαφέρον υλικό που μπορεί πολύ εύκολα να εφαρμοστεί στη τεχνολογία με πολύ ενδιαφέροντα και ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Στη περίπτωση μίας φωτοκυψέλης καυσίμου με μία φωτοάνοδο βασισμένη στο παραπάνω υλικό μπορεί να τροφοδοτηθεί άμεσα από μία ποικιλία βιομάζας όπως μεθανόλη, γλυκερόλη, γλυκόζη, κελλοβιόζη και το άμυλο.

Μερικά λόγια για τη βιομάζα (καύσιμα) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη παραγωγή ενέργειας στις φωτοκυψέλες καυσίμων παρουσιάζονται παρακάτω.

Μεθανόλη: Η μεθανόλη είναι οργανική χημική ένωση άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου, που αντιπροσωπεύεται από τους τύπους CH_4O , CH_3OH (ο τελευταίος γράφεται συντομογραφικά και ως $MeOH$). Παλαιότερα είχε το όνομα «ξυλόπνευμα» (wood alcohol), επειδή τότε παράγονταν κυρίως ως παραπροϊόν της ξηρής απόσταξης (πρακτικά πυρόλυσης) ξύλου. Τώρα πια, η μεθανόλη παράγεται βιομηχανικά από μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη (και πιο συγκεκριμένα μια αλκανόλη, δηλαδή άκυκλη, κορεσμένη, μονοσθενής, αλκοόλη). Η χημικά καθαρή μεθανόλη, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ελαφρύ, άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό υγρό με χαρακτηριστική οσμή, που θυμίζει αυτήν της αιθανόλης, αλλά είναι ελαφρά γλυκύτερη από αυτήν. Η υγρή μεθανόλη είναι πολικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε ως αντιψυκτικό, διαλύτης, καύσιμο, αλλά και ως επικίνδυνο (αν και απαγορευμένο για τρόφιμα και ποτά) υποκατάστατο της αιθανόλης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοντίζελ, μέσω αντιδράσεων μετεστεροποίησης.

Γλυκερόλη: Με την εμπειρική ονομασία γλυκερίνη, (glycerin ή glycerol), φέρεται η χημική οργανική ένωση προπανοτριόλη η οποία αποτελείται από τρία άτομα άνθρακα όπου ο πρώτος και ο τελευταίος συνδέονται με 2 άτομα υδρογόνου και μια ρίζα υδροξυλίου, ενώ ο μεσαίος με ένα άτομο υδρογόνου

και ένα υδροξύλιο, όπως περιγράφεται στο συντακτικό τύπο: $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$. Αναφέρεται και ως γλυκερόλη.

Γλυκόζη: Η γλυκόζη είναι απλός μονοσακχαρίτης που βρίσκεται στα φυτά. Είναι ένας από τους τρεις διατροφικούς μονοσακχαρίτες, μαζί με τη φρουκτόζη και τη γαλακτόζη, οι οποίοι απορροφώνται άμεσα στην κυκλοφορία του αίματος κατά τη διάρκεια της πέψης. Αποτελεί τον σημαντικότερο υδατάνθρακα στη βιολογία, αφού τα κύτταρα την χρησιμοποιούν ως την πρωταρχική πηγή ενέργειας και ως μέσο μεταβολισμού. Η γλυκόζη είναι ένα από τα κύρια προϊόντα της φωτοσύνθεσης και χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την κυτταρική αναπνοή.

Κελλοβιόζη: Η κελλοβιόζη ανήκει στους ολιγοσακχαρίτες και πιο συγκεκριμένα στην υποκατηγορία των δισακχαρίτων. Η κελλοβιόζη δεν πέπτεται από τον άνθρωπο.

Η διαφορά οφείλεται στο είδος του γλυκοζιτικού δεσμού μεταξύ των δύο μορίων της γλυκόζης. Στη μαλτόζη είναι α - (α -γλυκόζη), ενώ στην κελλοβιόζη είναι β - (β -γλυκόζη). Το άμυλο, που πέπτεται από τον άνθρωπο, θεωρείται πολυμερές της μαλτόζης, και η κυτταρίνη, που δεν πέπτεται, θεωρείται πολυμερές της κελλοβιόζης. Με υδρόλυση της κυτταρίνης με ένζυμα ή με οξέα της κυτταρίνη προκύπτει (ως ενδιάμεσο προϊόν) κελλοβιόζη.

Άμυλο: Το άμυλο είναι ένας από τους πολυσακχαρίτες. Αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης, που ενώνονται με τον αποκαλούμενο "γλυκοζιτικό δεσμό" και σχηματίζουν σπειροειδή και διακλαδισμένη αλυσίδα. Συναντάται σε μορφή αμυλοκόκκων οι οποίοι περιλαμβάνουν την αμυλόζη (πολλά μόρια γλυκόζης σε ευθεία διάταξη) και την αμυλοπηκτίνη (πολλά μόρια γλυκόζης σε διακλαδισμένη διάταξη). Το άμυλο αποτελεί αποταμιευτικό πολυσακχαρίτη των φυτών, και διασπώμενο αποδίδει μόρια γλυκόζης τα οποία το φυτό χρησιμοποιεί ως μόρια για την παραγωγή ενέργειας.

Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι η πυκνότητα φωτορεύματος αλλά και η πυκνότητα ισχύος μίας φωτοκυψέλης καυσίμου ενισχύεται αν χρησιμοποιηθούν συν-καταλύτες (υδροξειδία μετάλλων, όπως Ni(OH)_2) στην φωτοάνοδο του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι έχει αποδειχθεί σε δημοσιευμένη μελέτη ότι η παραγόμενη ισχύς μίας φωτοκυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί γλυκόζη αυξήθηκε δύο φορές όταν εφαρμόστηκε υλικό φωτοάνοδου συνδιαζόμενο με υδροξείδιο μετάλλου.

Πιο συγκεκριμένα με φωτοάνοδο φτιαγμένη από $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ το ρεύμα που μπόρεσε να παραχθεί ήταν περίπου $0,082 \text{ mA/cm}^2$, όταν όμως χρησιμοποιήθηκε και συνδυάστηκε με υδροξείδιο μετάλλου και πιο συγκεκριμένα Ni(OH)_2 τότε η ισχύς που καταγράφηκε ήταν $0,18 \text{ mW/cm}^2$.

Ωστόσο πέραν του υδροξειδίου του νικελίου, Ni(OH)_2 , μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα παράγωγα όπως είναι το υδροξείδιο του σιδήρου $(3)\text{Fe(OH)}_3$ αλλά και το υδροξείδιο του χαλκού $(2) \text{Cu(OH)}_2$. Με την εφαρμογή-συνδυασμό των παραπάνω έχει αποδειχθεί ότι αυξάνουν σε σημαντικό βαθμό την φωτοαντίδραση αλλά και τη σταθερότητα του σκέτου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, για την οξείδωση της βιομάζας, το οποίο αναπαριστά ένα παράδειγμα διέγερσης μίας φωτοκυψέλης καυσίμου όταν εφαρμοστεί στη φωτοάνοδο ένας αποδοτικός συν-καταλύτης.

Παρακάτω θα αναφέρουμε υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή της φωτοκυψέλης καυσίμου καθώς και ο τρόπος παρασκευής αλλά και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Διαδικασία προετοιμασίας: Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χρησιμοποιώντας υψηλής καθαρότητας νερό, αντιστάσεως $> 18 \text{ M}\Omega$. Χρησιμοποιήθηκε επίσης σαν ηλεκτρόδιο FTO (οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμειξη φθορίου). Το $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

εναποτέθηκε πάνω στο ηλεκτρόδιο FTO αφού ψήθηκε στους 100°C για 4 ώρες. Έπειτα ξεπλύθηκε με νερό υψηλής καθαρότητας και εφαρμόστηκε ανόπτηση στους 500°C για 3 ώρες και τέλος έγινε το ίδιο στους 750°C για 10 λεπτά.

Διαδικασία παρασκευής φωτοανόδου, πρόσμειξης μετάλλου με το οξείδιο $(M(OH)_x/Fe_2O_3$

Στην αρχή εναποτέθηκε $Ni(OH)_2$ πάνω στο $\alpha-Fe_2O_3$ με μία διαδοχική ιοντική προσρόφηση στρώσης έπειτα μπήκαν σε διάλυμα για κάποιο χρόνο και στεγνώθηκαν με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα. Τέλος επανακαθαρίστηκαν με αιθανόλη και στεγνώθηκαν σε θερμοκρασία 60°C για 1 ώρα.

Ιδιότητες φωτοκυψέλης καυσίμου (PFC), συγκεκριμένης τεχνολογίας

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά τμήματα χαλαζία τα οποία χωρίζονταν μεταξύ τους με μια μεμβράνη κατασκευής Nafion. Η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου ήταν στα 10 cm.

Σημαντικοί όροι και έννοιες

Η ενεργειακή απόδοση ενός τέτοιου φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC) και ο παράγοντας πλήρωσης (FF) ορίζονται παρακάτω:

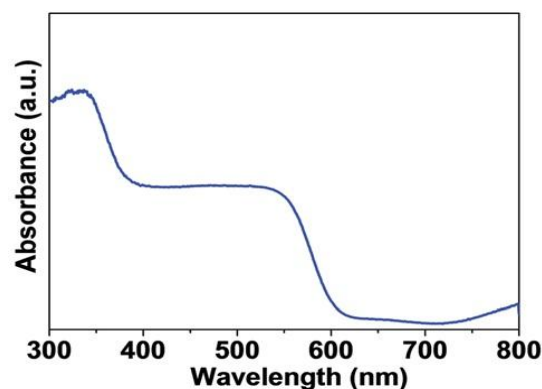
$$PEC = P_{out}/P_{hv} \times 100\%$$

$$FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{oc} \times I_{sc})$$

Όπου P_{out} η έξοδος της ηλεκτρικής ενέργειας και P_{hv} η είσοδος της φωτοχημικής ενέργειας, I_{sc} το μετρούμενο ρεύμα βραχυκύκλωσης, V_{oc} η καθορισμένη τάση ανοιχτού κυκλώματος και τέλος τα V_{max} και I_{max} αντιστοιχούν στην μέγιστη τάση και στο μέγιστο ρεύμα αντίστοιχα.

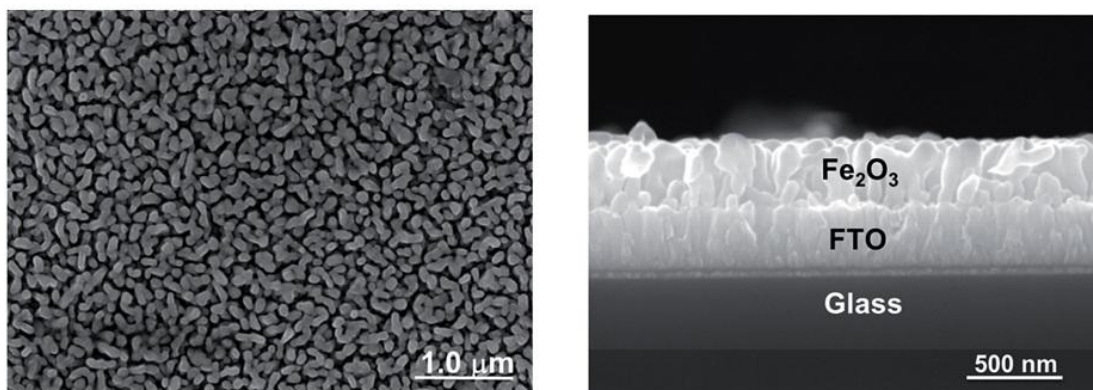
Επιπλέον παρατηρήσεις και σχόλια

Παρακάτω στο Γραφ. 10.1 μπορούμε να δούμε το φάσμα του ορατού που δίνει τις ζώνες του $\alpha-Fe_2O_3$, όπου βλέπουμε πως είναι από 410 έως 600nm.



Γράφημα 10.1: Φάσμα απόκρισης ορατού φάσματος στρώσης $\alpha-Fe_2O_3$

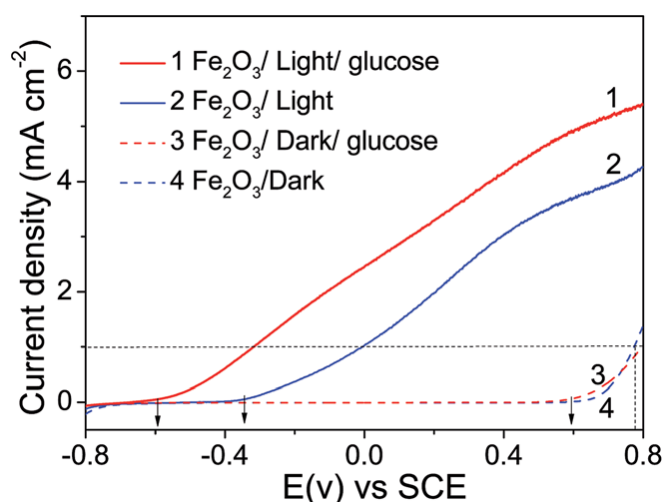
Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και πιο συγκεκριμένα ενός SEM (scanning electron microscope), μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων μπορούμε να πάρουμε μία εικόνα της δομής ενός στρώματος $\alpha-Fe_2O_3$, όπως φαίνεται στις Εικ.10.3 και Εικ. 10.4



Εικόνα 10.3 και 10.4: Επάνω όψη (αριστερά) και πλαϊνή όψη (δεξιά) στρώσης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.

Να αναφέρουμε εδώ ότι τα σωματίδια έχουν διάμετρο από 20-30nm και μήκος από 60-100nm.

Σε ένα πολύ πρακτικό διάγραμμα, στο Γραφ. 10.2 μπορούμε από τη συγκεκριμένη έρευνα¹ να δούμε τη συμπεριφορά της φωτοανόδου σε τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις. Πιο συγκεκριμένη κατά τη διάρκεια φωτισμού και όχι της ανόδου αλλά και τι συμβαίνει αν προστεθεί στον ηλεκτρολύτη γλυκόζη.



Γράφημα 10.2: Πυκνότητα φωτο-ρεύματος και ρεύματος υπό απουσία φωτός φωτοανόδου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε $1 \text{ molL}^{-1} \text{ KOH}$ ηλεκτρολύτη αλλά και με προσθήκη $0,025 \text{ molL}^{-1}$ γλυκόζης στο συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη με πηγή φωτός 300WXe λάμπα και ρυθμού σκαναρίσματος 20 mVs^{-1}

Σε πρώτη φάση παρατηρούμε ότι η απόδοση μεταξύ φωτισμού και όχι είναι μεγάλη έως τεράστια για τέτοιας διάστασης πείραμα. Σε δεύτερη φάση παρατηρούμε ότι με την προσθήκη γλυκόζης στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη έχουμε μία αύξηση του ρεύματος σε μικρότερες τιμές τάσεως.

Πιο συγκεκριμένα έως $0,6 \text{ V vs SCE}$ παρατηρείται ένα αμελητέο ρεύμα, ενώ από $0,6 \text{ V vs SCE}$ και πάνω εμφανίζεται ένα ανοδικό ρεύμα το οποίο μπορεί να

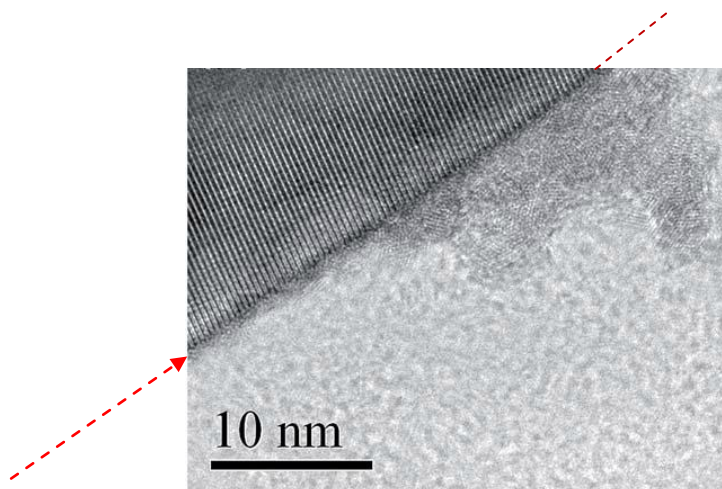
¹Transition metal (Ni, Fe, and Cu) hydroxides enhanced $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanode-based photofuel cell
Ruifeng Chong,‡ Zhiliang Wang,‡ Jun Li, Hongxian Han, Jingying Shi and Can Li*

οφείλεται στο νερό ή στην οξείδωση της γλυκόζης. Αυτό δείχνει ότι η φωτοάνοδος $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ έχει την ίδια ικανότητα οξείδωσης της γλυκόζης και του νερού υπό αυτές τις συνθήκες. Όταν προστίθεται γλυκόζη στο υδατικό KOH ηλεκτρολύτη το δυναμικό των φωτονίων πάει σε μία χαμηλότερη τιμή, αλλά η πυκνότητα φωτο-ρεύματος προφανώς αυξάνεται.

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η γλυκόζη οξειδώνεται κατά προτίμηση απ' ό,τι το νερό και επίσης χρησιμοποιούνται περισσότερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται από το φως αλλά και σπές για τη μείωση O_2 και την οξείδωση της γλυκόζης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν επίσης ότι η $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ φωτοάνοδος μπορεί να οξειδώσει αποτελεσματικά βιομάζα σε μια φωτοχημική διαδικασία, πράγμα που σημαίνει ότι η χρησιμοποίηση του φωτός του ήλιου ενός PFC θα μπορούσε να επεκταθεί και στη περιοχή του ορατού φωτός.

Μελέτη μικροδομής διαφόρων προσμείξεων

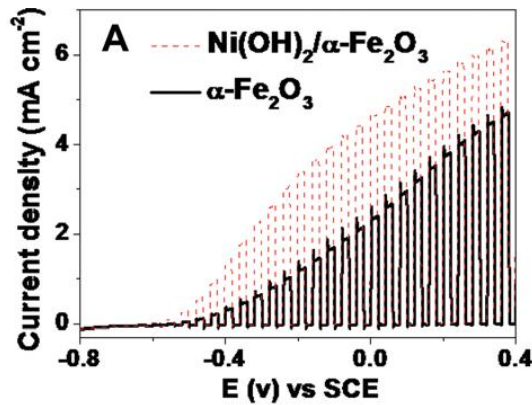
Για να βελτιωθεί η δραστηριότητα και η σταθερότητα της φωτοάνοδου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, εναποτέθηκαν πάνω σε στρώση $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ υδροξείδια των μετάλλων όπως τα παρακάτω, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, και $\text{Cu}(\text{OH})_2$ με τη μέθοδο της ιονικής στρωματικής απορρόφησης και της μεθόδου αντίδρασης. Παρακάτω μπορούμε να δούμε στην Εικ. 10.5 την μικροδομή μίας πρόσμειξης αποτελούμενη από $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με τη βοήθεια ενός HRTEM (υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων).



Εικόνα 10.5: Απεικόνιση HRTEM πρόσμειξης $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

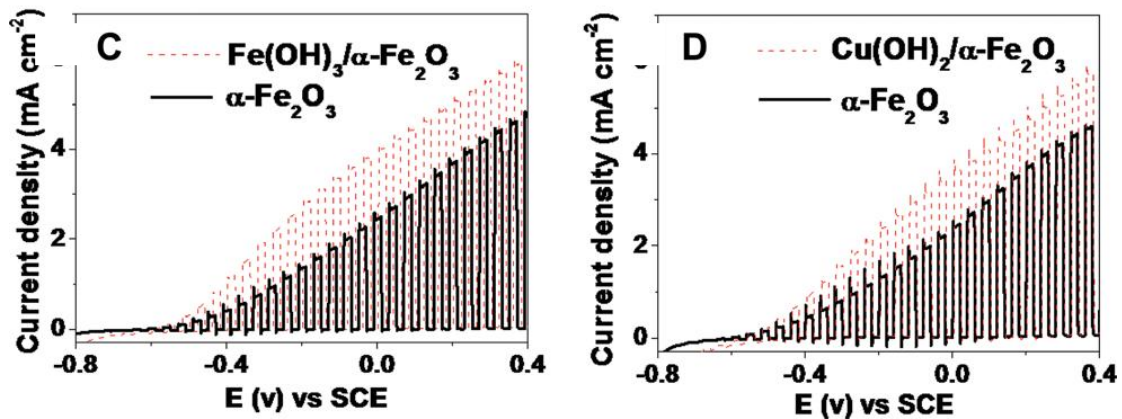
Όπως φαίνεται και στη παραπάνω εικόνα, το πιο σκούρο χρώμα, επάνω αριστερά της εικόνας είναι το $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, εκεί που τελειώνουν τα όρια του είναι εκεί που αρχίζει το $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Επίσης, αυτό δείχνει ότι τα νανοσωματίδια που προστέθηκαν στην επιφάνεια του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σχημάτισαν εταιρο-επαφές μεταξύ των δύο υλικών.

Μία στρώση από $\text{Ni}(\text{OH})_2$ από μόνη της δεν δείχνει καμία φωτοευαισθησία για την οξείδωση της γλυκόζης. Έτσι, σε 1molL^{-1} KOH ηλεκτρολύτη χωρίς γλυκόζη, η καμπύλη φωτορεύματος του ηλεκτροδίου $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ είναι διαφορετική απ' ό,τι αυτής με ηλεκτρόδιο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Όπως φαίνεται παρακάτω στο διάγραμμα, δλδ στο Γραφ.10.3 .



Γράφημα 10.3: Καμπύλη ρεύματος $\text{Ni(OH)}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

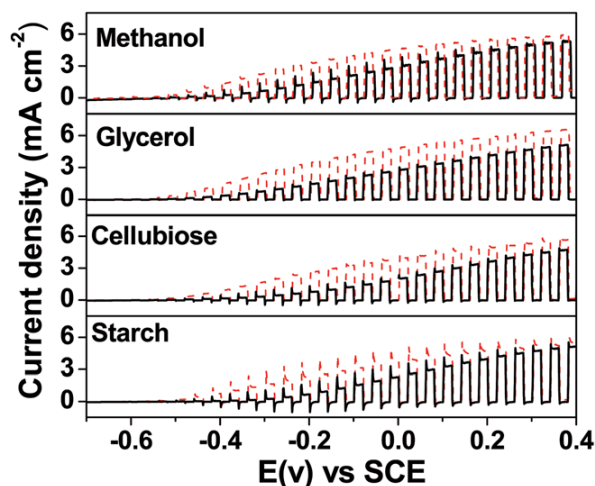
Ενδιαφέρον όμως παρατηρείται και σε υλικά όπως Fe και Cu, τα οποία φαίνεται να είναι πολύ καλοί ηλεκτροκαταλύτες σε διάλυμα γλυκόζης. Ενδεικτικά φαίνεται η συμπεριφορά τους στα παρακάτω Γραφ. 10.4 και Γραφ.10.5.



Γράφημα 10.4 και Γράφημα 10.5: Καμπύλες ρεύματος $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Fe(OH)}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (αριστερά), και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Cu(OH)}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (δεξιά)

Διαφορετικοί τύποι βιομάζας και πως συμπεριφέρονται στην φωτοοξείδωση

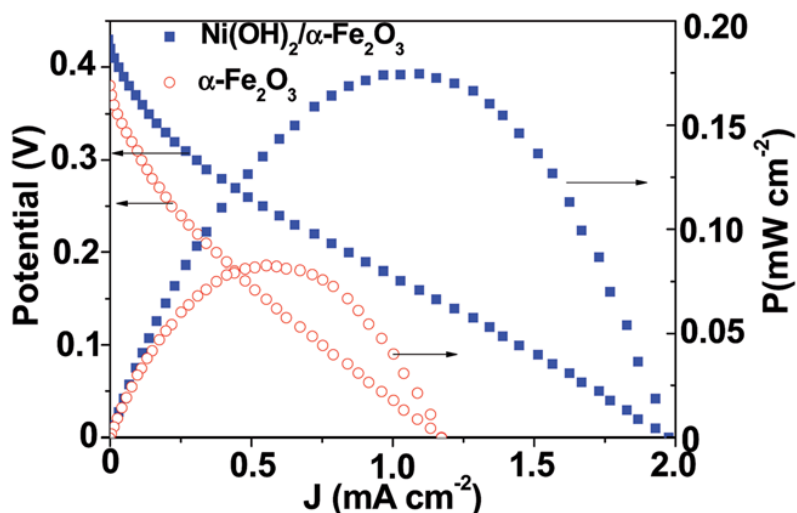
Όπως προαναφέραμε, έγινε αναφορά στους συν-καταλύτες οι οποίοι μπορούν να συνδυαστούν με βάση $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και είναι ικανά να φωτο-οξειδώσουν διάφορα είδη βιομάζας σε συνδυασμό με μείωση O_2 στη κάθοδο. Έτσι όπως φαίνεται και στο παρακάτω Γραφ. 10.6, η πυκνότητα ρεύματος σε μία φωτοάνοδο μπορεί να φθάσει στο 4,7 και 5,0 mAcm^{-2} σε 0V vs. SCE χρησιμοποιώντας μεθανόλη και γλυκερόλη αντίστοιχα.



Γράφημα 10.6: Καμπύλες ρεύματος $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (συνεχόμενη γραμμή) και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (διακεκομμένη γραμμή) φωτοανόδων σε $1 \text{ molL}^{-1} \text{ KOH}$ ηλεκτρολύτη με διαφορετικά συστατικά βιομάζας υπό φωτεινή ακτινοβολία, μεθανόλη (10 vol%), γλυκερόλη ($0,025 \text{ molL}^{-1}$), κελλοβιόζη ($0,025 \text{ molL}^{-1}$) και άμυλο (1 wt%). Πηγή φωτός: 300 W Xe λάμπα, με ρυθμό σάρωσης 20 mVs^{-1}

Καμπύλες I-V και I-P φωτοκυψέλης καυσίμου κατασκευής $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Παρακάτω μπορούμε να δούμε σε ένα γράφημα τις καμπύλες ρεύματος-τάσεως και ρεύματος-ισχύος μίας φωτοκυψέλης καυσίμου (PFC) η οποία είναι κατασκευασμένη με φωτόανοδο από $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ αλλά και συνδυασμού $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ αλλά και κάθοδο φτιαγμένη από λευκόχρυσο (Pt) σε διάλυμα γλυκόζης. Πέραν των στοιχείων που μπορούν να αντληθούν από το Γραφ. 10.7 που φαίνεται παρακάτω δίνονται σε αναλυτικό Πιν. 10.2 κάποια σημαντικά στοιχεία της μελέτης.



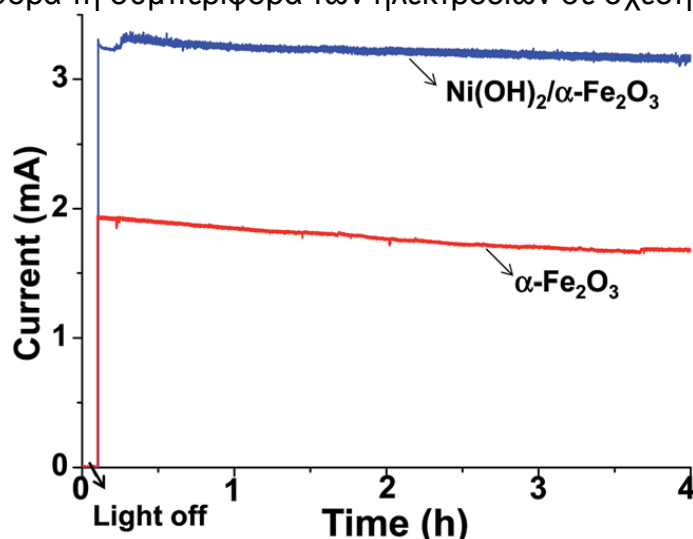
Γράφημα 10.7: Καμπύλες I-V και I-P φωτοκυψελών καυσίμου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με ηλεκτρολύτη $1 \text{ molL}^{-1} \text{ KOH}$ περιέχοντας $0,025 \text{ molL}^{-1}$ γλυκόζης υπό εξομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας εντάσεως (100 mW cm^{-2}) Πιν. 10.2

Πίνακας 10.2: Στοιχεία χαρακτηριστικών I-V δυο διαφορετικών δοκιμίων

Τύπος ανόδου	Ένταση (mW cm^{-2})	Voc (V)	Isc (mA cm^{-2})	FF	P (mW cm^{-2})	PEC (%)
a-Fe ₂ O ₃	100	0.38	1.17	0.18	0.082	0.08
Ni(OH) ₂ /a-Fe ₂ O ₃	100	0.43	1.98	0.21	0.18	0.18

Φωτοβολταϊκοί παράμετροι φωτο-βοηθούμενης κυψέλης καυσίμου αποτελούμενη από φωτοανόδους από a-Fe₂O₃ και Ni(OH)₂/a-Fe₂O₃

Ακόμα ένα Γραφ. 10.8 που έχει ενδιαφέρον, είναι αυτό που παρουσιάζεται παρακάτω, και αφορά τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων σε σχέση με το χρόνο.



Γράφημα 10.8: Αμπερομέτρηση I-t καμπύλης φωτοανόδου από από a-Fe₂O₃ και Ni(OH)₂/a-Fe₂O₃ για 0V vs. SCE με ηλεκτρολύτη 1 molL⁻¹KOH περιέχοντας 0,025 molL⁻¹ γλυκόζης. Πηγή φωτός: 300W Xe λάμπα. Η περιοχή της στρώσης του a-Fe₂O₃ είναι 1,58 cm²

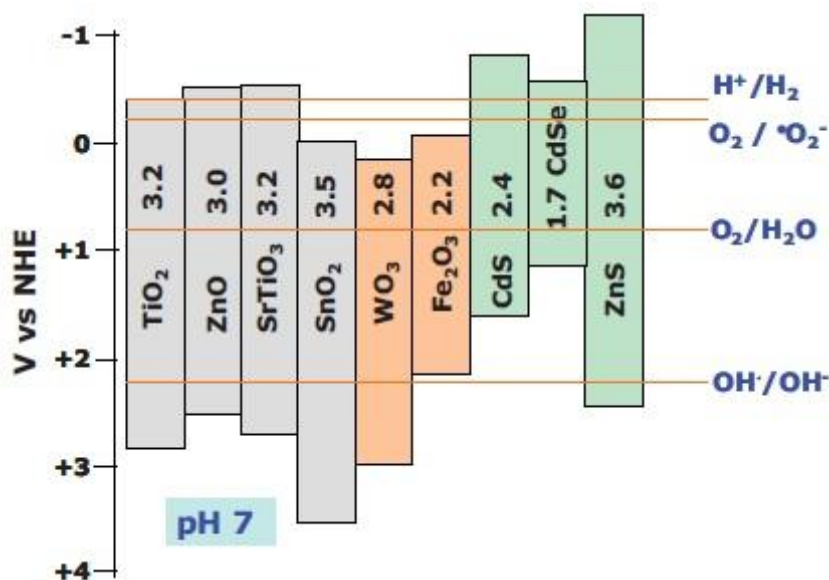
Παρατηρούμε ότι, όσον αφορά το ηλεκτρόδιο το οποίο είναι φτιαγμένο μόνο από a-Fe₂O₃, μετά από 4 ώρες συνεχόμενου φωτισμού η τιμή είναι στο 86% της αρχικής ενώ στην άλλη κατασκευή-μέθοδο είναι για το ίδιο χρονικό διάστημα στο 96%.

Έτσι, δε πρέπει να ξεχνάμε ότι τα: Ni, Fe και Cu είναι εξαιρετικοί συν-καταλύτες του a-Fe₂O₃ για την οξειδωση βιομάζας. Όπως είδαμε παραπάνω υπάρχει μία αξιοσημείωτη αύξηση της απόδοσης της φωτοανόδου.

Τέλος σε σχέση με τα παραδοσιακά DAFCs (direct alcohol fuelcells, κυψέλες καυσίμων άμεσης αλκοόλης) τα PFCs μπορούν να σπάνε τους δεσμούς C-C της βιομάζας και να τροφοδοτηθούν άμεσα με φυσικά μόρια βιομάζας.

10.1.2.3 Άλλοι ημιαγωγοί και ανάλυση συμπεριφοράς και ιδιοτήτων τους (CB,VB,Eg)

Πέραν του TiO_2 και του ZnO , μόνο το SrTiO_3 (τιτανικό στρόντιο) έχει τα επίπεδα ενέργειας που απαιτούνται για τη δημιουργία ενεργών ειδών ριζών που θα μπορούσαν εύκολα να πραγματοποιήσουν τη διαδικασία της φωτοαποικοδόμησης.



Γράφημα 10.9: Eg (σε eV) καθώς και η θέση των CB και VB για διάφορους ημιαγωγούς σε τιμή pH 7 vs. NHE²³⁴

Στο παραπάνω Γραφ. 10.9 μπορούμε να δούμε τις τιμές του ενεργειακού χάσματος Eg αλλά και τη θέση της ζώνης αγωγιμότητας αλλά και της ζώνης σθένους σε pH=7 σε σχέση με ένα κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE). Στο ίδιο διάγραμμα τα επίπεδα οξειδοαναγωγής της μείωσης ιόντων υδρογόνου (H^+/H_2), το σχηματισμό υπεροξειδίου ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$), τη μείωση O_2 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) αλλά και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^{\bullet}/\text{OH}^-$). Βλέπουμε ότι στο επίπεδο του H^+/H_2 έχει δοθεί μία αρνητική τιμή αφού το pH είναι ίσο με 7, όπως προκύπτει από την εξίσωση 1. Η διαφορά μεταξύ H^+/H_2 και $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι περίπου 1,23V.

Πρέπει να αναφέρουμε ότι οι τιμές στο γράφημα πιο πάνω δεν είναι ακριβείς αλλά το διάγραμμα χρησιμοποιείται για να εξηγηθεί κατά προσέγγιση η συμπεριφορά των παραπάνω ημιαγωγών. Πρώτα απ' όλα η οξειδωτική ισχύς του κάθε φωτοκαταλύτη κρίνεται από την ικανότητά του για να οξειδώσει τα ιόντα OH^- ώστε να παράγουν πολύ δραστικές OH^{\bullet} ρίζες. Όπως φαίνεται παραπάνω τα περισσότερα οξείδια έχουν την ιδιότητα να έχουν μία ζώνη σθένους, η οποία είναι πιο ηλεκτροθετική από τα επίπεδα $\text{OH}^{\bullet}/\text{OH}^-$. Το Fe_2O_3 είναι μία εξαίρεση και αυτός είναι ο λόγος που το συγκεκριμένο υλικό είναι φτωχός φωτοκαταλύτης. Ένας καλός φωτοκαταλύτης θα έπρεπε επίσης να είναι ικανός να δωρίζει ηλεκτρόνια για να σχηματίσει τις επίσης εξαιρετικά αντιδραστικές ρίζες υπεροξειδίου $\text{O}_2^{\bullet-}$, όταν το

² M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, Chem. Mater. 14 (2002) 2812–2816.

³ (a) M. Fujii, T. Kawai, S. Kawai, Photocatalytic activity and the energy levels of electrons in a semiconductor particle under irradiation, Chem. Phys. Lett. 106 (1984) 517–522; (b) P.V. Kamat, N.M. Dimitrijevic, Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion, Solar Energy 44 (1990) 83–98.

⁴ V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, Function materials for sustainable energy technologies: four case studies, Chem. Sus. Chem. 3 (2010) 44–58.

σύστημα λειτουργεί με την παρουσία οξειγόνου. Αυτό κρίνεται από το ύψος του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας σε σύγκριση με το επίπεδο οξειδοαναγωγής $O_2/O_2^{\cdot -}$.

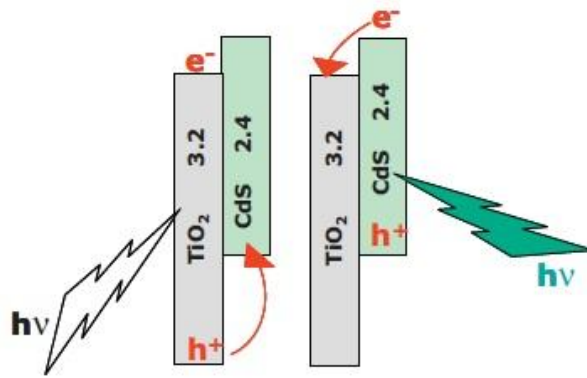
Αποτέλεσμα αυτού είναι να ξεχωρίσουν οι τρεις ημιαγωγοί TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$. Τέλος, μπορούμε να πούμε ότι τα υψηλά επίπεδα ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών και πιο συγκεκριμένα του TiO_2 και ZnO τα οποία είναι εύκολο να συντεθούν και να κατατεθούν ως λεπτά στρώματα-μεμβράνες είναι αναμφισβήτητα οι πρωταθλητές στη κατασκευή φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Όμως και άλλοι ημιαγωγοί δεν πρέπει να αποκλειστούν αλλά αντιθέτως να μελετηθούν.

10.1.3 Χαλκογενίδες μη-οξειδία

Ημιαγωγοί χαλκογενιδών μη-οξειδίων τύπου n, όπως είναι ZnS , CdS και $CdSe$, έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό για την εφαρμογή τους σε φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου. Ο λόγος είναι ότι απορροφούν το ορατό φως, με την εξαίρεση του ZnS . Ωστόσο, αυτές οι ουσίες είναι ευάλωτες σε οξειδωση (για παράδειγμα, $CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S$), το οποίο διαλύει το υλικό και το καταστρέφει. Με την παρουσία ενός παράγοντα 'θυσίας', είναι δυνατόν να συλληφθούν σπές και να εμποδίσουν τη διάλυση των ημιαγωγών.

Επίσης, αυτά τα υλικά μπορούν να συντεθούν με την μορφή νανοδομών πυρήνα-κελύφους τα οποία έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Παρά το υψηλό ενεργειακό χάσμα, ZnS έχει ένα δημοφιλή στόχο έρευνας και αυτό είναι για τους παρακάτω λόγους. Η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι τοποθετημένες ευνοϊκά όπως μπορούμε να δούμε στο γράφημα 9, ώστε να κατέχει ισχυρή οξειδωτική και αναγωγική ισχύ. Μπορεί να συνδυαστεί με CdS έτσι ώστε, με την αλλαγή ποσοτήτων, όπως το ενεργειακό χάσμα μπορεί να συντονιστεί σε ένα μεγάλο εύρος. Ο συνδυασμός των δύο αυτών ημιαγωγών βοηθά στον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών έτσι κι αλλιώς. ZnS έχει χρησιμοποιηθεί σε νανοδομές πυρήνα-κελύφους. Τέτοιοι ημιαγωγοί έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως με θειούχους παράγοντες όπως S_2^- και SO_3^{2-} .

Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις, όμως λιγότερες, όπου για παράδειγμα έχει χρησιμοποιηθεί, αλκοόλη ως θυσιαστικός παράγοντας. Υπάρχουν δύο καλοί λόγοι χρήσης S_2^- και SO_3^{2-} . Ο ένας λόγος είναι ότι αυτά τα υλικά είναι άφθονα σε βιομηχανικά απόβλητα και για αυτό το λόγο φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των αποβλήτων με παράλληλο σχηματισμό υδρογόνου είναι μία πολύ σημαντική εφαρμογή. Και ο δεύτερος λόγος είναι ότι η παρουσία αυτών των ιόντων επισκευάζει κάθε απώλεια του ημιαγωγού, αφού αυτό επανασυμπληρώνεται με οξειδωμένο θείο. Οι μη οξειδωμένοι ημιαγωγοί μικρής ζώνης κενού χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε συνδυασμό με οξειδία ημιαγωγών ευρείας ζώνης διάκενου, όπως είναι η τιτάνια. Ο ρόλος τους είναι διπλός. Συμπεριφέρονται σαν ευαίσθητοποιητές στο ορατό φάσμα ενώ ταυτόχρονα εμποδίζουν την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής, αφού το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε ένα χωριστό νανοσωματίδιο. Αυτή η ιδιότητα παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχ. 10.8.



Σχήμα 10.8: Εικονογράφιση του διαχωρισμού των ηλεκτρονίων-οπών σε ημιαγωγών σε συνδυασμό $\text{TiO}_2\text{:CdS}$, με απορρόφηση φωτός είτε σε UV (αριστερά) ή στο ορατό (δεξιά). Η πλειοψηφία ημιαγωγών είναι TiO_2 .

Υπό την ακτινοβολία UVA, η τιτάνια είναι πιο διεγερμένη, αφού είναι η πλειονότητα του ημιαγωγού και η φωτοπαραγόμενη οπή εγχέεται στη ζώνη σθένους του CdS. Υπό ορατή ακτινοβολία, μόνο το CdS μπορεί να διεγερθεί και το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο εγχέεται στη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας.

Έτσι μπορούμε να πούμε ότι οι συγκεκριμένοι ημιαγωγοί είναι πολύ ενδιαφέρον για μελέτη σε εφαρμογές σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά.

10.1.4 Νοθεία (doping) τιτανίας για απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας

Μεταξύ όλων των ημιαγωγών φωτοκατάλυσης που έχουν μελετηθεί, η τιτάνια παραμένει η πιο διάσημη απ όλες, για τους λόγους που αναφέραμε πιο πάνω.

Προκειμένου να μπορεί να απορροφά στο ορατό, η τιτάνια έχει νοθευτεί με πρόσμιξη μετάλλου (κατιόν) ή μη μετάλλου (ανιόν). Οι προσμίξεις μετάλλων αντικαθιστούν το τιτάνιο στο κρυσταλλικό πλέγμα ενώ οι προσμίξεις μη μετάλλων αντικαθιστούν το οξυγόνο. Αυτή η αντικατάσταση δημιουργεί ενεργειακές καταστάσεις εντός της ζώνης χάσματος, το οποίο ουσιαστικά κάνει το ενεργειακό χάσμα μικρότερο, έτσι το νέο υλικό απορροφά το ορατό φως.

Η γενική εντύπωση που παίρνουμε από τις πρόσφατες από τις πρόσφατες αξιολογήσεις είναι ότι υπάρχει έντονος σκεπτικισμός σχετικά με την αποτελεσματικότητα της νοθευμένης τιτανίας. Κατ' αρχάς, πρέπει να καταστεί σαφές, ότι η πραγματική νοθεία μετάλλου ντόπινγκ θα πρέπει να διακρίνεται από μίγματα οξειδίων καταλύτη. Η αντικατάσταση της τιτανίας στο πλέγμα δεν είναι εύκολη. Θέρμανση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε νοθεία αλλά επίσης και σε εκτεταμένη μείωση της ενεργού επιφάνειας του καταλύτη⁵.

Σε γενικές γραμμές, η παρουσία της πρόσμιξης δημιουργεί μια μη καθαρή ύλη που δημιουργεί μία περιοχική επανασύνδεσης με καταστροφικά αποτελέσματα στη φωτοκατάλυση. Ως εκ τούτου, είναι πρακτικά καλύτερο να χρησιμοποιείται καλά σχηματισμένη ενεργή τιτάνια που διεγείρεται στο UV παρά νοθευμένη τιτάνια, ακόμα και αν απορροφά στο ορατό φάσμα. Η απορρόφηση στο ορατό είναι συνήθως χαμηλή⁶ σε σχέση με την απορρόφηση στο UVA. Μερικοί ερευνητές ωστόσο

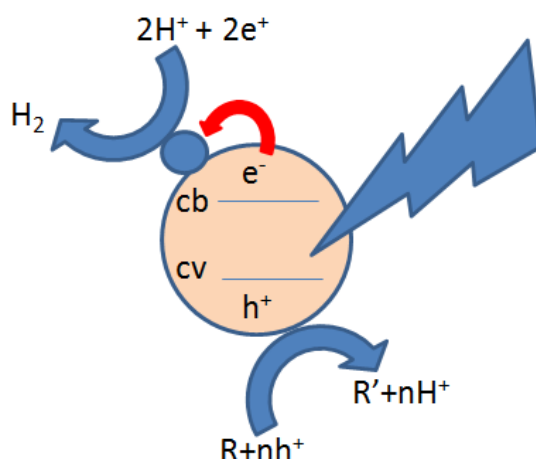
⁵ K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, Effects of altrivalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *J. Phys.Chem.* 97 (1993)1184–1189.

⁶ A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor film, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1326–1337.

νόθευσαν την τιτάνια με τη μέθοδο ιοντικής εμφύτευσης⁷ και δημιούργησαν ανταπόκριση της τιτανίας στο ορατό. Ωστόσο, η τεχνική αυτή δεν είναι χρήσιμη για την μαζική παραγωγή του καταλύτη. Νοθεία μη μετάλλων (για παράδειγμα N, C, S) μπορεί να πραγματοποιηθεί με χαμηλότερη θερμοκρασία και είναι γενικά ευκολότερο. Νοθεία μη μετάλλων με τιτάνια κάνει υλικά με πολύ ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες και αυτό αφήνει πολύ έδαφος για περαιτέρω έρευνα. Κλείνοντας πρέπει να αναφέρουμε ότι η νόθευση της τιτανίας με μέταλλα και μη, για απορρόφηση στο ορατό φάσμα, έχει δημιουργήσει πιο αποδοτικά ηλεκτροχημικά κελιά.

10.1.5 Η τιτάνια σε συστήματα συνδυασμού καταλύτη

Όταν η τιτάνια αναμιγνύεται με ένα συν-καταλύτη η φωτοκαταλυτική ικανότητα του μίγματος συνήθως αυξάνει. Για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά αυτών των μειγμάτων καταλύτη, είναι απαραίτητο να μελετηθούν χωριστά μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις. Ο συνδυασμός νανοκρυσταλικού τιτανίου με νανοσωματίδια ευγενές μέταλλου έχει σημειώσει μεγάλη επιτυχία στους συνδυασμένους καταλύτες. Όπως φαίνεται παρακάτω στο Σχ. 10.9, βλέπουμε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο σε επαφή με ένα νανοσωματίδιο ημιαγωγού, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, διευκολύνουν τον διαχωρισμό ηλεκτρονίου και οπής αλλά και την αναγωγική αλληλεπίδραση.

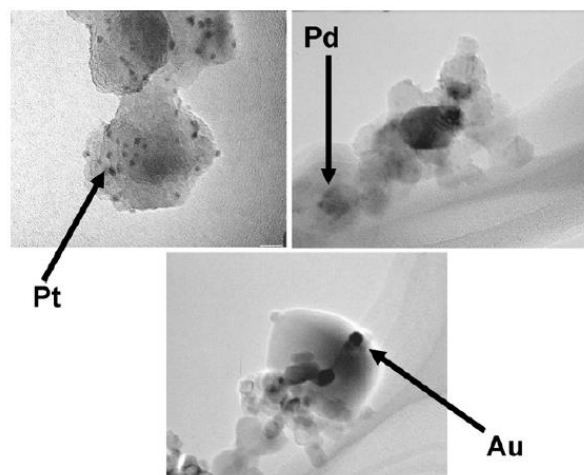


Σχήμα 8.9: Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή

Σε αυτή την περίπτωση, το μέταλλο ενεργεί ως ηλεκτροκαταλύτης σε στενή επαφή με τον φωτοκαταλύτη.

Ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών είναι ο παράγοντας που κάνει το ρόλο της τιτανίας επιτυχή ή όχι. Το καλύτερο μέταλλο ηλεκτροκαταλύτης είναι το Pt ακολουθούμενο από Pd και Au. Με την πρώτη ματιά, αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το Pt έχει την υψηλότερη λειτουργία εργασίας. Όμως υπάρχουν ακόμα περισσότερα για το ρόλο του Pt. Το συγκεκριμένο στοιχείο μπορεί να δημιουργήσει τα μικρότερα μεταλλικά νανοσωματίδια (όπως φαίνεται στην Εικ. 10.6 και τη καλύτερη κατανομή για τα νανοσωματίδια υποδοχής και αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στο διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής.

⁷ H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂, Catal. Today 84 (2003) 191–196.



Εικόνα 10.6: Νανοσωματίδια, Pt (2-3 nm), Pd (3-5 nm), Au (10-20 nm)⁸

Πράγματι, στην απλή φυσική είναι πιο πιθανό να βρεθούν ηλεκτρόνια σε δύο ξεχωριστά σωματίδια από ότι στο ίδιο σωματίδιο αφού απωθούνται μεταξύ τους. Έτσι είναι πιο εύκολο να συλληχθούν ηλεκτρόνια από μια πιο ομαλή και πολυάριθμη κατανομή μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Η νανοκρυσταλλική τιτανία όπως επίσης και το νανοκρυσταλλικό ZnO (οξειδίο του ψευδαργύρου) μπορεί να συνδυαστεί με άλλο καταλύτη οξειδίου. Αρκετές τέτοιες περιπτώσεις έχουν μελετηθεί και η σχετική βιβλιογραφία είναι πολύ πλούσια. Συνδυασμοί μεταξύ ημιαγωγών οξειδίου αναμένεται να βοηθήσουν στο διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών. Για παράδειγμα η περίπτωση TiO_2 και SnO_2 . Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στη τιτανία μπορεί να μεταφερθούν προς το χαμηλότερο στρώμα της ζώνης αγωγιμότητας του SnO_2 οδηγώντας έτσι στο διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής αλλά και σε υψηλότερη απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Τέτοιοι συνδυασμοί μπορούν να επινοηθούν με διαφόρους συνδυασμούς ημιαγωγών, όπως $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$, $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$, $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λεγόμενοι βιομηχανικοί συνδυασμοί όπως $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$. Όταν ο καταλύτης μειοψηφίας (V_2O_5) έρχεται σε μικρές ποσότητες τότε είναι δυνατόν να σχηματιστεί $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ όπως όλα τα άλλα ζεύγη φωτοκαταλυτών. Έχει ακόμα αναφερθεί ότι, όσο η μειοψηφία καταλύτη απορροφά ορατό φως, η φωτοκαταλυτική λειτουργία εκτίνεται στο ορατό. Ωστόσο η κύρια λειτουργία του V_2O_5 σε βιομηχανικούς καταλύτες είναι ένας μηχανισμός οξειδοαναγωγής στον οποίο ο υδρογονάνθρακας μειώνει τον καταλύτη και ο καταλύτης επαναοξειδώνεται από τη τροφοδοσία του οξυγόνου.

Στη περίπτωση της φωτοκατάλυσης, η διέγερση της τιτανίας μπορεί να οδηγήσει στη μείωση V και αυτό παρέχει ένα πρόσθετο μηχανισμό της διατήρησης ηλεκτρονίων και του διαχωρισμού ηλεκτρονίου-οπής. Ο ίδιος μηχανισμός μπορεί να ισχύει και στη περίπτωση του ζευγαριού $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$ αλλά και σε άλλες παρόμοιες καταστάσεις. Στη συνέχεια προτείνεται στους συζευγμένους φωτοκαταλύτες να διακρίνονται σε εκείνους οι οποίοι επάγουν απλώς έγχυση ηλεκτρονίων και σε εκείνους που εργάζονται με ένα οξειδοαναγωγικό μηχανισμό.

⁸ Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe, Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO_2 by the sonochemical method: photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 387–392.

Μία τρίτη διακεκριμένη κατηγορία συνδυασμού καταλύτη είναι ο συνδυασμός τιτανίου (ή ZnO) με μη οξειδία ημιαγωγών, όπως για παράδειγμα TiO₂:CdS. Η μειονότητα φωτοκαταλύτη είναι και πάλι ο ημιαγωγός μη-οξείδιο. Με την παρουσία ενός θυσιαστικού παράγοντα που διατηρεί τις οπές και παρεμποδίζει την S²⁻ οξείδωση, η λειτουργία του CdS στο συνδυασμό TiO₂: CdS είναι μεταξύ των πιο αγνών περιπτώσεων έγχυσης φορτίου, όπως απεικονίζεται στο γράφημα 10 παραπάνω.

Όταν η διέγερση γίνεται με φως UV, ο φωτοκαταλύτης που βρίσκεται σε πλειονότητα απορροφά τα περισσότερα φωτόνια. Τότε οι φωτοπαραγόμενες οπές πηδούν στη λιγότερο θετική ζώνη σθένους του CdS ενώ μόνο ένα μέρος από αυτά οξειδώνουν ιόντα OH.

Όταν η διέγερση γίνεται από ορατό φως, το CdS απορροφά φωτόνια, το οποίο διεγείρεται και εγχέει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του τιτανίου.

Από πειραματικά δεδομένα έχει προκύψει ότι η χρήση τροποποιημένου TiO₂ πληρώνοντας με CdS κβαντικές τελείες^{9,10} αποκαλύφθηκε ότι το ρεύμα αυξάνεται με την παρουσία CdS από τη διέγερση UVA και ορατού. Αυτή η αύξηση του ρεύματος αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού ηλεκτρονίων-οπών από τον συνδυασμό καταλυτών.

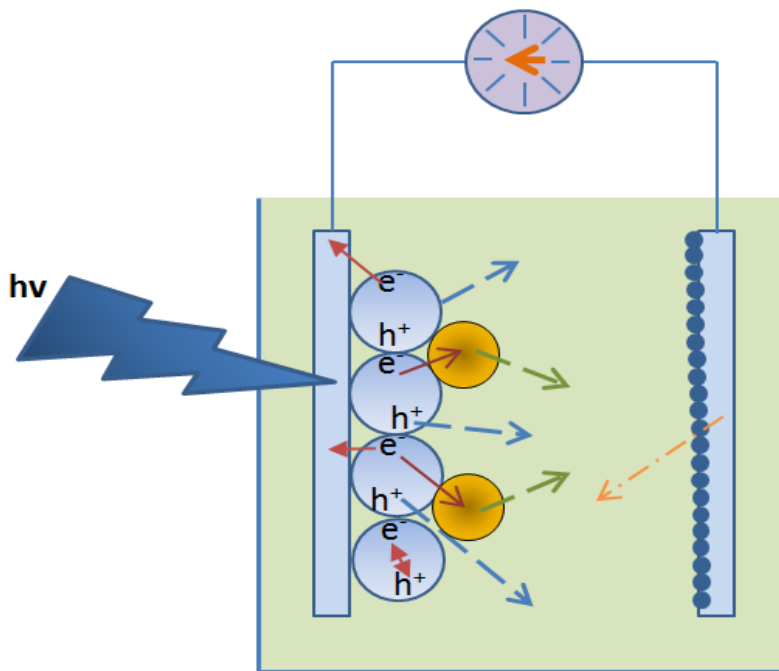
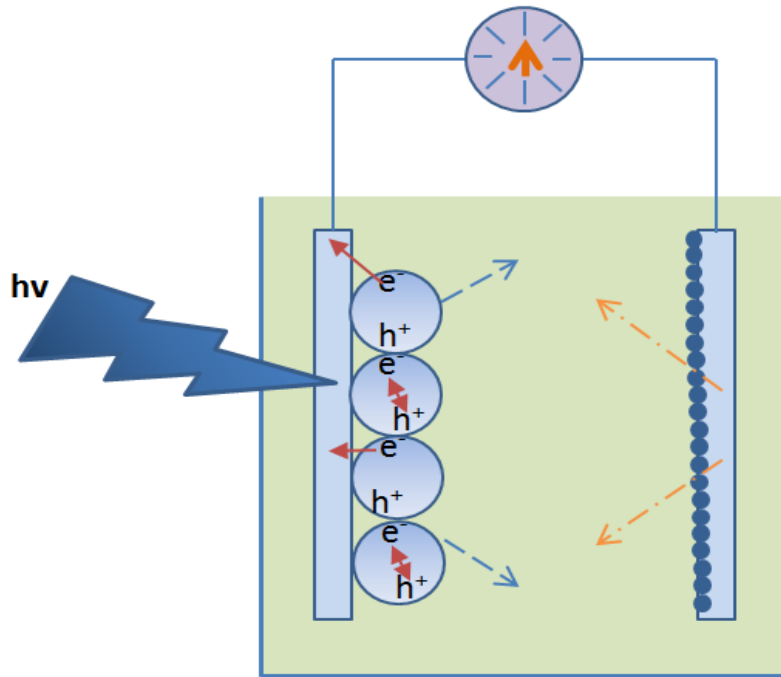
Για παράδειγμα, φορτώνοντας τη τιτανία με κβαντικές τελείες CdS ή ZnS, είναι πολύ εύκολο. Αυτό μπορεί να γίνει με διαδοχική προσρόφηση ιόντων από διαλύματα Cd²⁺ ή Zn²⁺ και S²⁻. Αυτό είναι άλλο ένα πλεονέκτημα της χρήσης μη οξειδίων κβαντικών τελειών, αφού η απόθεση γίνεται υπό συνθήκες περιβάλλοντος.

Είναι προς το ενδιαφέρον των φωτοηλεκτροχημικών κελιών και ειδικότερα στις φωτοκυψέλες καυσίμων η απασχόληση για το συνδυασμό καταλυτών; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό πρέπει να λάβει υπόψη τις ακόλουθες αντίθετες τάσεις. Τα υψηλότερα ρεύματα λαμβάνονται σε περιπτώσεις που όλα τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια διοχετεύονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς τη κάθοδο. Αυτό σημαίνει ότι δεν συγκρατούνται ηλεκτρόνια από τον καταλύτη μειοψηφίας ή από τη παρουσία του οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη γύρω από την άνοδο. Ωστόσο στη περίπτωση αυτή, η οξειδωτική ισχύς της φωτοανόδου είναι περιορισμένη και η φωτοαποσύνθεση της οργανικής ουσίας είναι ελλιπής. Η οξειδωτική ισχύς του φωτοάνοδος είναι περιορισμένη και η φωτοαποσύνθεση της οργανικής ουσίας είναι ελλιπής. Τότε μπορεί να είναι απαραίτητο για να διατηρήσει εν μέρει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, έτσι ώστε να είναι σίγουρο ότι η φωτοαποσύνθεση συνεχίζεται όπως αναμένεται.

Με λίγα λόγια, ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί θα πρέπει ιδανικά να λειτουργεί στο πλαίσιο μιας λεπτής ισορροπίας μεταξύ ροής ρεύματος και φωτοαποικοδόμησης. Η συγκεκριμένη κατάσταση φαίνεται παρακάτω στο σχήμα το οποίο ξεχωρίζεται μεταξύ των δύο περιπτώσεων, καθαρού και συνδυαζόμενου καταλύτη.

⁹ M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 592–597

¹⁰ M. Antoniadou, P. Lianos, Near ultraviolet and visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 204 (2009) 69–74.



Σχήμα 10.9 και Σχήμα 10.11: Επάνω, λειτουργία του κελιού με απλή (μονή) φωτοάνοδο καταλύτη και κάτω, φωτοάνοδος με ζεύγος (συνδυασμός) καταλυτών

Τα μεγαλύτερα στρογγυλά εικονίδια αντιστοιχούν στον καταλύτη πλειονότητας (για παράδειγμα TiO_2) και τα μικρότερα στον καταλύτη μειονότητας (για παράδειγμα ένας άλλος ημιαγωγός ή Pt). Στη πρώτη περίπτωση, Σχ.10.10 το ρεύμα είναι μεγαλύτερο αλλά οι πιθανότητες φωτοαποικοδόμησης είναι περιορισμένες. Στη δεύτερη περίπτωση, Σχ. 10.11 το ρεύμα είναι μικρότερο αλλά οι πιθανότητες φωτοαποικοδόμησης υψηλότερες.

Με λίγα λόγια, ο απλός καταλύτης (αριστερά) ο αριθμός των φορέων φορτίου που μπορούν να συμμετέχουν στις οξειδωτικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι στο μέγιστο ίσοι με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.

Στη περίπτωση συνδυασμένου καταλύτη (δεξιά), περισσότερες οπές είναι διαθέσιμες λόγω του αυξημένου αριθμού διαχωρισμού ηλεκτρονίων-οπών ενώ τα ηλεκτρόνια που εγχέονται μέσα στο καταλύτη μειονότητας θα είναι επίσης διαθέσιμα για οξειδωτική αλληλεπίδραση από το σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου υπό την παρουσία οξυγόνου.

10.1.6 Μονοδιάστατη νανοδομή διοξειδίου του τιτανίου

Όπως είναι γνωστό, ένα μεγάλο μέρος της πρόσφατης έρευνας για νανοδομή διοξειδίου του τιτανίου είναι αφιερωμένο στη σύνθεση των μονοδιάστατων νανοδομών, όπως νανοράβδους, νανοσωλήνες, νανοσύρματα. Αυτές οι νανοδομές αναμένεται να βοηθήσουν την φωτοπαραγόμενη αγωγιμότητα του φορέα φόρτισης, τον διαχωρισμό ηλεκτρονίου οπής και επίσης στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργής επιφάνειας.

Οι νανοσωλήνες από διοξείδιο του τιτανίου μπορούν να χαραχθούν ηλεκτροχημικά σε ένα φύλλο τιτανίου. Ένα φύλλο τιτανίου ανοδιώνεται στη παρουσία ενός διαβρωτικού ηλεκτρολύτη παράγοντας καλοσχηματισμένους και καλοευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες τιτανίας έπειτα από θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία. Η διάμετρος του πόρου και το πάχος του τοιχώματος του νανοσωλήνα ποικίλλουν ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση και τη διάρκεια της ανοδίωσης. Το τυπικό πάχος (μήκος) του νανοσωλήνα ποικίλλει από $0,5\text{m}^{11}$ έως 20m^{12} . Το φύλλο του τιτανίου με το πρότυπο νανοσωλήνα TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοάνοδος σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί. Κατά τη διάρκεια της ανόπτυσης, η νοθεία των νανοσωλήνων με μη μέταλλα μπορεί να ληφθεί με τη παρουσία κατάλληλων αντιδραστηρίων, τα οποία θα μπορούσαν να δώσουν μία απόκριση φωτοηλεκτροχημικού κελιού στο ορατό¹³¹⁴¹⁵.

Οι νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου μπορούν επίσης να ληφθούν με υδροθερμική κατεργασία της σκόνης τιτανίας για αρκετές ώρες σε ένα αυτόκλειστο, σε υψηλό pH, ακολουθημένο από πλύση με ήπιο οξύ¹⁶. Αυτή η μέθοδος παράγει νανοσωλήνες οι οποίοι μοιάζουν με κούφια νανοσύρματα παρά τα ευθυγραμμισμένα είδη που λαμβάνονται από την ανοδίωση. Επίσης νανοσύρματα μπορούν να παραχθούν με τη κατεργασία μεταλλικού τιτανίου ή φιλμ διοξειδίου του τιτανίου. Αυτές οι δομές έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε υβριδικά ηλιακά κύτταρα ή βαφο-ευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά, αλλά έχουν αναφερθεί και εφαρμογές για διάσπαση νερού. Η κύρια τεχνική για να δημιουργηθούν μεγάλα (μακριά) νανοσύρματα είναι μέσω της ηλεκτρόκλωσης.

¹¹ R. Beranek, J.M. Macak, M. Gartner, K. Meyer, P. Schmuki, Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO_2 nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2640–2646.

¹² K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, K.S. Choi, C.A. Grimes, Recent advances in the use of TiO_2 nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6327–6359.

¹³ J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO_2 nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (2006) 24–28.

¹⁴ S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja, Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO_2 - C_x nanotube as a photoanode and Pt/TiO_2 nanotubes as a cathode, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8677–8685.

¹⁵ R. Beranek, J.M. Macak, M. Gartner, K. Meyer, P. Schmuki, Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO_2 nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2640–2646.

¹⁶ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311.

Ηλεκτρόκλωση (electrospinning) είναι μία απλή μέθοδος αλλά απαιτείται μία προσεκτική επιλογή των πρώτων υλών. Μεταξύ όλων αυτών το διοξείδιο του τιτανίου που συντίθεται από την ανοδίωση μετάλλων τιτανίου φαίνεται να είναι μακράν το πιο εφαρμόσιμο υλικό για φωτοανόδους σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά αλλά και οι υπόλοιπες νανοδομές δεν αποκλείονται.

10.1.7 Συνδυασμός της τιτανίας με νανοδομές άνθρακα

Ζούμε σε έναν κόσμο που έχει μανία με τις νανοδομές. Φαίνεται ότι δεν υπάρχει νανοδομή η οποία έχει ή θα μελετηθεί σύντομα ή αργότερα από κάποια ερευνητική ομάδα για φωτοβολταϊκή ή φωτοηλεκτροχημική εφαρμογή. Δεν αξίζουν όλοι οι συνδυασμοί να δοκιμασθούν αλλά ο ζήλος για τα υλικά μαζί με τα οποία μελετώνται φέρνει πάντα την υπόσχεση ότι θα φέρουν αξιόλογη εφαρμογή. Ωστόσο θα πρέπει να αναφερθούμε, έστω και λίγο σύντομα σε μείγματα άνθρακα και τιτανίας. Έχουν μελετηθεί έως σήμερα από διάφορους μελετητές σε όλο τον κόσμο, διάφοροι συνδυασμοί νανοκρυσταλλικής τιτανίας με νανοδομές άνθρακα, κυρίως πολύ-τοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα και λιγότερο μονο-τοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα. Η παρουσία αυτών των υλικών αναμένεται να βοηθήσει την αγωγιμότητα του ηλεκτρονίου και τον διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής.

Όλοι οι συγγραφείς αναφέρουν βελτίωση της απόδοσης σε όλες τις εφαρμογές. Παρόλα αυτά υπάρχουν αρκετές αμφιβολίες για το αν αξίζει να ασχοληθεί κάποιος με όλα τα ερευνητικά αποτελέσματα. Μόνο τα 'καλά' αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και συχνά δε γίνεται καθόλου αναφορά στη σταθερότητα. Όπως με όλα τα άλλα υλικά που συζητήθηκαν μέχρι τώρα, οι συγκρίσεις είναι δύσκολο να γίνουν επειδή η αποδοτικότητα εξαρτάται δραματικά από τις μεθόδους του παρασκευάσματος, το μέγεθος των σωματιδίων, τις συνθήκες της μέτρησης, κλπ. Επιπρόσθετα, σε μείγματα άνθρακα, υπάρχει πάντα το ερώτημα αν επιτρέπεται να φθάσει αρκετό φως να φθάσει στον ημιαγωγό. Όλα αυτά τα ερωτήματα αναμένεται να τροφοδοτήσουν πολύ έρευνα τα επόμενα χρόνια.

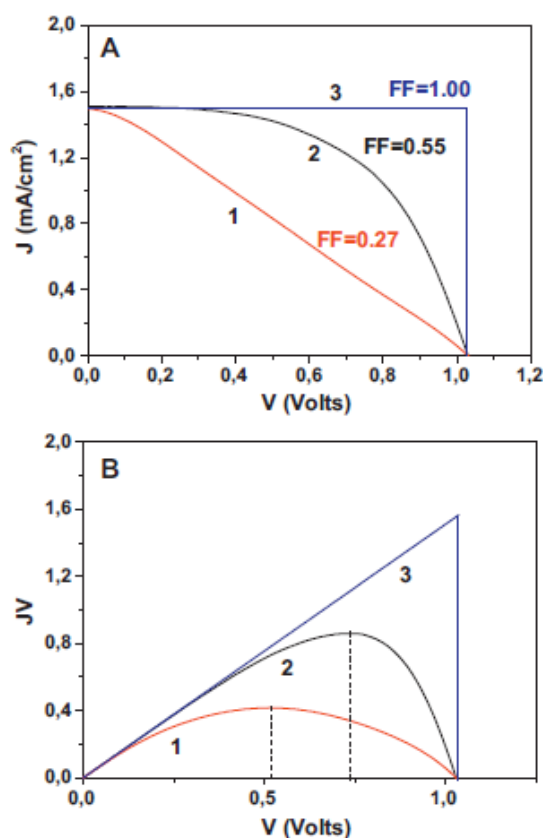
10.2 ΚΑΘΟΔΟΣ

Έχει καταγραφεί μεγάλος όγκος δεδομένων, ο οποίος αναφέρεται σε διάφορους ημιαγωγούς που χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν φωτοάνοδοι. Σε αντίθεση βέβαια, με την επιλογή για τα ηλεκτρόδια καθόδου ο οποίος είναι πολύ περιορισμένος. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει ένα σύρμα Pt ή ένα φύλλο Pt ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, ενώ μία καλύτερη επιλογή είναι επιπλατινωμένος Pt ή επιπλατινωμένο πλέγμα από ανοξειδωτο ασάλι¹⁷¹⁸. Η επιπλατίωση μπορεί να γίνει από κάποιες διαφορετικές μεθόδους. Μία τέτοια μέθοδος είναι η ηλεκτρολυτική αναγωγή σε ένα διάλυμα που περιέχει H_2PtCl_6 και κατάλληλους ηλεκτρολύτες ή το αντίστοιχο άλας K_2PtCl_6 . Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι προτιμότερο να καλυφθεί η πλατίνα (λευκόχρυσος) με Pt-Black. Το Pt-Black είναι μία λεπτή σκόνη πλατίνας και λέγεται έτσι λόγω του μαύρου χρώματος της. Με τη κατάθεση Pt-Black

¹⁷ H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO_2 film photoanode and an O_2 -reducing cathode, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897–1905.

¹⁸ M. Kaneko, H. Ueno, R. Saito, S. Yamaguchi, Y. Fujii, J. Nemoto, UV lightactivated decomposition/cleaning of concentrated biomass wastes involving also solid suspensions with remarkably high quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 254–261.

σε ένα λεπτό φύλλο Pt, η λειτουργική περιοχή του ηλεκτροδίου γίνεται πολύ μεγαλύτερη από τη γεωμετρική περιοχή του. Το Pt-Black μπορεί να χυθεί, να ψεκαστεί ή να πρεσαριστεί με θερμότητα πάνω στο ηλεκτρόδιο.



Γράφημα 10.10 και Γράφημα 9.11: Συντελεστής πλήρωσης

Συνήθως η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη προκειμένου να γίνει μόνιμη σύνδεση του Pt-Black στο ηλεκτρόδιο. Μια ακόμα καλύτερη επιλογή είναι η χρήση των λεγόμενων ηλεκτροδίων-διάχυσης-αερίων εμπνευσμένα από τα τις κυψέλες καυσίμων, τα οποία είναι κατασκευασμένα από ύφασμα ή χαρτί άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση, το Pt-Black αναμιγνύεται με άνθρακα-μαύρο, δηλαδή με λεπτή σκόνη άνθρακα.

Μία αποτελεσματική κάθοδος αντικατοπτρίζει, την αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{ct} στη διεπαφή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και η R_{ct} με τη σειρά της αντικατοπτρίζει στη τιμή του συντελεστή πλήρωσης (FF) του κελιού. Ο συντελεστής πλήρωσης εξαρτάται επίσης από τη ποιότητα των άλλων μερών του κελιού, αλλά διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους ίδιες, μέσω της τιμής αυτή μπορεί να συγκριθεί το ένα ηλεκτρόδιο καθόδου από το άλλο. Στα παρακάτω γραφήματα μπορούμε να δούμε περισσότερα για το συντελεστή πλήρωσης.

Η ποιότητα μίας συσκευής η οποία μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρισμό μπορεί να χαρακτηριστεί από το συντελεστή πλήρωσης (FF). Η τάση εξόδου της συσκευής εξαρτάται στην αντίσταση του εξωτερικού φορτίου μέσω του οποίου ρέει το ηλεκτρικό ρεύμα. Όσο μεγαλύτερη η αντίσταση, τόσο μεγαλύτερη η τάση. Όταν η αντίσταση είναι άπειρη, δλδ. πολύ μεγάλη η τιμή της, η τάση είναι ίση με τη τάση V_{oc} τάση ανοιχτού κυκλώματος, Όταν η αντίσταση είναι ίση με το μηδέν, τότε και η τάση είναι ίση με το μηδέν και το ρεύμα κοντεύει στη μέγιστη τιμή του, η

οποία είναι ίση με το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} . Το ρεύμα συχνά εκφράζεται ως πυκνότητα ρεύματος J , δηλαδή το πηλίκο του ρεύματος διαιρείται με τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αν J είναι η πυκνότητα ρεύματος η οποία δίδεται από τη συσκευή υπό τάση V , τότε η πυκνότητα της ηλεκτρικής ισχύς δίνεται από το αποτέλεσμα του γινομένου JV . Ο συντελεστής πλήρωσης τότε δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

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

Όπου $(JV)_{\max}$ είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας της ισχύος. Το παρόν γράφημα εξηγεί τη σημασία του FF για τη καλύτερη κατανόηση. Στο γράφημα 9 υπάρχουν τρεις παραστάσεις. Η παράσταση (1) και (2) στο Γραφ. 10.10 και 10.11 περιγράφουν δύο πραγματικές καταστάσεις ενώ οι κάθετες, παράσταση (3) αντιστοιχεί σε μία ιδανική κατάσταση. Η παράσταση (3) αναπαριστά μία κατάσταση όπου δεν έχει σημασία πόσο μεγάλο είναι το εξωτερικό φορτίο η έξοδος της συσκευής είναι πάντα η ίδια (μέγιστο) ρεύμα.

Όμως, σε πραγματικές καταστάσεις όταν η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου αυξάνεται, το οποίο σημαίνει ότι η έξοδος της τάσης αυξάνεται, το ρεύμα μειώνεται. Η διακύμανση της εξόδου της πυκνότητας της ηλεκτρικής ισχύος με την τάση, δίνονται στις καμπύλες απόκρισης στο γράφημα 10. Η τελευταία έχει πάντα μέγιστο, αλλά αυτή η μέγιστη είναι μικρότερη, λιγότερο απότομη και μετατοπίζεται από μικρότερες τάσεις, όταν η συσκευή απομακρύνεται από την ιδανική περίπτωση. Τότε η τιμή του συντελεστή πλήρωσης FF και η θέση της τιμής του $(JV)_{\max}$ είναι ενδεικτική της ποιότητας της συσκευής. Στη περίπτωση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών (PEC), μεγάλη ιοντική αντίσταση, μεγάλη αντίσταση μεταφοράς στη διεπαφή ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη και άλλοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς τον συντελεστή πλήρωσης FF .

Ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης αλλά έχει κάποια μειονεκτήματα. Εκτός από το γεγονός ότι είναι πολύ ακριβός, μπορεί να οξειδωθεί και να μεταναστεύσει στο ηλεκτρόδιο, σχηματίζοντας μεγάλα συσσωματώματα που τελικά να οδηγήσει σε αλλοίωση του ηλεκτροδίου. Για το λόγο αυτό γίνεται μεγάλη προσπάθεια να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις. Τα περισσότερα έργα που ασχολούνται σήμερα με το πεδίο της ηλεκτροκατάλυσης σχετίζονται με κυψέλες καυσίμων συμπεριλαμβανομένων και των μικροβιακών κυψελών καυσίμου. Επιπλέον, υπάρχει επίσης μία σημαντική δραστηριότητα που σχετίζεται με τα αντίθετα ηλεκτρόδια για ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποίησης μέσω βαφής¹⁹.

10.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Κάνοντας μία ανασκόπηση της βιβλιογραφίας στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά δείχνει ότι η επιλογή των ηλεκτρολυτών είναι επίσης περιορισμένη. Με διοξείδιο του τιτανίου στο ηλεκτρόδιο της φωτοανόδου ο πιο συνηθισμένος ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH) ή το υδροξείδιο του Καλίου (KOH). Ο λόγος είναι να επιτευχθεί υψηλό pH. Σε 1M NaOH, το pH είναι κοντά στο 13. Έτσι, με την παρουσία, υψηλής συγκέντρωσης OH, η αποτελεσματική σάρωση οπών και η παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι εξασφαλισμένη. Αυτό είναι ιδιαίτερα

¹⁹ K.-M. Lee, C.-Y. Hsu, P.-Y. Chen, M. Ikegami, T. Miyasaka, K.-C. Ho, Highly porous PProDOT-Et₂ film as counter electrode for plastic dye-sensitized solar cells, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3375–3379.

σημαντικό όταν προστίθεται ένας οργανικός παράγοντας θυσίας, ο οποίος αναμένεται να φωτοαποικοδομηθεί κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Όταν το κελί έχει κατασκευαστεί σε δύο διαμερίσματα, ένας βασικός ηλεκτρολύτης, εισέρχεται συχνά στο διαμέρισμα της ανόδου και ένας όξινος ηλεκτρολύτης (H_2SO_4) στο διαμέρισμα της καθόδου προσφέρει χημικό διάλυο προς το κελί, σύμφωνα με την εξίσωση 3. Εκτός από το χημικό διάλυο, ο όξινος ηλεκτρολύτης στο διαμέρισμα της καθόδου διευκολύνει τη κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου. Εάν η μεμβράνη χωρίζει τα δύο διαμερίσματα είναι μία μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων, τότε το οξύ διατηρεί τη λειτουργικότητα του.

Ωστόσο, όπως έχει ειπωθεί, ο χημικός διάλυος δε προτείνεται για αυτοτροφοδοτούμενο κελί. Ηλεκτρολύτης με υψηλό pH έχει επίσης χρησιμοποιηθεί με φωτοάνοδο Fe_2O_3 . Ωστόσο άλλα οξειδία όπως ZnO , δεν μπορούν να διατηρήσουν αυτό το σκληρό χημικό περιβάλλον και απαιτούν ηπιότερους ηλεκτρολύτες όπως KNO_3 , Na_2SO_4 ή $LiClO_4$. Δεδομένου ότι η παρουσία του OH βοηθά στη διαδικασία φωτοαποικοδόμησης, υπάρχουν αναφορές ότι κάποιες φορές προστίθεται $NaOH$ σε μέτριες συγκεντρώσεις ($0.1M$)²⁰. Το Na_2SO_4 έχει χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης σε Βιο-φωτοκυψέλες καυσίμων όπου οι φωτοαποικοδομήσιμες ουσίες έχουν βιολογική προέλευση²¹. Οι φωτοάνοδοι ημιαγωγών οξειδίου έχουν χρησιμοποιηθεί λιγότερο συχνά με όξινους ηλεκτρολύτες. Υπάρχουν αναφορές, όπου το φωτοηλεκτροχημικό κελί ήταν μία κυψέλη καυσίμου η οποία λειτουργούσε αντίθετα και ήταν απαραίτητη η ύπαρξη οξέος για τη διατήρηση της διαθεσιμότητας των ιόντων υδρογόνου καθώς και της Nafion μεμβράνης. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί όξινος ηλεκτρολύτης για λόγους μελέτης²².

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι οι ηλεκτρολύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί συστηματικά με ημιαγωγούς μη οξειδίων όπως είναι το CdS και το ZnS , είναι το Na_2S και το Na_2SO_3 , δεδομένου ότι οι ουσίες αυτές περιέχουν θείο, το οποίο μπορεί να οξειδωθεί ($2S^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$ και $S^{4+} \rightarrow S^{6+}$) και ως εκ τούτου ενεργεί σαν θυσιαστικός παράγοντας που συντηρεί την ακεραιότητα των ημιαγωγών αυτών. Το διοξείδιο του τιτανίου φορτωμένο με $CdSQDs$ έχει χρησιμοποιηθεί με $NaOH$ σαν ηλεκτρολύτης με τη παρουσία οργανικών θυσιαστικών παραγόντων αλλά η σταθερότητα αυτού του συνδυασμού δεν έχει δοκιμαστεί.

²⁰ J.-S. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984)1179–1183.

²¹ M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO_2 film photoanode and O_2 -reducing cathode, Electrochem. Commun. 8 (2006) 336–340.

²² J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Photoelectrolysis of water in cells with TiO_2 anodes, Mat. Res. Bull. 10 (1975) 1023–1030.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ PEC CELLS

Όταν λέμε σχεδιασμό φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), εννοούμε την πραγματική γεωμετρία που χρησιμοποιείται για να γίνει ένα πρωτότυπο εργαστηριακό φωτοηλεκτροχημικό κελί. Πολλά κελιά έχουν τη γεωμετρία που φαίνεται στην Εικ 2.7. Πρόκειται για μια τυπική περίπτωση κελιού σχήματος Η. Είναι κατασκευασμένο σε δύο διαμερίσματα τα οποία χωρίζονται από μία μεμβράνη μεταφοράς ιόντων. Ένα τέτοιο κελί με διαμερίσματα κυλινδρικής γεωμετρίας, που φέρει τα κατάλληλα εξαρτήματα για ηλεκτρική σύνδεση και είσοδο έξοδο αερίου μπορεί να φανεί στην εικόνα 7 παρακάτω. Σε αυτό το κελί, κάθε διαμέρισμα μπορεί να δεχθεί κάπου στα 200ml ηλεκτρολύτη, το οποίο μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί με μέθοδο φυσαλίδων αερίου ή μαγνητικής ανάδευσης.

Η μέθοδος των φυσαλίδων δεν είναι εύκολο να εφαρμοστεί σε μικρούς όγκους, όπου είναι απαραίτητη μία επανακυκλοφορία του ηλεκτρολύτη και δημιουργεί κάποιες πρακτικές δυσκολίες. Ωστόσο, στο κελί του σχήματος 5, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου είναι 17cm. Αυτή η απόσταση είναι αρκετά μεγάλη και αυξάνει την ιονική αντίσταση του κελιού. Η απόσταση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου επηρεάζει το συντελεστή πλήρωσης του κελιού, δηλαδή, ο συντελεστής πλήρωσης μειώνεται όσο η αντίσταση (και η ιονική αντίσταση) αυξάνεται. Τότε είναι προτιμότερο να φέρουμε τα δύο ηλεκτρόδια όσο πιο κοντά γίνεται. Στη περίπτωση όπου μία κυψέλη καυσίμου λειτουργεί αντίστροφα, ένα συγκρότημα ηλεκτροδίου μεμβράνης έχει κατασκευαστεί με τρόπο τέτοιο όπου η μεμβράνη είναι σχεδόν κολλημένη πάνω στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Με αποτέλεσμα να έχουμε την ελάχιστη απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.



Εικόνα 2.7: Εικόνα από ένα συμβατικό εργαστηριακό φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) σχήματος H με τον αντιδραστήρα να έχει δημιουργηθεί από γυαλί πυρέξ. Η μεμβράνη μεταφοράς ιόντων φαίνεται στο κέντρο. Στο επάνω μέρος φαίνονται η σωληνώσεις που αφορούν τη σύνδεση του ηλεκτροδίου και την είσοδο-έξοδο αερίων.

Σε άλλες αναφορές²³ ο ηλεκτροκαταλύτης εναποτίθεται σε ένα ηλεκτρόδιο πλέγματος ατσαλιού, το οποίο έχει τοποθετηθεί πολύ κοντά στην άνοδο. Το σύστημα των δύο ηλεκτροδίων είναι βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη κάνοντας έτσι ένα μονό διαμέρισμα κελιού. Τέλος, υπάρχει ακόμα μία αναφορά²⁴ όπου το μισό ηλεκτρόδιο-μεμβράνη έχει κατασκευαστεί με ένα πανί άνθρακα με Pt/CarbonBlack με τον ηλεκτρολύτη τοποθετημένο στη μεμβράνη Nafion. Το διοξείδιο του τιτανίου ήταν ένα ξεχωριστό FTO ηλεκτρόδιο.

2.1 ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΜΗ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1.1 Επιλογή των φωτοαποικοδομήσιμων ουσιών

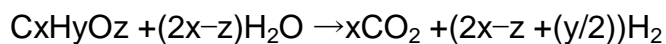
Ένα από τα πλεονεκτήματα των φωτοκαταλυτών, ειδικά των φωτοκαταλυτών ημιαγωγών οξειδίου είναι ότι δεν είναι επιλεκτικά. Κάθε οργανική ουσία είναι ένας πιθανός στόχος για φωτοαποικοδόμηση. Αυτό το πλεονέκτημα μεταφέρεται στις φωτοανόδους και τελικά στις φωτοκυψέλες καυσίμων (PFCs). Με αυτή την έννοια, τη φωτοκυψέλλη καυσίμου είναι πιο ενδιαφέρουσα από μία κυψέλλη καυσίμου. Σε μία κυψέλλη καυσίμου, είναι απαραίτητοι δαπανηροί καταλύτες για να αποσυντεθούν κάποια επιλεγμένα οργανικά καύσιμα και είναι συχνά αναγκαία η διεξαγωγή της διαδικασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Στη περίπτωση ενός PFC, η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι η μόνη ανάγκη. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς εκλεκτικότητα σε σχέση με το καύσιμο, δηλαδή την φωτοαποικοδομήσιμη οργανική ουσία. Επιπλέον, το νερό από μόνο του μπορεί να διασπαστεί σε ένα PEC κελί και να παράξει καύσιμο. Αυτό είναι ένα καλό σημείο για αρχή, αλλά δεν προσφέρουν όλες οι οργανικές ουσίες την ίδια παραγωγή ενέργειας,

²³ H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 1897–1905.

²⁴ M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 592–597.

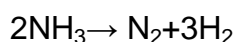
είτε από την άποψη της ηλεκτρικής παραγωγής ενέργειας ή από την άποψη της παραγωγής μοριακού υδρογόνου.

Οι περισσότεροι ερευνητές επιλέγουν να μελετήσουν τη μεθανόλη, την αιθανόλη ή τη γλυκερόλη ως μοντέλο καυσίμου. Υπάρχουν τρεις καλοί λόγοι για αυτή την επιλογή: (1) αυτές οι ουσίες δίνουν το υψηλότερο κέρδος, (2) έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, έτσι υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για αυτές και (3) είναι προϊόντα βιομάζας και έτσι είναι διαθέσιμα αλλά και ανανεώσιμα. Συγκεκριμένα, η γλυκερόλη είναι ένα υποπροϊόν του βιο-ντιζελ²⁵ και είναι τώρα διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες έτσι ώστε να αντιμετωπίζεται πλέον σαν υλικό αποβλήτων. Εκτός από αλκοόλες μικρού μήκους αλυσίδας και γλυκερόλη, άλλες πολυόλες, σάκχαρα, οργανικά οξέα, αλδεΐδες και κετόνες έχουν γίνει μία διάσημη επιλογή για PC και PEC παραγωγής υδρογόνου. Το συνολικό σχήμα της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική μορφοποίηση, δηλαδή τη φωτοαποσύνθεση και τις ανόργανες ουσίες υπό την απουσία O₂ με το νερό, παίζει το ρόλο του οξειδωτικού, για τις ουσίες του γενικού τύπου C_xH_yO_z, δίνεται από η ακόλουθη αντίδραση:



Όταν το παραπάνω τεθεί σε εφαρμογή σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, ένας σχετικά μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων θα πρέπει να διεξάγεται μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος για να μειωθούν τα ιόντα υδρογόνου και να παραχθεί μοριακό υδρογόνο. Για παράδειγμα στη περίπτωση των αλκοολών αντιστοιχούν έξι ηλεκτρόνια ανά άτομο άνθρακα. Ωστόσο, η αντίδραση (3) είναι ένα γενικό σχήμα και πραγματοποιείται σε βήματα, όπως θα παρουσιαστούν στη παρακάτω ενότητα. Οι μικρότερες σε μέγεθος αλκοόλες είναι ευκολότερο να φωτοαποικοδομηθούν.

Πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι μια ευρεία επιλογή οργανικών ουσιών που θεωρούνται άχρηστα υλικά ή ρύποι μπορούν να φωτοαποικοδομηθούν για να παράξουν ρεύμα²⁶. Πάνω σε αυτό το σημείο θα πρέπει να γίνει αναφορά στη μελέτη του Kaneko²⁶ και των συνεργατών, οι οποίοι μελέτησαν μία μεγάλη ποικιλία βιολογικών αποβλήτων για τη λειτουργία ενός PFC. Ένα τυπικό μοντέλο καυσίμου σε αυτό το έργο ήταν η αμμωνία η οποία υπακούει στην ακόλουθη αντίδραση:



ενώ παρόμοιες διαδρομές μπορούν να ανιχνευθούν για πιο πολύπλοκες ουσίες. Όλα αυτά τα παραδείγματα δείχνουν ότι υπάρχει μία καλή βάση για την στήριξη της ιδέας της χρήσης PFCs για να αποσυντεθούν τα οργανικά απόβλητα και να παράγουν χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως ηλεκτρική ενέργεια και υδρογόνο. Στη περίπτωση ημιαγωγών μη-οξειδίου, ο θυσιαστικός παράγοντας είναι σπάνια οργανικό υλικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, έχουν χρησιμοποιηθεί ανόργανα υλικά τα οποία είναι σχεδόν αποκλειστικά Na₂S και Na₂SO₃. Ωστόσο, τα φωτοηλεκτροχημικά κελιά τα οποία τρέχουν με κβαντικές τελείες επισυναπτόμενες στο διοξείδιο του τιτανίου, λειτουργούν με οργανικά υλικά όπως αιθανόλη και γλυκερόλη.

²⁵ M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C.D. Pina, From glycerol to value-added products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434–4440.

²⁶ M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340.

2.2 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ (PECCELLS)

2.2.1 Μοντέλα υπολογισμού φωτοηλεκτροχημικών κελιών

Ο υπολογισμός της απόδοσης των PEC κελιών, έχει θέσει μερικά προβλήματα. Η απόδοση ενός PV (φωτοβολταϊκού) είναι ο λόγος της εξόδου της ηλεκτρικής ισχύος διαιρεμένο με την ισχύ του φωτός στη συσκευή. Στη περίπτωση όμως, του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, η μέτρηση της απόδοσης είναι πιο περίπλοκη. Ο λόγος είναι ότι εκτός από την ενέργεια της ακτινοβολίας διέγερσης, κάποιος πρέπει να λάβει υπόψη την αποτελεσματική παραγωγή ενέργειας που σχετίζεται με το παραγόμενο καύσιμο, τη χημική ενέργεια που απελευθερώνεται από την φωτοαποικοδομησιμη ουσία συν την ενέργεια εισόδου. Δυστυχώς, δεν έχει βρεθεί ακόμα κοινή γλώσσα (συνεννόησης) όπου θα καθορίσει κάποια στάνταρ και θα απλοποιήσει τις παραμέτρους. Μια πρόσφατη ανασκόπηση απαριθμεί τις διάφορες μεθόδους για τον υπολογισμό της απόδοσης των κελιών PEC και τα διάφορα προβλήματα που εμφανίζονται στην εφαρμογή των σχετικών μοντέλων²⁷. Εδώ, θα κάνουμε αναφορά σε μερικά μοντέλα υπολογισμού της απόδοσης των κελιών, τα οποία είναι απλά και αντιπροσωπεύουν ξεκάθαρα αυτό για το οποίο είναι σχεδιασμένα. Οι ακόλουθες δύο κβαντικές αποδόσεις είναι αυτές οι οποίες καθορίζουν τις ηλιακά κελιά.

Η πρώτη (1) είναι η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) και η IPCE (incident photon to current conversion efficiency) . Η εξωτερική κβαντική απόδοση ενός ηλιακού κελιού είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων φορτίου που παράγεται από το κελί επί τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο κελί. Το IPCE είναι ένας τρόπος ώστε να εκφραστεί η εξωτερική κβαντική απόδοση. Επίσης, είναι ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας του κελιού να μετατρέψει τα φωτόνια μίας μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα και δίνεται από τη παρακάτω ισότητα:

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

Όπου J_{sc} είναι το η πυκνότητα του ρεύματος βραχυκύκλωσης και το P_{η} προσπίπτουσα ένταση της ακτινοβολίας στο διδόμενο μήκος κύματος λ . Το IPCE είναι απλός αριθμός χωρίς μονάδες μέτρησης. Το νούμερο 1240 μεταφέρει τις ταιριαστές μονάδες. Με τη καταγραφή IPCE σε διαφορετικά μήκη κύματος, είναι δυνατό να κριθεί η αποτελεσματικότητα του κελιού σε σχέση με τη φασματική απόκριση ενός φωτοκαταλύτη ή ενός συστήματος συνδυασμού φωτοκαταλύτη ή ευαισθητοποιημένου καταλύτη. Η τιμή του IPCE αναμένεται να κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1.

Η δεύτερη (2) κβαντική απόδοση ονομάζεται εσωτερική κβαντική απόδοση (IQE). IQE είναι ο λόγος του αριθμού των φορτισμένων φορέων που παράγονται από το κελί επί τον πραγματικό αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται από το κελί. Δεν απορροφούνται όλα τα φωτόνια από το κελί, αφού ένα ποσοστό από αυτά περνά μέσα από το κελί ή ανακλάται από την επιφάνεια. Γι αυτό και το IQE αναμένεται να είναι μεγαλύτερος αριθμός από το EQE αλλά επίσης κυμαίνεται η τιμή του μεταξύ του 0 και 1.

²⁷ O.K. Varghese, C.A. Grimes, Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using Titania nanotube array photoanodes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92(2008) 374–384.

Τόσο το EQE αλλά και το IQE μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκφραστεί η απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Όντως, το IPCE έχει μετρηθεί σε πολλές περιπτώσεις όπως IPCE%, όπου είναι η ισότητα (II) πολλαπλασιασμένη επί 100. Έτσι αναμένεται το IPCE% να κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τιμή του IPCE% για φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι μικρή. Όμως υπάρχουν συγγραφείς οι οποίοι έχουν βρει σχετικά μεγάλες τιμές διότι η ζώνη του μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν αρκετά στενή²⁸. Έτσι, γι αυτό το λόγο η σύγκριση έχει νόημα μόνο για το ίδιο σύστημα και με την αλλαγή μόνο μίας παραμέτρου κάθε φορά. Ασυνήθιστα υψηλές τιμές IPCE στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά μπορεί να προκύψουν από τα φαινόμενα 'διπλασιασμού ρεύματος'. Μια άλλη ισοδύναμη έκφραση EQE για ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί μπορεί να υπολογισθεί από την ακόλουθη εξίσωση.

$$n = \frac{\Delta G^0 \times R}{P} \quad (\text{III})$$

Όπου ΔG^0 είναι η τυπική ενέργεια Gibbs για την φωτοαποικοδομήσιμη ουσία πολλαπλασιασμένη με τον συντελεστή R του σχηματισμού των καυσίμων σε mole/δευτερόλεπτο και διαιρείται με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Εάν αντί αυτού (ΔG^0) χρησιμοποιήσουμε το αντίστοιχο δυναμικό, το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση $E = \Delta G^0 / nF$, όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στη διαδικασία της φωτοαποικοδόμησης και F είναι η σταθερά Faraday, 96485C/mol, τότε:

$$n = \frac{ExI}{P} \quad (\text{IV})$$

όπου I είναι το ρεύμα που εμπλέκεται στη διαδικασία της αποσύνθεσης. Για παράδειγμα, στη περίπτωση της διάσπασης του νερού, $E = 1.23V$. Η τιμή, όταν αναφέρεται στον τομέα της παραγωγής καυσίμων από το φωτοηλεκτροχημικού κελιού, θα υπερεκτιμηθεί εάν το I λαμβάνεται ως ρεύμα, το οποίο πρακτικά μετρείται με ένα όργανο. Ο ασφαλέστερος τρόπος είναι να υπολογιστεί το I με τη τιμή, η οποία αντιστοιχεί στη ποσότητα των καυσίμων που παράγονται. Έτσι, αν για παράδειγμα η συσκευή παράγει 2mol/min υδρογόνου, δεδομένου ότι δύο ηλεκτρόνια αντιστοιχούν σε ένα H_2 , αναμένουμε ότι το αντίστοιχο ρεύμα είναι $I = 2(\text{ηλεκτρόνια/μόριο}) \times (2 \times 10^{-6} \text{mol}/60s) \times 6,023 \times 10^{23}(\text{μόρια/mol}) \times 1,602 \times 10^{-19}(\text{C/ηλεκτρονίου}) = 6,4 \text{ mA}$. Στη περίπτωση που εφαρμόζεται τάση πόλωσης V_{app} , τότε η εξίσωση (IV) πρέπει να αντικατασταθεί από τη παρακάτω:

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

Αυτό το μοντέλο έχει εφαρμοστεί σε διάφορες περιπτώσεις. Μερικοί συγγραφείς προτιμούν να χρησιμοποιούν ένα μοντέλο IQE, προσαρμοσμένο στα PFCs, για τον υπολογισμό της απόδοσης στη περίπτωση της αποσύνθεσης οργανικού υλικού. Έτσι δίδεται η παρακάτω εξίσωση:

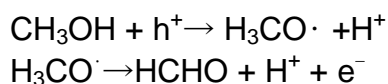
²⁸ M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 592–597.

$$n = \frac{N_{m\alpha n}}{N_{eff}} \quad (VI)$$

Όπου $N_{m\alpha n}$ είναι ο αριθμός των αποσυντεθημένων μορίων στη μονάδα του χρόνου, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αποσύνθεση κάθε μορίου και N_{eff} είναι ο αριθμός των αποτελεσματικών ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στη φωτοαποσύνθεση στη μονάδα χρόνου.

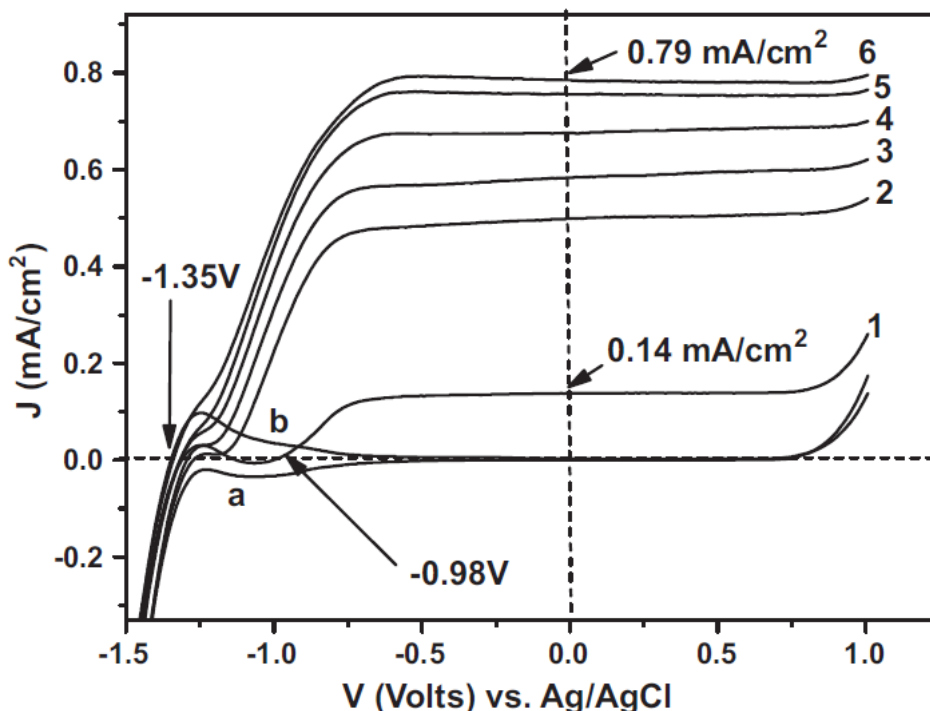
2.2.2 Το φαινόμενο του διπλασιασμού του ρεύματος

Η απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών μερικές φορές έχουν βρεθεί ασυνήθιστα υψηλή. Ο λόγος μπορεί να είναι το φαινόμενο του 'διπλασιασμού του ρεύματος'. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο σχηματισμό ενδιάμεσης ρίζας από τη φωτοανοδική αποσύνθεση οργανικών ουσιών, όπου εισφέρει πρόσθετα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την αύξηση του ρεύματος. Για παράδειγμα στη περίπτωση της μεθανόλης, η διέγερση του ημιαγωγού δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Η οπή αντιδρά με τη μεθανόλη και δημιουργεί μία ασταθή ρίζα μεθοξέος:



Το ηλεκτρόνιο που παράγεται στην αντίδραση εγχέεται μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη. Έτσι, για ένα φωτόνιο που απορροφάται, δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, το ένα είναι το φωτοπαραγόμενο και το δεύτερο είναι το εγχεόμενο ηλεκτρόνιο. Απ' αυτό είναι και το όνομα που έχει δοθεί 'διπλασιασμός ρεύματος'. Βέβαια, περισσότερα ηλεκτρόνια μπορούν να εγχυθούν περαιτέρω με την αποσύνθεση φορμαλδεϋδή και ούτω καθεξής. Το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν μπορεί να ξεχωριστεί εύκολα απλά από την αύξηση του ρεύματος λόγω της αποτελεσματικής σάρωσης οπής από τον οργανικό παράγοντα, ειδικά σε υψηλή τιμή pH, όταν οπές θα σαρωθούν επίσης από το OH^- . Ας εξετάσουμε τα ακόλουθα δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στο παρακάτω Γραφ. 2.12.

Είναι φανερό ότι το ρεύμα κορεσμού αυξάνεται περίπου τρεις φορές στη παρουσία 0,1% αιθανόλης και αυξάνεται περαιτέρω με τη προσθήκη κι άλλης αιθανόλης. Αυτή η αύξηση ρεύματος, περισσότερο από πέντε φορές υπό τη παρουσία 20% αιθανόλης, είναι φανερά λόγω της απόδοσης της σάρωσης οπών με τον αναγωγικό παράγοντα αλλά δεν αποκλείεται να ενσωματώνεται και το φαινόμενο του διπλασιασμού του ρεύματος.



Γράφημα 2.12: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος J με την τάση V σε έναν μονό αντιδραστήρα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι ένα FTO το οποίο φέρει νανοκρυσταλικό διοξείδιο του τιτανίου²⁹. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν ένα ύφασμα άνθρακα το οποίο φέρει Pt/Carbon-Black ηλεκτροκαταλύτη. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει 0,2 M NaOH. Οι καμπύλες καταγράφηκαν υπό την ακτινοβολία UVA (μαύρου φωτός) και αντιστοιχούν σε διάφορα ποσοστά όγκου αιθανόλης, (1) 0, (2) 0.1, (3) 1.0, (4) 5, (5) 10, (6) 20. Οι καμπύλες (a) και (b) καταγράφηκαν σε σκοτάδι: (a) στην απουσία αιθανόλης (b) στη παρουσία 20v% αιθανόλης.

Μερικές φορές όταν υπάρχει ασυνήθιστα μεγάλη απόδοση, αποκαλύπτεται από μόνο του ότι εκεί υπάρχει το φαινόμενο αυτό. Έτσι, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι σε αντίθετη περίπτωση με τα σχήματα παραπάνω, όλες οι υπόλοιπες μελέτες που ασχολούνται με το φαινόμενο του διπλασιασμού του ρεύματος έχουν γίνει με ηλεκτρολύτες σχετικά χαμηλού pH^{30,31,32}. Ο λόγος είναι ότι έγινε για να αποφευχθεί υψηλή συγκέντρωση OH⁻, αφού τα ιόντα υδροξυλίου θα ανταγωνιστούν με τον οργανικό παράγοντα για τη σάρωση οπών. Τέλος, το φαινόμενο αυτό μπορεί να μη μπορεί να διακριθεί εύκολα από άλλα φαινόμενα αύξησης ρεύματος αλλά αναμένεται να αποκαλύπτεται σε περιπτώσεις ασυνήθιστα μεγάλης απόδοσης.

²⁹ M. Antoniadou, P. Lianos, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photofuelcell, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010)307–313.

³⁰ B. Seger, P.V. Kamat, Fuel cell geared in reverse: photocatalytic hydrogen production using a TiO₂/Nafion/Pt membrane assembly with no applied bias, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18946–18952.

³¹ J.-S. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1179–1183.

³² S.R. Morrison, T. Freund, Chemical role of holes and electrons in ZnO photo catalysis, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1543–1551.

2.3 ΦΩΤΟΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΑΛΛΟΦΑΝΟΥΣ-ΤΙΤΑΝΙΑΣ

Τώρα θα μιλήσουμε για φωτοκυψέλλες που χρησιμοποιούν αλλοφανή τιτανία. Πιο συγκεκριμένα μιλάμε για τα ηλεκτρόδια αυτών τα οποία είναι κατασκευασμένα από αυτό το υλικό. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι η οξειδωτική αποικοδόμηση του αμύλου στα διαλύματα και στα εναιωρήματα ενισχύουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της UVακτινοβολίας. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ως προϊόν αποικοδόμησης CO₂. Ένα υψηλότερο φωτόρευμα παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο από νανოსύνθετο αλλοφανή-τιτανία, προσροφώντας μεγαλύτερη ποσότητα των μορίων του αμύλου. Η αλλοφανή αύξησε την ικανότητα του ηλεκτροδίου για την προσρόφηση των μορίων του αμύλου, ακόμη και από τα εναιωρήματα. Αυτό έφερε τα μόρια κοντά στα νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου, όπου κατά την οξειδωση τους γίνεται παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Ταινίες φωτοκαταλύτη διοξειδίου του τιτανίου έχουν μελετηθεί ευρέως ως ηλεκτρόδια χρωστικό-ευαισθητοποιημένων ηλιακών κελιών και πλησιάζουν τη πρακτική τους χρήση. Είναι επίσης χρήσιμα ως ηλεκτρόδια φωτοκυψελών καυσίμων σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βοηθούμενα από την οξειδωση των υλικών καυσίμων κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας. Οι φωτοκυψέλες καυσίμων βασίζονται στο μηχανισμό των ηλιακών κελιών, στα οποία η διαθέσιμη ενέργεια εξαρτάται από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Στα ηλιακά κύτταρα χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών, τα ηλεκτρόνια κυκλοφορούν από τη διάσπαση του νερού και την αντίστροφη αντίδραση του. Αυτά τα ηλιακά κελιά εμφανίζουν χαμηλή απόδοση φωτοηλεκτρικής μετατροπής λόγω της επανασύνδεσης και της επιστροφής ηλεκτρονίων. Οι οργανικές ενώσεις προστίθενται στα διαλύματα ηλεκτρολύτη εμποδίζοντας την αντίστροφη διαδικασία λόγω της αποδοτικής κατανάλωσης των ηλεκτρονίων και οπών. Η οξειδωτική φθορά των υλικών των καυσίμων προωθεί την κυκλοφορία των ηλεκτρονίων αντί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από καύση για τη παραγωγή ενέργειας τους. Τα ηλεκτρόδια φωτοκυψελών καυσίμων γενικά δρουν στην υγρή φάση περιέχοντας το υλικό καύσιμο. Σε τέτοια συστήματα η συγκέντρωση του υλικού καυσίμου στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια είναι μία από τις παραμέτρους για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της μετατροπής ενέργειας. Μία μέθοδος για να αυξηθεί η συγκέντρωση είναι η χρήση των απαραίτητων απορροφητών.

Ένα ένυδρο πυριτικό ορυκτό του αργιλίου, ο αλλοφανής, έχει αναφερθεί ότι έχει μέγεθος 3,5-5,0nm με κοίλη σφαιρική δομή με ατέλειες 0,3-0,5nmστην επιφάνεια του και μια σημαντική ικανότητα να προσφορά ιοντικές χημικές ουσίες λόγω της δραστηριότητας της αμφοτερής ιοντικής ανταλλαγής και της υψηλής περιοχής επιφάνειας. Τα σύνθετα υλικά από πηλό τιτανίου είναι αποτελεσματικά σε αποσύνθεση οργανικών ουσιών λόγω του ότι τα προσροφούμενα μόρια θα πρέπει να έρθουν στην επιφάνεια του διοξειδίου του άνθρακα γρήγορα. Ωστόσο, η υβριδοποίηση των γενικών αργιλικών ορυκτών με φωτοκαταλύτες μειώνει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα λόγω του ότι τέτοιου είδους αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από σχετικά μεγάλο μεγέθους μονωτικών σωματιδίων. Υπάρχει μία πιθανότητα ότι η μεγάλη διασπορά των νανοσωματιδίων αλλοφανούς στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη επιτρέπει τη διατήρηση της ημιαγωγιμότητας και δραστηριότητας.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι η οξειδωτική αποικοδόμηση της γλυκόζης στον ηλεκτρολύτη ενίσχυσε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας UV. Ένα υψηλότερο ρεύμα βραχυκυκλώματος, παρατηρήθηκε στη φωτοκυψέλλη καυσίμου χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου το οποίο περιείχε 0,10% αλλοφανούς απ' ότι εκείνο με το

κανονικό ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου. Ο αλλοφανής, απορρόφησε αποτελεσματικά τα μόρια της γλυκόζης και τα έφερε κοντά στα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου, κατά την οποία η οξειδωση τους προκάλεσε την ηλεκτροπαραγωγή.

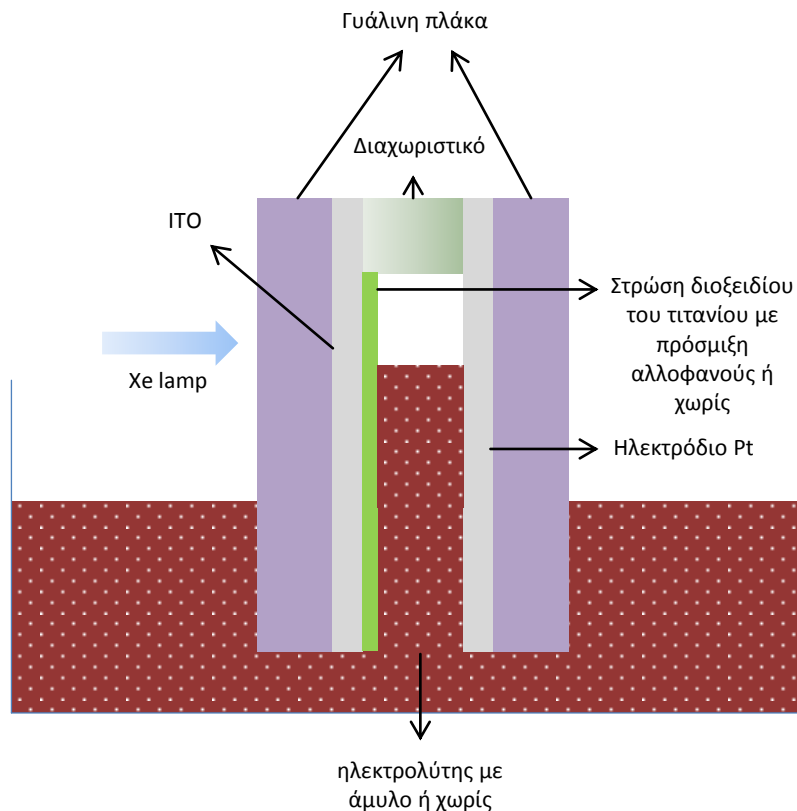
Τέτοιες υγρές φάσεις απαιτούνται για να είναι τα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης ή το εναιώρημα των υλικών καυσίμων να είναι ελαφρώς διαλυτό πολυμερές διότι τα πολυμερή προέρχονται από απόβλητα φυτών προτιμούνται για τη χρήση τους ως υλικά. Σε αυτό το σημείο, θα δούμε ότι, ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε άμυλο, προκρινόμενου να αξιολογηθεί η αντίδραση αποικοδόμησης στο διάλυμα της και εναιωρήματα ως προστάδιο χρησιμοποιώντας χημικές ενώσεις κυτταρίνης.

Διερευνήθηκε η φωτοκαταλυτική οξειδωτική αποικοδόμηση των διαλυμάτων αμύλου και εναιωρήματα στις φωτοκυψέλλες καυσίμων με τη χρήση ηλεκτροδίων από νανოსύνθετο αλλοφανούς τιτανίας και οι ιδιότητες μετατροπής ενέργειας τους. Η επίδραση της ικανότητας προσρόφησης της αλλοφανούς στις αντιδράσεις φωτοκυψέλλης καυσίμου εξετάστηκε επίσης.

2.3.1 Δομή της φωτοκυψέλλης καυσίμου

Παρακάτω στο Σχ. 2.12 μπορούμε να δούμε μία φωτοκυψέλη καυσίμου η οποία ενσωματώνει μία στρώση αλλοφανούς.

Η παρούσα φωτοκυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης αφέθηκε να μουςκέψει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (60 x 25 εκατοστά). Η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ρυθμίστηκε στο 1 εκατοστό με τη χρήση ενός αποστάτη. Το φάσμα FTIR του διαλύματος του ηλεκτρολύτη περιείχε $0,28 \text{ mol dm}^{-3}$ αμύλου όπου παρατηρήθηκε ως μία συνάρτηση του χρόνου χρήσης της ακτινοβολίας UV, χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο FTIR με αξεσουάρ με εξασθένησης ολικής ανάκλαση (ATR) και ένα πρίσμα ZnSe προκειμένου να αξιολογηθούν οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των προϊόντων του αμύλου και των προϊόντων. Το φως UV (>240nm) ελήφθει από μία λάμπα Xenon 150W σύντομου τόξου. Η περιοχή ακτινοβολίας του ηλεκτροδίου ήταν 10 cm^2 . Το παραγόμενο CO_2 διαλύθηκε σε CO_3^{2-} υπό τις παρούσες βασικές λύσεις. Οι συγκεντρώσεις του αμύλου και του CO_3^{2-} εκτιμούνται από την απορρόφηση στα 1003 και 1418 cm^{-1} από τις κύριες ζώνες τους, οι οποίες βαθμονομήθηκαν χρησιμοποιώντας $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ενός υδατικού διαλύματος NaOH με άμυλο και ανθρακικό νάτριο, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.12: Φωτοκυψέλη καυσίμου

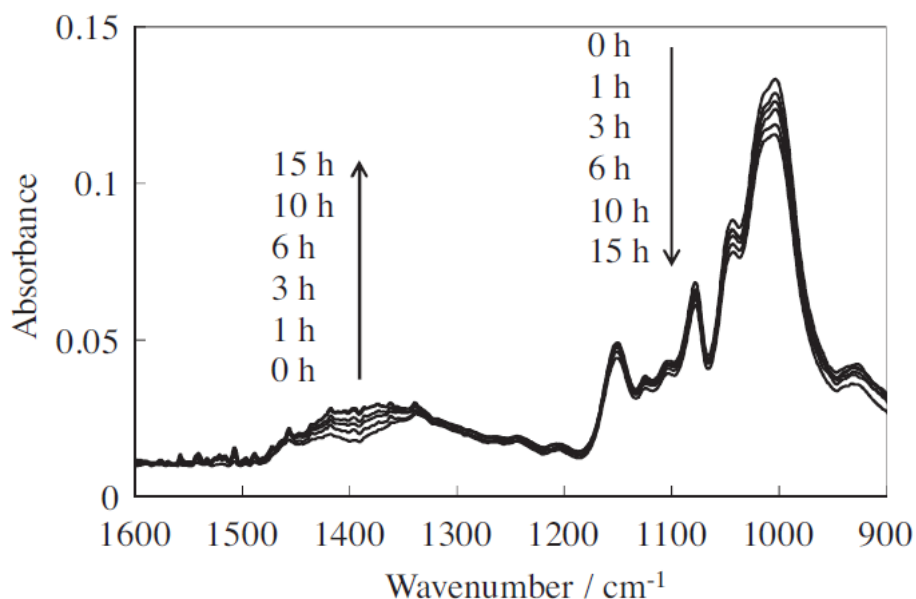
2.3.2 Φωτοκαταλυτική αντίδραση στα ηλεκτρόδια

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του αμύλου και η προκύπτουσα παραγωγή CO_2 παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρόδιο τιτανίου χρησιμοποιώντας το διάλυμα ηλεκτρολύτη με άμυλο κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης UV με μετρήσεις FTIR. Το CO_2 διαλύεται όπως το CO_3^{2-} στα παρών βασικά διαλύματα. Στο Γραφ. 2.13 φαίνονται οι αλλαγές στο φάσμα FTIR του διαλύματος αμύλου κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο τιτανίου.

Στο Γραφ. 2.14 και Γραφ. 2.15 φαίνεται η χρονική πορεία των συγκεντρώσεων του αμύλου και του CO_3^{2-} που εκτιμάται από την απορρόφηση στα 1003 και 1418cm^{-1} , αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας όλα τα ηλεκτρόδια. Η συγκέντρωση του αμύλου μειώθηκε με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολίας UV. Η μείωση στη συγκέντρωση του αμύλου με προσρόφηση σε ηλεκτρόδια μπορεί να είναι αμελητέα, επειδή το πάχος του φιλμ ήταν περίπου 400nm και το συνολικό εμβαδόν επιφανείας των μεμβρανών ήταν πολύ μικρή. Ο ρυθμός αποδόμησης ήταν γρήγορος με τη σειρά του με τη χρήση του $0,10\%$ σύνθετης αλλοφανούς-τιτανίας, $1,0\%$ σύνθετης αλλοφανούς-τιτανίας, και ηλεκτρόδια τιτανίας, υποδεικνύοντας φωτοκαταλυτική δράση τους. Τα σωματίδια αλλοφανούς μπορεί να απορροφηθούν από το άμυλο και τα μερικά προϊόντα οξειδωσης και να τα δωρίσουν στην τιτανία. Η φωτοκαταλυτική δράση ενισχύθηκε με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας αλλοφανούς λόγω της αποτελεσματικής προσρόφησης της.

Ωστόσο, μια μεγαλύτερη ποσότητα αλλοφανούς μείωσε το ρυθμό αποικοδόμησης λόγω της συμπίεσης της φωτοκαταλυτικής λειτουργίας του οξειδίου του τιτανίου. Η

επίδραση της προσθήκης αλλοφάνους, σχετικά με την συμπεριφορά αποικοδόμησης του αμύλου, ανταποκρίθηκε στην αποδόμηση της γλυκόζης που παρατηρήθηκε σε προηγούμενη μελέτη.

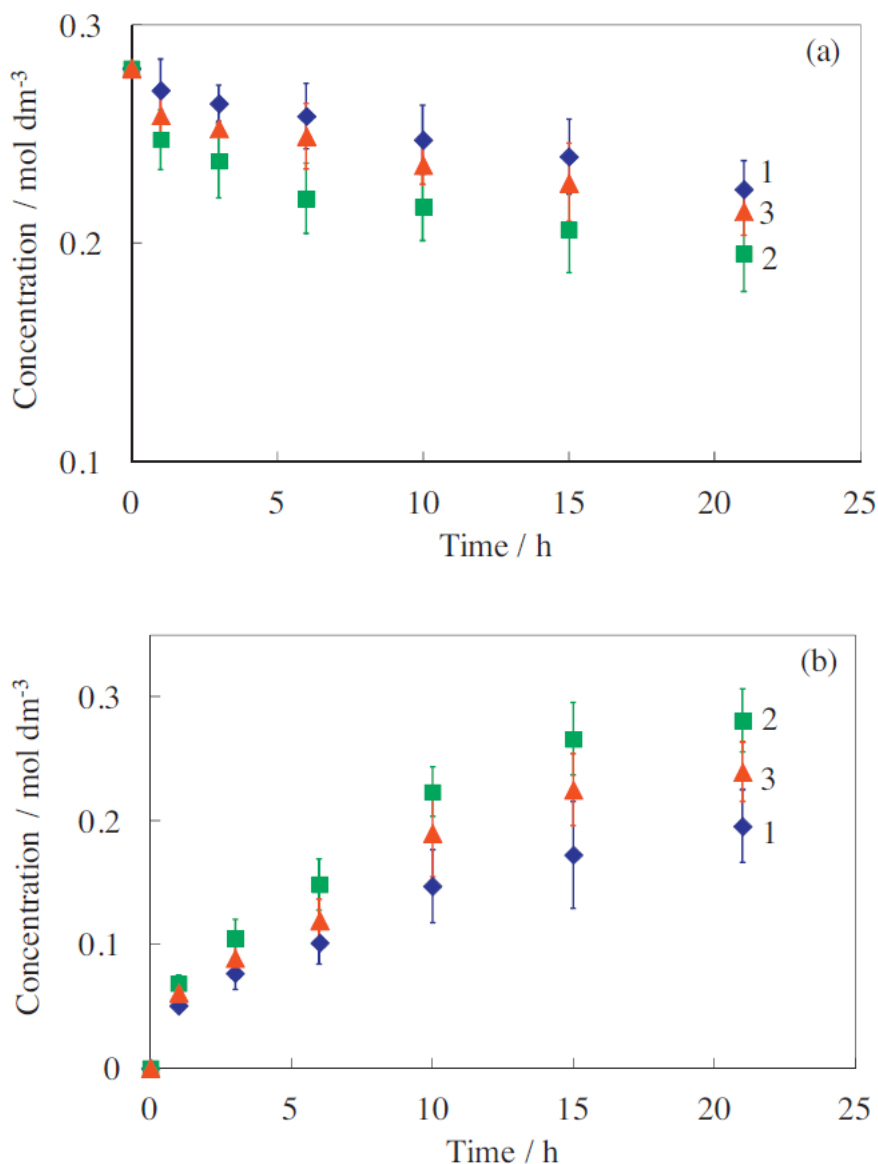


Γράφημα 2.10: Αλλαγές στο φάσμα FTIR του διαλλειματος του ηλεκτρολύτη το οποίο περιλαμβάνει 0,28 mol dm⁻³ άμυλο κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του τιτανίου.

Η συγκέντρωση του CO₃²⁻ επίσης αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης υπ με τον ίδιο ρυθμό όπως το ρυθμό αποικοδόμησης του αμύλου. Το αλλοφάνους-τιτανίας σύνθετο ηλεκτρόδιο 0,10% παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση των τριών ηλεκτροδίων.

Αυτό το αποτέλεσμα έδειξε ότι το άμυλο οξειδώθηκε κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας της αντίδρασης. Έξι φορές η ποσότητα του CO₂ από εκείνη του αμύλου πρέπει να παράγεται από την οξείδωση του αμύλου. Αυστηρά, η μεταβολή του CO₃²⁻ συγκέντρωσης ήταν μικρότερη κατά περίπου 50% από το ποσό που αναμένεται από τη μείωση στη συγκέντρωση του αμύλου. Τα μερικά οξειδωτικά προϊόντα του αμύλου, όπως καρβοξύλιο, καρβονύλιο και αλκοολικές ενώσεις, πρέπει να είναι εύκολα απορροφήσιμες στην επιφάνεια της τιτανίας.

Γι αυτό δεν ανιχνεύθηκαν στην υδατινή φάση. Ήταν δύσκολο να προσδιοριστεί τέτοιες οργανικές ενώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω των μικρών ποσοτήτων τους.



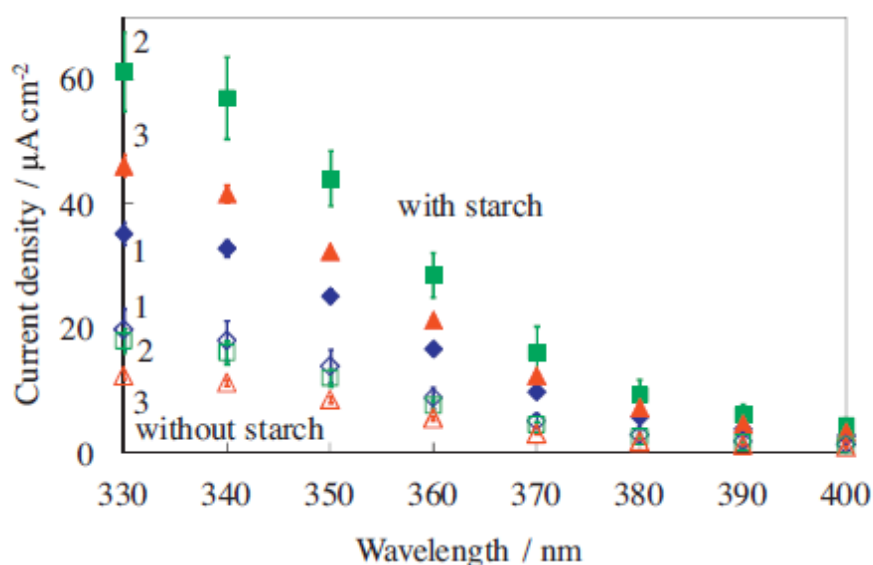
Γράφημα 2.11 και Γράφημα 2.12: Αλλαγές στις συγκεντρώσεις αμυλου (επάνω) και στο CO₂ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας (1) ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου, αλλά και του ηλεκτροδίου συνδυασμού αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντα (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφανούς.

2.3.3 Ιδιότητες ηλεκτροδίων

Το Γραφ. 2.16 δείχνει το φάσμα του φωτορεύματος των ηλεκτροδίων που παρατηρούνται με τη χρήση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με αλλά και χωρίς άμλο κατά τη διάρκεια της UVακτινοβολίας. Το σχήμα όλων των φασμάτων ήταν παρόμοιο με τα φάσματα με το φάσμα απορρόφησης του διοξειδίου του τιτανίου περίπου στα 400nm. Αυτό δείχνει ότι το φωτόρευμα παράχθηκε από τα διεγερμένα ηλεκτρόνια του διοξειδίου του τιτανίου. Το γράφημα 16 δείχνει τη καμπύλη I-V του ηλεκτροδίου που παρατηρείται υπό τις ίδιες συνθήκες. Το φωτόρευμα οφείλεται σε διάσπαση του νερού παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη χωρίς άμλο. Οι τρέχουσες τιμές βραχυκυκλώματος ρεύματος μειώθηκαν με την αύξηση της ποσότητας της αλλοφανούς στο ηλεκτρόδιο τιτανίας χρησιμοποιώντας

ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη χωρίς άμυλο. Αυτό το αποτέλεσμα έδειξε η αλλοφανής μείωσε την ηλεκτρονική αγωγιμότητα στο ηλεκτρόδιο, επηρεάζοντας τη φωτοηλεκτρική αποδοτικότητα της μετατροπής, ακόμη και αν η φωτοκαταλυτική δράση για την αποικοδόμηση του αμύλου ήταν καλύτερα να ενισχυθεί με την προσθήκη 0,10% αλλοφάνους.

Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η απόδοση μετατροπής καυσίμων – ηλεκτρικής ενέργειας, επειδή οι συνθήκες της αποικοδόμησης του αμύλου και η μέτρηση της I-V ήταν διαφορετικές. Η φωτοηλεκτρική αποδοτικότητα της μετατροπής ήταν πολύ χαμηλή επειδή το στρώμα οξειδίου του τιτανίου ήταν πολύ λεπτό, περίπου 400 nm.



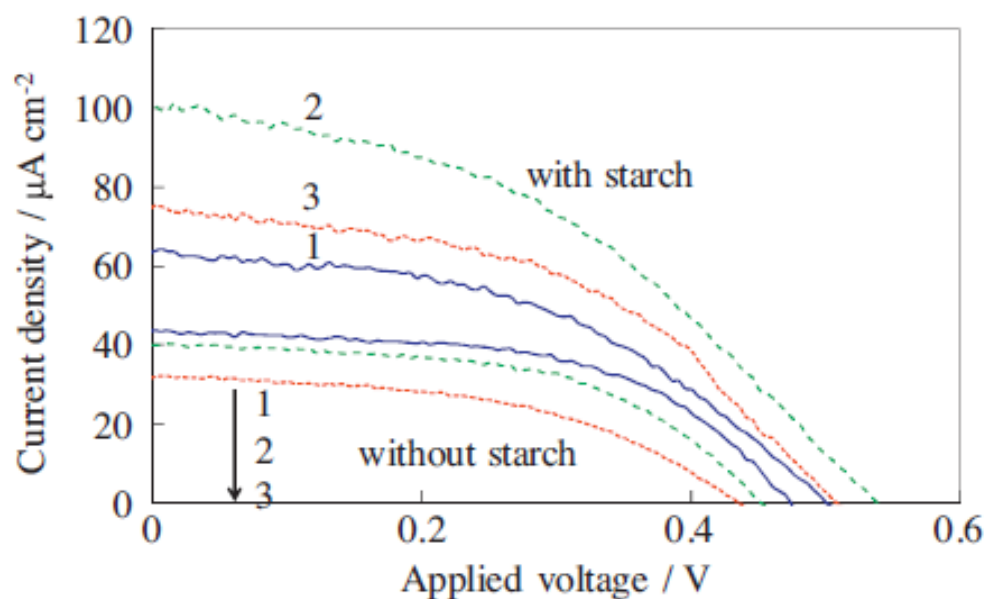
Γράφημα 2.16: Φάσμα φωτορεύματος (1) ηλεκτροδίου διοξειδίου του τιτανίου και του συνδυασμού αλλοφάνους-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντας (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφάνους, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς 0,28 mol dm⁻³ αμύλου κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας.

Ωστόσο οι τιμές απόδοσης για τα ηλεκτρόδια αντιστοιχούν στη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Οι τιμές βραχυκύκλωσης ρεύματος που παρατηρήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρολύτη ο οποίος περιείχε άμυλο ήταν σημαντικά υψηλότερες απ' ό,τι από τις μετρήσεις εκείνες στις οποίες δεν υπήρχε άμυλο στο διάλυμα. Αυτό δείχνει ότι η οξείδωση του αμύλου ενίσχυσε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Πιο συγκεκριμένα η υψηλότερη απόδοση φωτοκυψέλης καυσίμου παρατηρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε 0,1% αλλοφάνους, στο ηλεκτρόδιο του διοξειδίου του τιτανίου γιατί η αλλοφανής αύξησε τις συγκεντρώσεις αμύλου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να μειώσει την ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Μία μεγαλύτερη ποσότητα αλλοφάνους μείωσε το φωτόρευμα λόγω της μείωσης της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Σωματίδια αλλοφάνους πρέπει να είναι ιδιαίτερα διασκορπισμένα στο διοξείδιο του τιτανίου, προκειμένου να λειτουργήσει αποτελεσματικά ως προσροφητής και να αποτρέψει την συσσωμάτωση τους προκαλώντας δράση ως μονωτής.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση προάγεται με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας αλλοφάνους η οποία οφείλεται στην αποτελεσματική προσρόφηση και την

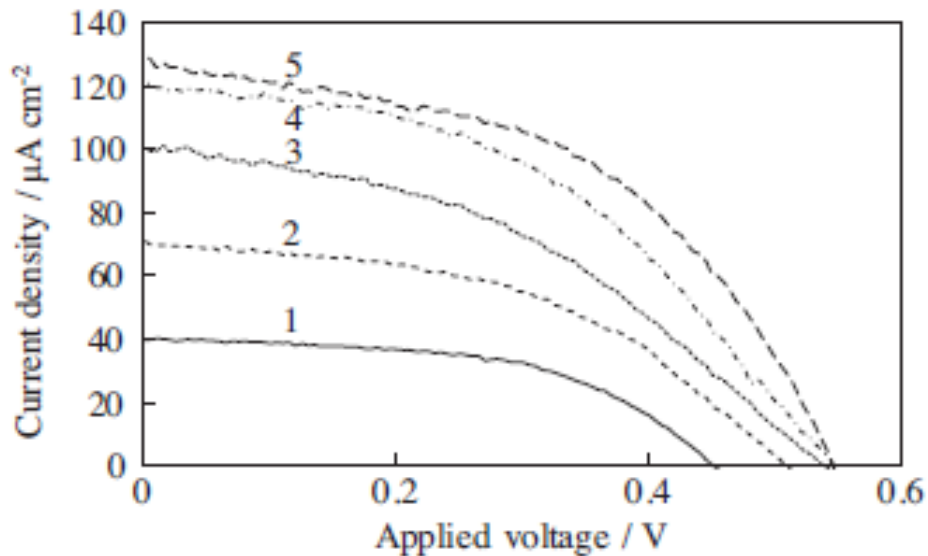
καθυστέρηση της αποικοδόμησης, η οποία προωθεί την κατανάλωση των οπών και καταστέλλει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών.



Γράφημα 2.17: Καμπύλες I-V (1) ηλεκτροδίου διοξειδίου του τιτανίου και του συνδυασμού αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντας (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφανούς, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς $0,28 \text{ mol dm}^{-3}$ αμύλου κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας.

Οι τιμές φωτορεύματος ήταν κοντά σε αυτές που αντιστοιχούν σε παρόμοια έρευνα με γλυκόζη³³. Τα μόρια πολυμερούς επίσης προσροφήθηκαν επί των ενεργών θέσεων και αποδομήθηκαν αποτελεσματικά από την φωτοκαταλυτική αντίδραση. Η λεπτότητα και πορώδης δομή των μεμβρανών στα παρόντα ηλεκτρόδια μείωσαν την παράλληλη αντίσταση και την τάση ανοικτού κυκλώματος, ακόμη και αν η θεωρητική τιμή είναι περίπου 1.2 V όπως φαίνεται και στο Γραφ. 2.17.

³³ H. Nishikiori, M. Ito, R.A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, T. Fujii, Chem. Lett.41 (2012) 725–727.

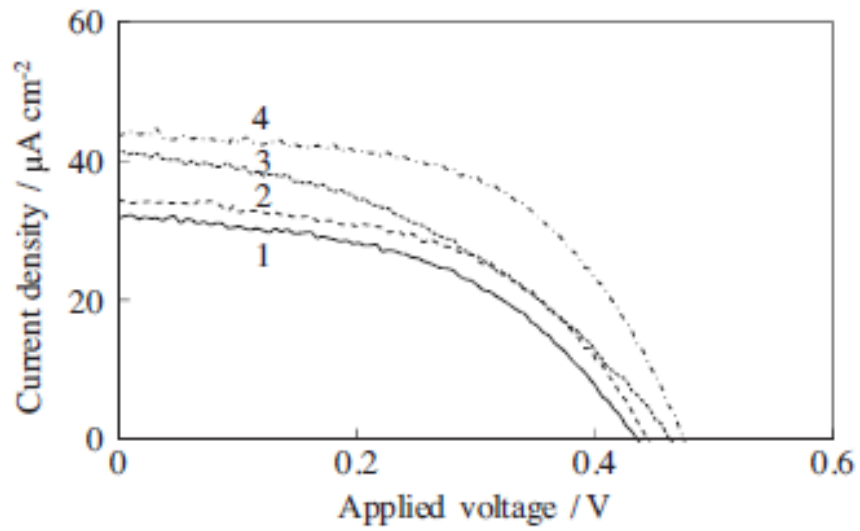


Γράφημα 2.18: Καμπύλες I-V σύνθετου ηλεκτροδίου αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου το οποίο περιέχει 0,10% αλλοφανούς, με τη χρήση ηλεκτρολύτη διαλύματος με άμυλο κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας όπου οι συγκεντρώσεις αμύλου ήταν (1) 0, (2) 0,14 , (3) 0,28 , (4) 0,42 και (5) 0,56 mol dm⁻³

Οι φωτοκυψέλες καυσίμων απαιτούν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση ενός διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης ή εναιώρημα των υλικών καυσίμων. Το Γραφ. 2.18 δείχνει την εξάρτηση της συγκέντρωσης του αμύλου στις καμπύλες I-V του σύνθετου ηλεκτροδίου, αλλοφανούς-τιτανίας το οποίο παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας. Τα συστήματα που περιέχουν μια συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,28 mol dm⁻³ του αμύλου ήταν αδιαφανές.

Η τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης και φωτοηλεκτρικής μετατροπής αυξήθηκε με την αύξηση του αμύλου. Τα μόρια του αμύλου τα οποία έχουν προσροφηθεί ακόμα και από τα εναιωρήματα επί του ηλεκτροδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το ποσό απορρόφησης θα πρέπει να κορεστεί στο εναιώρημα το οποίο περιέχει μία συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0,56 mol dm⁻³ αμύλου. Οι καμπύλες I-V που φαίνονται παρακάτω έχουν ληφθεί με ηλεκτρολύτη χωρίς άμυλο χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια πάνω στα οποία προσροφήθηκε άμυλο από τα διαλύματα αμύλου και φαίνονται στο Γραφ. 2.19.

Υψηλότερο φωτόρευμα βραχυκύκλωσης και απόδοσης φωτοηλεκτρικής μετατροπής παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρόδιο στο οποίο είχε προσροφηθεί από ένα διάλυμα αμύλου υψηλότερης συγκέντρωσης παρόλο που το ποσό απορρόφησης ήταν πολύ χαμηλό για να ανιχνευθεί. Παρόμοιο φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε με τη χρήση ηλεκτροδίου διοξειδίου του τιτανίου. Με την αλλοφανή αυξήθηκε η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου να απορροφά τα μόρια αμύλου. Αυτό έφερε τα μόρια κοντά στα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου.



Γράφημα 2.19: Καμπύλες I-V σύνθετου ηλεκτροδίου αλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου το οποίο περιέχει 1,0% αλοφανούς στο οποίο απορροφήθηκε άμυλο από (1) 0,14 , (2) 0,28 , (3) 0,42 , (4) 0,56 mol/dm³ διάλυμα αμύλου κατά τη διάρκεια ακτινοβολίας UV.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ολοκληρώνοντας τη παρούσα διπλωματική εργασία εύκολα βγαίνουμε στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί με πολύ επικερδή και ευχάριστα αποτελέσματα τόσο για τον άνθρωπο αλλά και για το περιβάλλον. Ουσιαστικά πρέπει να δούμε ότι πρόκειται για μία συμπαραγωγή, δηλαδή τρέχοντας μία συγκεκριμένη διαδικασία έχουμε διπλό κέρδος αφού μπορούμε ταυτόχρονα να έχουμε (αποθηκεύσουμε) δύο διαφορετικές ενέργειες, εύκολα και άμεσα εκμεταλλεύσιμες από τον άνθρωπο.

Όμως, πρέπει να αναφέρουμε ότι πρόκειται για μία αρκετά πράσινη μελέτη, οπότε το αντίκτυπο της συγκεκριμένης τεχνολογίας δε θα μπορούσε να περάσει απαρατήρητο και ασχολίαστο, έτσι για να είμαστε σωστοί σε μία μελέτη, πρέπει να βλέπουμε ένα προϊόν σε όλα τα στάδια της παραγωγής του μέχρι το στάδιο όπου πήρε τη τελική μορφή του. Πιο συγκεκριμένα, ακόμα και αυτή η μέθοδος παραγωγής ενέργειας έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις αφού η κατασκευή ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού απαιτεί αρκετά στάδια επεξεργασίας όπου κάθε ένα από αυτά έχει ως αποτέλεσμα τη παραγωγή μη φιλικών ουσιών για το περιβάλλον.

Εκεί ακριβώς, είναι που έρχεται η τομή και η επιτυχία της συγκεκριμένης τεχνολογίας αφού μπορεί να παραχθεί ενέργεια από απόβλητα βιομηχανίας, δημιουργώντας έτσι ένα κύκλο. Έτσι, μπορούμε να αποφύγουμε τη δαπανηρή και πολύ δύσκολη διαχείριση αποβλήτων που κλείνοντας τον κύκλο τους σαν κατάλοιπα για τη δημιουργία άλλων αγαθών θα είχαν επιπτώσεις άμεσα για το περιβάλλον αλλά και έμμεσα για τον άνθρωπο.

Συνοψίζοντας, η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε μικρή και μεγάλη κλίμακα εκμεταλλευόμενη μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, τον ήλιο σε συνδυασμό με πρώτη ύλη επικίνδυνες χημικές ουσίες αποτρέποντας σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις παράγοντας υδρογόνο και ηλεκτρική ενέργεια ταυτόχρονα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

PAPERS

1. 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 Panagiotis Lianos
2. Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO₂ combined photocatalysts
Maria Antoniadou^a, Vasileia M. Daskalakib, Nikolaos Balis ^a, Dimitris I. Kondarides^b, Christos Kordulisc, Panagiotis Lianos,
3. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode
Masao Kaneko, Junichi Nemoto, Hirohito Ueno, Norihiko Gokan, Keita Ohnuki, Mizuki Horikawa, Rie Saito, Toshiyuki Shibata
4. Photofuel cell comprising titanium oxide and bismuth oxychloride (BiO_{1-x}Cl_{1-y}) photocatalysts that uses acidic water as a fuel†
Yukiko Fujishima, Seiji Okamoto, Mao Yoshiba, Takaomi Itoi, Shogo Kawamura, Yusuke Yoshida, Yuta Oguraa and Yasuo Izumi
5. Reaction in photofuel cells using allophane–titania nanocompositeelectrodesHiromasa Nishikioria,* , Shun Hashiguchia, Masaaki Itoa, Rudi Agus Setiawana,Tsuneo Fujiib
6. Transition metal (Ni, Fe, and Cu) hydroxides enhanced α-Fe₂O₃ photoanode-based photofuel cell
Ruifeng Chong,‡ Zhiliang Wang,‡ Jun Li, Hongxian Han, Jingying Shi and Can Li*
7. Transition metal (Ni, Fe, and Cu) hydroxides enhanced α-Fe₂O₃ photoanode-based photofuel cell
Ruifeng Chong,‡ Zhiliang Wang,‡ Jun Li, Hongxian Han, Jingying Shi and Can Li*
8. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812–2816.
9. M. Fujii, T. Kawai, S. Kawai, Photocatalytic activity and the energy levels of electrons in a semiconductor particle under irradiation, *Chem. Phys. Lett.* 106 (1984) 517–522; (b) P.V. Kamat, N.M. Dimitrijevic, Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion, *Solar Energy* 44 (1990) 83–98.
10. V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, Function materials for sustainable energy technologies: four case studies, *Chem. Sus. Chem.* 3 (2010) 44–58.
11. K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, Effects of altermultivalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *J. Phys.Chem.* 97 (1993)1184–1189.
12. A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor film, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Sol, Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1326–1337.
13. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible

- light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂, *Catal. Today* 84 (2003) 191–196.
14. Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe, Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 387–392.
 15. M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592–597
 16. M. Antoniadou, P. Lianos, Near ultraviolet and visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 204 (2009) 69–74.
 17. R. Beranek, J.M. Macak, M. Gartner, K. Meyer, P. Schmuki, Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2640–2646.
 18. K. Schankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, K.S. Choi, C.A. Grimes, Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6327–6359.
 19. J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (2006) 24–28.
 20. S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja, Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO₂-xCx nanotube as a photoanode and Pt/TiO₂ nanotubes as a cathode, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8677–8685.
 21. R. Beranek, J.M. Macak, M. Gartner, K. Meyer, P. Schmuki, Enhanced visible light photocurrent generation at surface-modified TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2640–2646.
 22. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311.
 23. H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897–1905.
 24. M. Kaneko, H. Ueno, R. Saito, S. Yamaguchi, Y. Fujii, J. Nemoto, UV lightactivated decomposition/cleaning of concentrated biomass wastes involving also solid suspensions with remarkably high quantum efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 254–261.
 25. K.-M. Lee, C.-Y. Hsu, P.-Y. Chen, M. Ikegami, T. Miyasaka, K.-C. Ho, Highly porous PProDOT-Et₂ film as counter electrode for plastic dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3375–3379.
 26. J.-S. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1179–1183.
 27. M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340.
 28. J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, Photoelectrolysis of water in cells with TiO₂ anodes, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 1023–1030.

29. H. Ueno, J. Nemoto, K. Ohnuki, M. Horikawa, M. Hoshino, M. Kaneko, Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1897–1905.
30. M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592–597.
31. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C.D. Pina, From glycerol to value-added products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434–4440.
32. M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340.
33. O.K. Varghese, C.A. Grimes, Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using Titania nanotube array photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92(2008) 374–384.
34. M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 592–597.
35. M. Antoniadou, P. Lianos, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photofuelcell, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010)307–313.
36. B. Seger, P.V. Kamat, Fuel cell geared in reverse: photocatalytic hydrogen production using a TiO₂/Nafion/Pt membrane assembly with no applied bias, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18946–18952.
37. J.-S. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, Photoelectrochemical oxidation of alcohols on polycrystalline zinc oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1179–1183.
38. S.R. Morrison, T. Freund, Chemical role of holes and electrons in ZnO photo catalysis, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1543–1551.
39. H. Nishikiori, M. Ito, R.A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, T. Fujii, *Chem. Lett.*41 (2012) 725–727.

Online sites

1. www.wikipedia.org

Ευρετήριο

Γραφήματα

Γράφημα 10.1: Φάσμα απόκρισης ορατού φάσματος στρώσης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	22
Γράφημα 10.2: Πυκνότητα φωτο-ρεύματος και ρεύματος υπό απουσία φωτός φωτοανόδου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε 1 molL^{-1} KOH ηλεκτρολύτη αλλά και με προσθήκη $0,025 \text{ molL}^{-1}$ γλυκόζης στο συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη με πηγή φωτός 300WXe λάμπα και ρυθμού σκαναρίσματος 20 mVs^{-1}	23
Γράφημα 10.3: Καμπύλη ρεύματος $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25
Γράφημα 10.4 και Γράφημα 10.5: Καμπύλες ρεύματος $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (αριστερά), και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Cu}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (δεξιά).....	25
Γράφημα 10.6: Καμπύλες ρεύματος $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (συνεχόμενη γραμμή) και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (διακεκομμένη γραμμή) φωτοανόδων σε 1 molL^{-1} KOH ηλεκτρολύτη με διαφορετικά συστατικά βιομάζας υπό φωτεινή ακτινοβολία, μεθανόλη (10 vol%), γλυκερόλη ($0,025 \text{ molL}^{-1}$), κελλοβιόζη ($0,025 \text{ molL}^{-1}$) και άμυλο (1 wt%). Πηγή φωτός: 300WXe λάμπα, με ρυθμό σάρωσης 20 mVs^{-1}	26
Γράφημα 10.7: Καμπύλες I-V και I-P φωτοκυψελών καυσίμου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με ηλεκτρολύτη 1 molL^{-1} KOH περιέχοντας $0,025 \text{ molL}^{-1}$ γλυκόζης υπό εξομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας εντάσεως (100 mWcm^{-2}) τιτλος πινακα παρακατω??? 10.2.....	26
Γράφημα 10.8: Αμπερομέτρηση I-t καμπύλης φωτοανόδου από από $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ για 0V vs. SCE με ηλεκτρολύτη 1 molL^{-1} KOH περιέχοντας $0,025 \text{ molL}^{-1}$ γλυκόζης. Πηγή φωτός: 300WXe λάμπα. Η περιοχή της στρώσης του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ είναι $1,58 \text{ cm}^2$	27
Γράφημα 10.9: Eg (σε eV) καθώς και η θέση των CB και VB για διάφορους ημιαγωγούς σε τιμή pH 7 vs NHE ³⁴³⁵³⁶	28
Γράφημα 10.10 και Γράφημα 10.11: Συντελεστής πλήρωσης	37
Γράφημα 2.12: Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος J με την τάση V σε έναν μόνο αντιδραστήρα τριών ηλεκτροδίων.	46
Γράφημα 2.13: Αλλαγές στο φάσμα FTIR του διαλλειματος του ηλεκτρολύτη το οποίο περιλαμβάνει $0,28 \text{ mol dm}^{-3}$ άμυλου κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του τιτανίου.....	50
Γράφημα 2.14 και Γράφημα 2.15: Αλλαγές στις συγκεντρώσεις άμυλου (επάνω) και στο CO_2 κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας (1) ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου, αλλά και του ηλεκτροδίου συνδυασμού	

αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντας (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφανούς.	51
Γράφημα 2.16: Φάσμα φωτορεύματος (1) ηλεκτροδίου διοξειδίου του τιτανίου και του συνδυασμού αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντας (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφανούς, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς 0,28 mol dm ⁻³ αμύλου κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας.....	52
Γράφημα 2.17: Καμπύλες I-V (1) ηλεκτροδίου διοξειδίου του τιτανίου και του συνδυασμού αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου περιέχοντας (2) 0,10% και (3) 1,0% αλλοφανούς, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς 0,28 mol dm ⁻³ αμύλου κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας.	53
Γράφημα 2.18: Καμπύλες I-V σύνθετου ηλεκτροδίου αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου το οποίο περιέχει 0,10% αλλοφανούς, με τη χρήση ηλεκτρολύτη διαλύματος με άμυλο κατά τη διάρκεια UV ακτινοβολίας όπου οι συγκεντρώσεις αμύλου ήταν (1) 0, (2) 0,14 (3) 0,28, (4) 0,42 και (5) 0,56 mol dm ⁻³	54
Γράφημα 2.19: Καμπύλες I-V σύνθετου ηλεκτροδίου αλλοφανούς-διοξειδίου του τιτανίου το οποίο περιέχει 1,0% αλλοφανούς, στο οποίο απορροφήθηκε άμυλο από (1) 0,14 (2) 0,28 (3) 0,42, (4) 0,56 mol dm ⁻³ διάλυμα αμύλου κατά τη διάρκεια ακτινοβολίας UV	55

Εικόνες

Εικόνα 4.1: Εκπαιδευτική κυψέλη καυσίμου.....	6
Εικόνα 4.2: Κυψέλη καυσίμου αυτοκινήτου.....	7
Εικόνα 10.3 και 10.4: Επάνω όψη (αριστερά) και πλαινή όψη (δεξιά) στρώσης α-Fe ₂ O ₃ , από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.....	23
Εικόνα 10.5: Απεικόνιση HRTEM πρόσμιξης Ni(OH) ₂ /α-Fe ₂ O ₃	24
Εικόνα 10.6: Νανოსωματίδια, Pt (2-3 nm), Pd (3-5 nm), Au (10-20 nm) ³⁴	32
Εικόνα 2.7: Εικόνα από ένα συμβατικό εργαστηριακό φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) σχήματος H με τον αντιδραστήρα να έχει δημιουργηθεί από γυαλί πυρέξ.	41

Πίνακες

Πίνακας 4.1: Τύποι κυψέλης καυσίμων και που βρίσκουν εφαρμογή.....	7
Πίνακας 10.2: Στοιχεία χαρακτηριστικών I-V δυο διαφορετικών δοκιμών.....	27

Σχήματα

Σχήμα 1.1: Ηλεκτροχημικό κελί.....	1
Σχήμα 4.2: Δομή κυψέλης καυσίμου.....	8
Σχήμα 4.3: Κύκλωμα (καλωδίωση και σωλήνωση) κυψέλης καυσίμου σε α) λειτουργία διάσπασης νερού και β) λειτουργία οξειδωσης και παραγωγής ενέργειας.	10
Σχήμα 7.4: Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου.....	13
Σχήμα 9.5: Φωτοηλεκτροχημικό κελί σε σχήμα H.....	14
Σχήμα 9.6: Πολικότητα εξωτερικής πόλωσης σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί.....	15
Σχήμα 10.7 Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών σταδίων της τεχνολογίας sol-gel.....	18
Σχήμα 10.8: Εικονογράφηση του διαχωρισμού των ηλεκτρονίων-οπών σε ημιαγωγών σε συνδυασμό $\text{TiO}_2:\text{Cds}$, με απορρόφηση φωτός είτε σε UV ή στο ορατό	30
Σχήμα 10.9: Φωτοηλεκτροχημική παραγωγή	31
Σχήμα 10.10 και Σχήμα 10.11: Επάνω, λειτουργία του κελιού με απλή (μονή) φωτοάνοδο καταλύτη και κάτω, φωτοάνοδος με ζεύγος (συνδυασμός) καταλυτών .	34
Σχήμα 2.12: Φωτοκυψέλη καυσίμου.....	49