

Φυσικοχημικός και φωτο-ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός φωτοανόδων που βασίζονται στο TiO_2 για χρήση σε φωτοκυψέλες καυσίμου

Ευαγγελία Ιωαννίδου, Συμεών Μπεμπέλης, Δημήτρης Ι. Κονταρίδης

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Η διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και/ή υδρογόνου με χρήση φωτοκυψελών καυσίμου (photo-fuel cells, PFCs) μελετάται εκτενώς τα τελευταία χρόνια ως μια εναλλακτική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος μετατροπής και αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας με ταυτόχρονη αποικοδόμηση οργανικών ρύπων [1]. Οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη φωτοανόδων με κατάλληλα χαρακτηριστικά όπως απόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία, υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και (φωτο)χημική σταθερότητα σε συνθήκες λειτουργίας. Μεταξύ των υλικών που έχουν προταθεί για το σκοπό αυτό, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει το μερικώς ανηγμένο διοξείδιο του τιτανίου (black TiO_2) [2] καθώς και φωτοκαταλύτες διοξειδίου του τιτανίου ενισχυμένοι με μέταλλα ή αμέταλλα.

Η εργασία αυτή αφορά στο φωτοηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό φωτοανόδων που βασίζονται στο TiO_2 , σε διάλυμα ηλεκτρολύτη NaOH απουσία ή παρουσία αιθανόλης (EtOH). Ως πρόδρομο υλικό χρησιμοποιήθηκε εμπορικό TiO_2 (Degussa P25) που πυρώθηκε είτε στον αέρα σε θερμοκρασίες 500-800 °C είτε υπό ροή H_2 στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών. Επιπλέον, παρασκευάστηκε ένα δείγμα TiO_2 ενισχυμένο με άζωτο, με πύρωση υπό ροή αμμωνίας στους 600 °C, καθώς και ένα δείγμα TiO_2 ενισχυμένο με βολφράμιο (4%), το οποίο πυρώθηκε υπό ροή αέρα στην ίδια θερμοκρασία. Τα υλικά που ελήφθησαν χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές BET, DRS και XRD. Ακολούθησε διασπορά των κόνεων σε κολλοειδές διάλυμα, εφαρμογή της πάστας που προέκυψε πάνω σε υάλινο αγώγιμο υπόστρωμα (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) και εξάτμιση του διαλύτη για σχηματισμό υποστηριγμένων λεπτών υμενίων. Τα υμένια αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοάνοδοι (ηλεκτρόδια εργασίας) σε φωτοαντιδραστήρα τριών ηλεκτροδίων και χαρακτηρίστηκαν με φυσικοχημικές και φωτοηλεκτροχημικές μεθόδους. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα φύλλο Pt, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ηλεκτρόδιο KCl (3 M) $\text{Ag} | \text{AgCl}$. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε 0.1 M NaOH (pH=13), που κατά περίπτωση περιείχε αιθανόλη. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένα UV-LED, το οποίο εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία σε μια στενή περιοχή μηκών κύματος στην περιοχή που απορροφά το TiO_2 ($\lambda_{\text{max}}=365$ nm). Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός περιελάμβανε κύρια καταγραφή του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού της φωτοάνόδου, στη περιοχή -1.5 έως 1 V (ρυθμός σάρωσης 5 mV s^{-1}) και πραγματοποιήθηκε υπό διοχέτευση Ar , τόσο στο σκοτάδι όσο και υπό ακτινοβολία. Τέλος, στην ίδια περιοχή δυναμικών, διεξήχθησαν μετρήσεις εμπέδησης για πέντε επιλεγμένες συχνότητες (3000, 1000, 500, 200 και 100 Hz), στο σκοτάδι και υπό ροή Ar , με στόχο τον προσδιορισμό της εξάρτησης της χωρητικότητας C από το δυναμικό της φωτοάνόδου V_{anod} και την κατασκευή διαγραμμάτων Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. V_{anod})

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής στην περιοχή 500-800 °C οδηγεί σε προοδευτική μείωση της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 , μετατροπή της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο για θερμοκρασίες ≥ 600 °C, καθώς και σε μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης του TiO_2 στην ορατή περιοχή. Η υδρογόνωση του TiO_2 δημιουργεί κενές θέσεις ιόντων

οξυγόνου και αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα, οι οποίες δρουν ως δότες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη απορρόφηση των δειγμάτων στο ορατό. Επιπλέον, αυξημένη απόκριση στην ορατή ακτινοβολία παρατηρήθηκε και για τους ενισχυμένους καταλύτες με άζωτο ή βολφράμιο η οποία μπορεί επίσης να αποδοθεί στη δημιουργία ενδιάμεσων ενεργειακών σταθμών λόγω της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου.

Όσον αφορά στον φωτοηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό, απουσία EtOH παρατηρήθηκαν σημαντικά υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο ίδιο εύρος δυναμικού για τα προ-ανηγμένα δείγματα σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο δείγμα TiO₂. Επιπλέον, τόσο παρουσία όσο και απουσία EtOH, παρατηρήθηκε ότι οι προ-ανηγμένοι καταλύτες που παρασκευάστηκαν στους 500 και 600 °C βελτιώνουν σημαντικά την φωτοηλεκτροκαταλυτική απόδοση, έως και 3 φορές. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός με χρήση του ενισχυμένου με βολφράμιο καταλύτη αυξάνεται το οριακό φωτορεύμα από 1.2 έως 2.8 φορές παρουσία EtOH. Τέλος, για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και μετατόπιση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος προς αρνητικότερες τιμές παρουσία EtOH, δεδομένου ότι η αιθανόλη δρα ως θυσιαζόμενη ένωση παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Την επανασύνδεση αυτή παρεμποδίζει επίσης και η εφαρμογή ανοδικότερων δυναμικών, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.

Με χρήση των διαγραμμάτων Mott Schottky [3] υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν για τις φωτοανόδους που παρασκευάστηκαν οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες (N_d) καθώς και τα δυναμικά επίπεδης ζώνης (flat band potential V_{FB}) τόσο παρουσία όσο και απουσία EtOH.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert, J. Photochem. Photobiol. A 238 (2012) 41.
- [2] X. Chen, L. Liu, Z. Liu, M.A. Marcus, W.-C. Wang, N.A. Olyer, M.E. Grass, B. Mao, P.-A. Glans, P.Y. Yu, J. Guo, S.S. Mao, Scientific Reports 3 (2013) 1510.
- [3] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, J. Chem. Education 84 (2007) 685-688.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΑΡΙΣΤΕΙΑ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Photo-Fuel-Cell project).