

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

ΡΟΥΣΣΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

ΡΟΥΣΣΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΧΑΝΙΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY
GENERAL PROGRAM OF POSTGRADUATE STUDIES



MASTER THESIS

**NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTOR ELECTRODES FOR
PHOTOELECTROCATALYTIC
WATER SPLITTING**

ROUSSOS GEORGIOS

MASTER THESIS SUPERVISOR: CHANIOTAKIS NIKOLAOS

HERAKLION 2015

Στη μνήμη της γιαγιάς μου, Βασιλικής...

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χανιωτάκης Νικόλαος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Περγαντής Σπυρίδων

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μήλιος Κωνσταντίνος

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του έργου “ΑΡΙΣΤΕΙΑ ΙΙ” με τίτλο «Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο βασισμένο σε αυτοπολώσιμα νανοδομημένα ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια για διάσπαση του νερού και παραγωγή υδρογόνου» στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του Γενικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης και ειδικότερα το Τμήμα Χημείας και τα μέλη του, που με δέχτηκαν στο Γενικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, καθώς και για τις υποδομές και το υλικοτεχνικό υλικό που μου προσέφεραν.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Χανιωτάκη Νικόλαο που με δέχτηκε να συμμετέχω στην ερευνητική του ομάδα στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και να τον ευχαριστήσω για την υπομονή, τη συνεργασία και την πολύτιμη καθοδήγηση του όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα τον ευχαριστώ για την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου έδωσε δείχνοντας μου εμπιστοσύνη για τη συμμετοχή μου σε ερευνητικά προγράμματα.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής: τον καθηγητή Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Περγαντή Σπύρο, και τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Μήλιο Κωνσταντίνο για τη συμμετοχή τους στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα του εργαστηρίου για την ανοχή τους και ιδιαίτερα τον Δρ. Αλιφραγκή Ιωάννη για την πολύτιμη συνεργασία και βοήθεια.

Τέλος ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στην οικογένεια μου και την γιαγιά μου Βασιλική για τη ηθική και οικονομική στήριξη τους στην πραγματοποίηση των ονείρων μου, καθώς και τους φίλους μου για την υπομονή και συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια.

Γιώργος Ρούσσος

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ	1-3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1-5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	3
ΜΕΡΟΣ Α	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1. Ενέργεια.....	5
1.1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	6
1.2. Ηλιακή Ενέργεια	7
1.3. Υδρογόνο ως Καύσιμο	10
2. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας και Ηλεκτρόλυσης	13
2.1. Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις.....	13
2.2. Κίνηση Ιόντων στον Ηλεκτρολύτη.....	19
2.2.1. Πρότυπο Helmholtz	19
2.2.2. Πρότυπο Gouy – Charman	20
2.2.3. Πρότυπο Stern	21
3. Φωτοκατάλυση - Φωτοηλεκτροκατάλυση	23
3.1. Η Φύση της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας.....	24
3.1.1. Απορρόφηση Ακτινοβολίας	25
3.1.2. Εκπομπή Ακτινοβολίας	26
3.2. Ιδιότητες Ημιαγωγών.....	28
3.2.1. Θεμελιώδεις Αρχές	28
3.2.2. Φωτοδιέγερση Ημιαγωγών	32
3.2.3. Επαφή Ημιαγωγών με Ηλεκτρολύτη	34

3.2.4. Κριτήρια Αποδοτικών Ημιαγωγών.....	37
3.3. Φωτοηλεκτροκαταλυτικά Συστήματα Παραγωγής Υδρογόνου	39
4. Κατανομή Φορτίου σε Νανοδομές.....	41
<i>ΜΕΡΟΣ Β</i>	5
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	45
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	46
5. Υλικά και Μέθοδοι.....	46
5.1. Κατασκευή Φωτοηλεκτροκαταλυτικού Κελιού	46
5.1.1. Ηλεκτρόδια Εργασίας	47
5.1.2. Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο	49
5.1.3. Ηλεκτρολύτης.....	49
5.1.4. Αναφορικό Ηλεκτρόδιο.....	50
5.2. Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός – Κυκλική Βολταμμετρία	50
5.3. Χημική Εγχάραξη.....	54
5.3.1. Δημιουργία Νανοδομών σε Επιφάνεια Νιτριδίου του Γαλλίου.....	54
5.3.2. Δημιουργία Νανοδομών σε Επιφάνεια Πυριτίου	56
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	58
Πυρίτιο (Si).....	58
Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN).....	67
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	74
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	78

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς και η αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την παραγωγή καυσίμων. Το υδρογόνο είναι ένα από τα ιδανικότερα καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, αλλά δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση αν και αποτελεί το 90% των ατόμων του σύμπαντος.

Η διάσπαση του νερού είναι μια από τις διεργασίες παραλαβής καθαρού υδρογόνου από μία άφθονη φυσική πηγή και μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετούς τρόπους. Ένας από τους αποδοτικότερους είναι η ηλεκτρόλυση του, με μία φωτοηλεκτροκαταλυτική κυψελίδα όπου η ηλιακή ακτινοβολία, μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας μετατρέπεται σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως η ηλεκτρική και το υδρογόνο.

Μια φωτοηλεκτροκαταλυτική κυψελίδα αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια, όπου το ένα ή και τα δύο είναι ημιαγώγιμα υλικά. Οι ημιαγωγοί μπορούν να διεγερθούν με τη χρήση φωτός και να προσφέρουν ηλεκτρόνια που θα χρησιμοποιηθούν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση διάσπασης του νερού και παραγωγής υδρογόνου. Για να είναι αποδοτική αυτή η διαδικασία, οι ημιαγωγοί που απαρτίζουν την κυψελίδα επιλέγονται με διάφορα κριτήρια όπως είναι οι ενεργειακές θέσεις των στοιβάδων σθένους και αγωγιμότητας τους, καθώς και η αντοχή τους σε περιβάλλον έντονων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των ημιαγωγών με τη θεωρία της Ηλεκτροστατικής. Σύμφωνα με αυτήν, η ύπαρξη δομών κωνικού σχήματος αυξάνει την πυκνότητα του φορτίου στις κορυφές τους. Άρα στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και ενός ημιαγωγού, στον οποίο έχουν αναπτυχτεί δομές τέτοιου τύπου, θα υπάρχει συσσώρευση του φορτίου και ένα ηλεκτρόνιο θα μπορεί να μεταφερθεί ευκολότερα απ' ό,τι σ' έναν αντίστοιχο επίπεδο ημιαγωγό. Για τη μελέτη αυτή επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως ημιαγώγιμα υλικά το Πυρίτιο (Si), μιας και αποτελεί τον πλέον διαδεδομένο και ευρύτατα χρησιμοποιημένο ημιαγωγό, καθώς και το Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN) λόγω της μεγάλης σταθερότητας που εμφανίζει σε χημικά δραστικό περιβάλλον. Στην επιφάνεια τους δημιουργήθηκαν νανοδομές με διαδικασία χημικής εγχάραξης και στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά με τη χρήση της Κυκλικής Βολταμμετρίας σε ειδικό κελί που κατασκευάστηκε.

Τέλος τα αποτελέσματα των πειραμάτων ενισχύουν την αρχική θεώρηση, αφού παρατηρήθηκε ότι οι νανοδομές που δημιουργήθηκαν συντέλεσαν καταλυτικά στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και μείωσαν αρκετά το απαιτούμενο δυναμικό που πρέπει να εφαρμοστεί για την έναρξη της διάσπασης του νερού. Ωστόσο το Si κρίνεται ακατάλληλο για χρήση σε τέτοιου είδους διαδικασίες γιατί είναι ασταθές και η επιφάνεια του διαβρώνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ το GaN μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε συστήματα διάσπασης νερού, φιλικά προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα με ελάχιστο κόστος.

Λέξεις Κλειδιά:

Νανοδομές, Ημιαγωγοί, Ηλεκτρόλυση, Ενέργεια, Ηλεκτροχημεία, Κατάλυση.

ABSTRACT

Continuous growth of world population and the growing energy consumption makes it imperative to develop alternative energy sources that are clean, renewable and environmentally friendly. Hydrogen is one of the most ideal fuels in energy production due to its excellent properties. Although universe consists of 90% of hydrogen, it is not free in nature. Water splitting is one of the processes for pure hydrogen reception from an abundant natural source and can be accomplished in several ways. One of the most efficient is electrolysis with a photoelectrocatalytic cell where sunlight, a renewable source of energy, is converted into useful forms of energy such as electricity and hydrogen.

A photoelectrocatalytic cell consists of two electrodes in which one or both are semiconducting materials. Semiconductors can be stimulated by light and offer electrons in order to be used in a redox reaction of water decomposition and hydrogen production. The effectiveness of this process depends on the semiconductor composing the cell, and they are selected on several criteria such as energy positions of valence and conduction bands and their resistance to intense redox reactions.

In this thesis, the semiconductor properties are combined with the electrostatic theory. According to this theory, the existence of conical structures increases the charge density at their tops. Thus, on interface between water and semiconductor, where structures of conical type have been developed, there will be an accumulation of charge. Consequently, electrons can be transferred much easier than from a plane surface. For this study, Silicon (Si) and Gallium Nitride (GaN) were selected to be the semiconductor materials due to the abundance on nature and high stability, respectively. The nanostructures were formed on the semiconductor surface by chemical etching process and then were electrochemically characterized by using Cyclic voltammetry (CV) technique in a special cell.

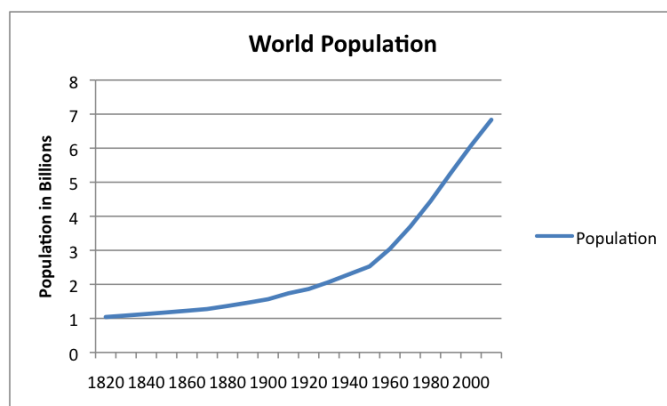
In conclusion, our experiments indicate that nanostructures catalyze electrolysis process and reduce the required potential that must be applied to initiate the decomposition of water. However, Si is unsuitable for such procedures because it is unstable and its surface is being oxidized in short time, and GaN may be used as a working electrode in water splitting systems with environmentally friendly and minimal cost applications.

ΜΕΡΟΣ Α

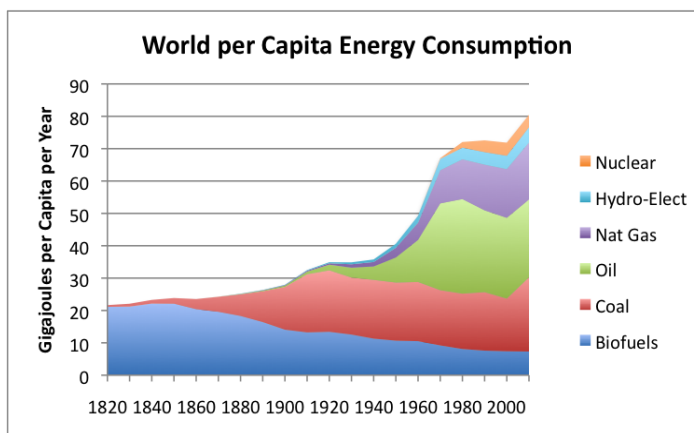
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ενέργεια

Η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη χρήση ενέργειας. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού (Γράφημα 1.1)[1], καθώς και η μεγάλη και συνεχώς αυξανόμενη κατά κεφαλή κατανάλωση ενέργειας (Γράφημα 1.2) [2], έχουν σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με σημαντικά ποσοστά ρύπων που σε αρκετές περιοχές του πλανήτη υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια.



Γράφημα 1.1: Παγκόσμιος πληθυσμός από το 1820 έως το 2010



Γράφημα 1.2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας κατά κεφαλή ανά είδος καυσίμου από το 1820 έως το 2010

Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, οι οποίες όμως, σύμφωνα με στατιστικές της Παγκόσμιας Εταιρείας Ενέργειας [3] τείνουν να εξαντληθούν στις επόμενες δεκαετίες. Για το λόγο αυτό κρίνεται επιτακτική ανάγκη η εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως είναι οι ανανεώσιμες.

1.1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) (ή ήπιες μορφές ενέργειας), ονομάζονται οι ενεργειακές πηγές που σχετίζονται με διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο ήλιος, ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες και βασίζονται κατ' ουσία στην ηλιακή ακτινοβολία, με εξαίρεση τη γεωθερμική ενέργεια. Αυτού του είδους οι μορφές ενέργειας, έχουν τα εξής βασικά χαρακτηριστικά:

- Είναι ανεξάντλητες, άρα μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της εξάρτησης από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους.
- Είναι μορφές ενέργειας, φιλικές ως επί των πλείστων προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Τα κυριότερα είδη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας είναι τα εξής[4]:

- **Αιολική Ενέργεια:** η μορφή ενέργειας που παράγεται από την εκμετάλλευση του ανέμου, συνήθως με τη χρήση ανεμογεννητριών, οι οποίες μετατρέπουν την κινητική ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική. Θεωρείται «καθαρή» ενέργεια γιατί δεν επιβαρύνει με ρύπους το περιβάλλον, αλλά το σημαντικότερο μειονέκτημα της είναι η άμεση εξάρτηση από την ταχύτητα και τη δύναμη των ανέμων. Επίσης τα τελευταία χρόνια, πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στη μακροσκοπική επίδραση των ανεμογεννητριών στη βιοποικιλότητα των γύρω περιοχών, λόγω της ηχορύπανσης που δημιουργούν χωρίς αυτή να γίνεται ιδιαίτερα αισθητή στον άνθρωπο.
- **Γεωθερμική Ενέργεια:** η θερμική ενέργεια η οποία προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εξέρχεται στην επιφάνεια υπό μορφή θερμού νερού ή ατμού μέσω ηφαιστειακών εκροών, ρηγμάτων του υπεδάφους, κυκλοφορίας των υπόγειων υδάτων, καθώς και από υψηλής θερμοκρασίας φυσικές υδάτινες δεξαμενές. Χρησιμοποιείται κυρίως για θέρμανση θερμοκηπίων και ιχθυοκαλλιεργειών σε περιοχές με χαμηλή θερμοκρασία. Ένα από τα

μειονεκτήματα που παρουσιάζει είναι οι εκπομπές αέριων ρύπων που πολλές φορές είναι επιβλαβή για το περιβάλλον, ενώ επιπλέον δεν μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμη, καθώς τα γεωθερμικά πεδία κάποια στιγμή εξαντλούνται.

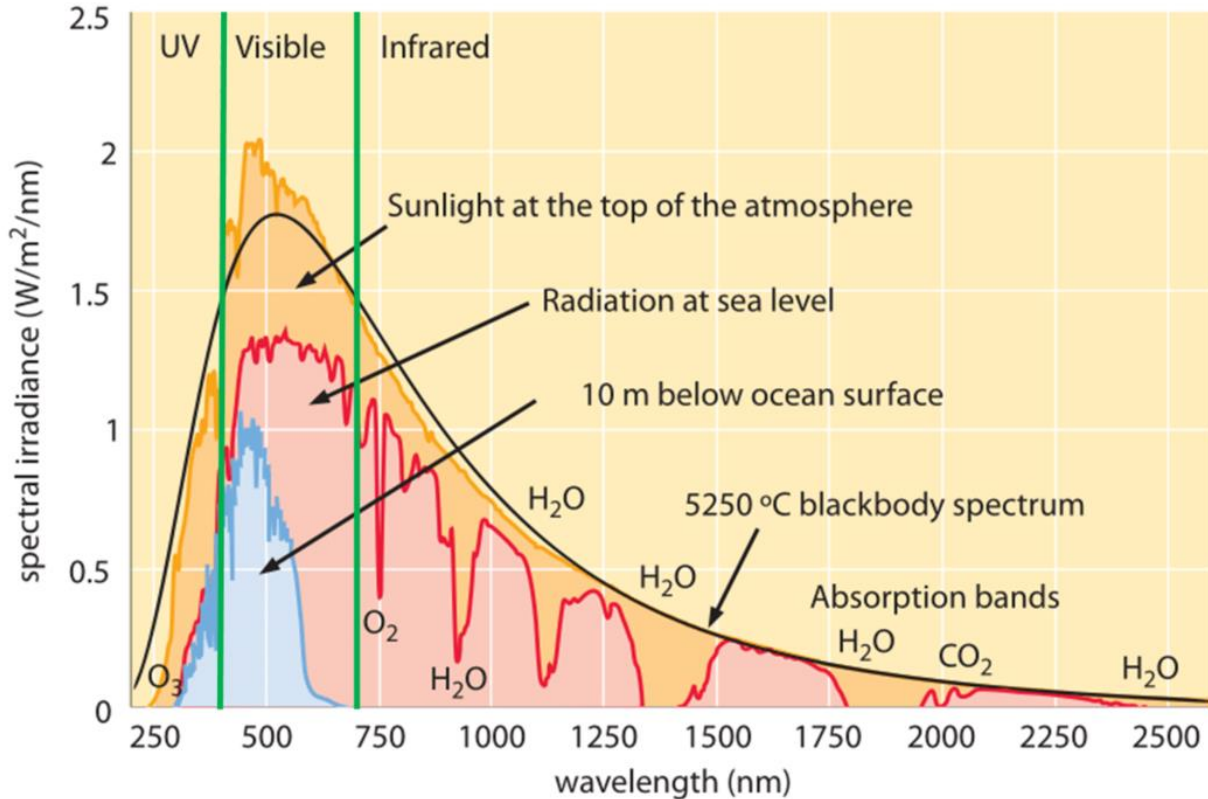
- **Υδροηλεκτρική Ενέργεια:** προέρχεται από την εκμετάλλευση της δυναμικής ενέργειας του νερού των λιμνών και της κινητικής ενέργειας του νερού των ποταμών. Οι προαναφερθείσες ενέργειες μετατρέπονται σε ηλεκτρική με τη χρήση υδροηλεκτρικών έργων όπως π.χ. τα φράγματα. Θεωρείται ήπια μορφή ενέργειας χωρίς εκπομπές ρύπων, αν και μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στο μικροκλίμα της γύρω περιοχής όπου κατασκευάζονται τα υδροηλεκτρικά έργα.
- **Ηλιακή Ενέργεια:** το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο. Είναι μια πρωτογενής, ήπια και μπορεί να θεωρηθεί ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, μιας και η διάρκεια ζωής του ήλιου υπολογίζεται σε μερικά ακόμα δισεκατομμύρια χρόνια. Αξιοποιείται με **θερμικές** ή **φωτονικές** διεργασίες, για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας αντίστοιχα. Θεωρείται η πιο καθαρή πηγή ενέργειας και είναι αυτή που έμμεσα γεννάει άλλες ήπιες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως την υδροηλεκτρική και την αιολική.

1.2. Ηλιακή Ενέργεια

Ο Ήλιος είναι ο αστέρας του ηλιακού μας συστήματος και το λαμπρότερο σώμα του ουρανού. Εξαιτίας των μεγάλων θερμοκρασιών που εμφανίζει, τα άτομα των στοιχείων που τον αποτελούν βρίσκονται σε κατάσταση νέφους θετικών και αρνητικών ιόντων (ιονισμένη κατάσταση), ενώ επιπλέον είναι τόσο συμπιεσμένα, ώστε η ύλη του ηλιακού πυρήνα, αν και αεριώδης είναι περισσότερο συνεκτική και από τα στερεά. Κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους της ζωής του Ήλιου παράγεται ενέργεια λόγω πυρηνικής σύντηξης δηλαδή μέσω μιας σειράς βημάτων που ονομάζεται p-p αλυσίδα (πρωτονίων - πρωτονίων). Αυτή η διαδικασία μετατρέπει το υδρογόνο σε ήλιο (He). Η εξώθερμη αυτή πυρηνική σύντηξη είναι αρκετά ισχυρή και παράγει τεράστια ποσά ενέργειας σε μορφή ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις.

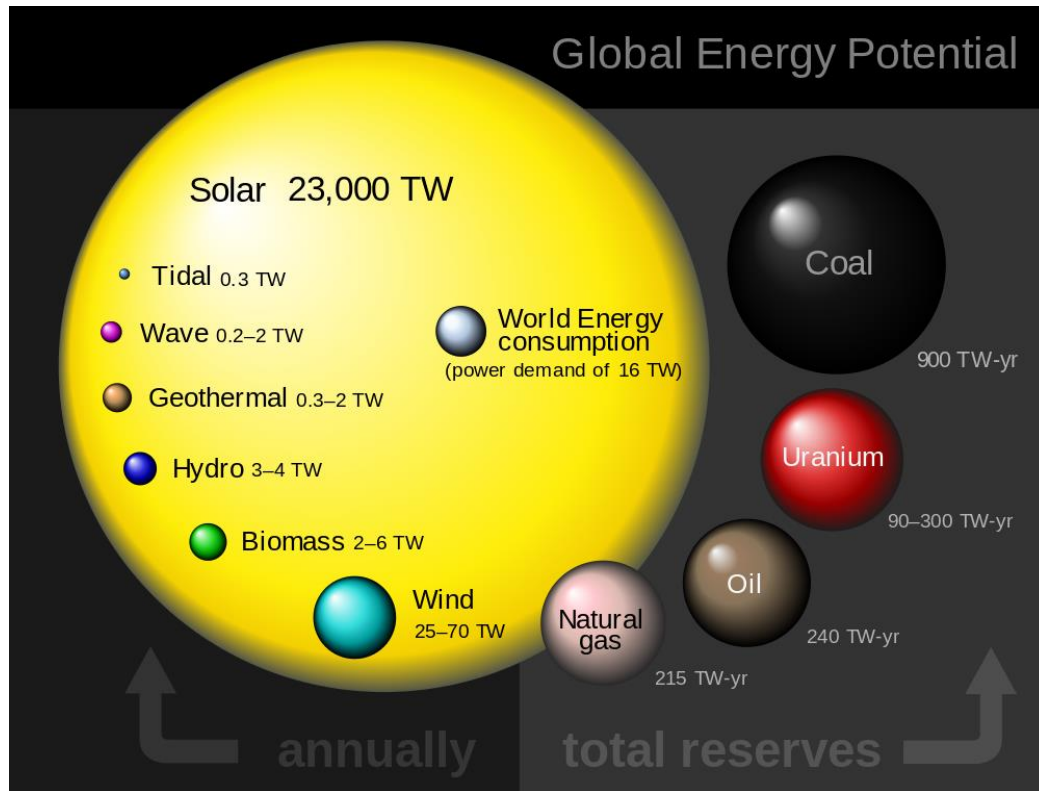
Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης, είναι μόνο ένα μέρος της συνολικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τον Ήλιο, ενώ το υπόλοιπο είτε ανακλάται πίσω στο διάστημα, είτε απορροφάται από τα συστατικά της γης. Από την ακτινοβολία που τελικά φτάνει

στην επιφάνεια της γης ένα ποσοστό 6.6% εκπέμπεται στο υπεριώδες (300-400nm), 44,7% στο ορατό (400-700nm) και 48,7% στο εγγύς υπέρυθρο (700-2500nm) κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Γράφημα 1.3) [5].



Γράφημα 1.3: Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος.

Στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 1.4) συγκρίνονται οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μεταξύ τους, καθώς και με τις εναπομένουσες συμβατικές μορφές, ενώ επιπλέον εμφανίζεται η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας για ένα χρόνο. Παρατηρούμε ότι η ηλιακή ενέργεια είναι αυτή που έχει τις μεγαλύτερες διαθέσιμες ποσότητες και συνεπώς συγκεντρώνει ή εμφανίζει το μεγαλύτερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.



Γράφημα 1.4: Διαθέσιμες ποσότητες ΑΠΕ, ολικά αποθέματα συμβατικών πηγών ενέργειας και παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, σε TW [3]

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας και η μετατροπή της σε χρήσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους, τις **θερμικές** και τις **φωτονικές**, όπως προαναφέρθηκε. Στις θερμικές, η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα, η οποία μπορεί να είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη, ή στη συνέχεια να μετατραπεί μέσω κατάλληλης επεξεργασίας σε μηχανική και ηλεκτρική. Στις φωτονικές, ένα μέσο μπορεί και απορροφά φωτόνια και μετατρέπει την ενέργειά τους απευθείας, σε άλλες μορφές ενέργειας, όπως χημική ή ηλεκτρική.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- α. Στα **Παθητικά Ηλιακά Συστήματα**, τα οποία λειτουργούν αυτόνομα και η συλλογή της ηλιακής ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα στηρίζεται στη λειτουργία του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα θερμοκήπιο, επιτρέπεται η είσοδος της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω ενός

ειδικού διάφανου υλικού (π.χ. γυαλιού), το οποίο την εμποδίζει να ξαναφύγει και έτσι η θερμότητα εγκλωβίζεται στον εσωτερικό του χώρο.

- β. Στα **Ενεργητικά Ηλιακά Συστήματα**, όπου εκτός από την εκμετάλλευση των φυσικών φαινομένων μετάδοσης της θερμότητας, χρησιμοποιούνται και μηχανικά μέσα. Η πιο διαδεδομένη μορφή ενεργητικών ηλιακών συστημάτων είναι οι ηλιακοί θερμοσίφωνες.
- γ. Στα **Φωτοβολταϊκά Συστήματα**, δηλαδή σε διατάξεις οι οποίες παράγουν ηλεκτρεγερτική δύναμη αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Φωτοβολταϊκό φαινόμενο ονομάζεται η πόλωση ηλεκτρικών φορτίων που συμβαίνει σε συγκεκριμένα υλικά όταν αυτά εκτεθούν σε φωτεινή ακτινοβολία. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα στα φυσικά στοιχεία που ανήκουν συνήθως στην ομάδα των ημιαγωγών. Η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων ισοδυναμεί με τη δημιουργία δυναμικού μεταξύ των δημιουργούμενων πόλων.
- δ. Στα **Φωτοηλεκτροχημικά/Φωτοχημικά/Φωτοκαταλυτικά/Φωτοβιολογικά Συστήματα**, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε χημική ενέργεια όπως π.χ κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης ή της διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο. Συνήθως το υπόλοιπο μέρος της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια (όπως και στα φωτοβολταϊκά συστήματα).

Η τελευταία κατηγορία ηλιακών συστημάτων, επειδή παράγεται ταυτόχρονα ηλεκτρική και χημική ενέργεια (παραγωγή υδρογόνου για καύσιμο) με μεγάλη απόδοση, είναι πολλά υποσχόμενη στην αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος και έχει προσεγγίσει το ενδιαφέρον από πολλούς ερευνητές για τη δημιουργία διαφόρων εφαρμογών της.

1.3. Υδρογόνο ως Καύσιμο

Το αέριο μοριακό υδρογόνο (H_2) αποτελείται από δυο άτομα του ελαφρύτερου χημικού στοιχείου του περιοδικού πίνακα, το υδρογόνο (H). Στις πρότυπες συνθήκες ($25^{\circ}C$, 1 Atm) έχει πυκνότητα $0,08988 \text{ kg/m}^3$, αρκετά μικρότερη από αυτή του αέρα και σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της γης. Έτσι είναι δύσκολο να βρεθεί σε μεγάλες

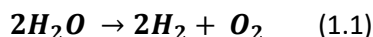
ποσότητες στην ατμόσφαιρα αν και αποτελεί το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του, ενώ στη γη είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο.

Το H_2 αποτελεί ιδανικό φορέα ενέργειας και χρησιμοποιείται ως καύσιμο με μεγάλη απόδοση για τους λόγους που αναφέρονται παρακάτω:

- Είναι ήπια και καθαρή μορφή ενέργειας, αφού η παραγωγή, η αποθήκευση, η μεταφορά και η χρήση του, συνήθως δεν εκπέμπουν ρύπους στο περιβάλλον.
- Μπορεί να αποθηκευτεί με τις μορφές αερίου ή υγρού.
- Μεταφέρεται εύκολα και σε μεγάλες αποστάσεις μέσω αγωγών ή βυτιοφόρων.
- Μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές ενέργειας αποδοτικότερα και ευκολότερα από άλλα καύσιμα.
- Χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική σύνθεση.
- Είναι ανανεώσιμο καύσιμο δηλαδή παράγεται από ανανεώσιμες πηγές.

Ωστόσο, συνήθως βρίσκεται υπό τη μορφή του νερού ή στους υδρογονάνθρακες, στα φυτά και γενικά στη βιομάζα. Για το λόγο αυτό, χρειάζεται να βρεθούν μέθοδοι απομόνωσης και παραγωγής του από τα προαναφερόμενα. Οι μέθοδοι παραγωγής του H_2 χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες, ανάλογα με τις διεργασίες δημιουργίας του που ακολουθούνται[6-8]:

- Χημική μετατροπή:** διαδικασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων μέσω αεριοποίησης, παρουσία καταλυτών και μερική οξείδωση τους.
- Ηλεκτρολυτική Μετατροπή:** διαδικασίες διάσπασης του νερού στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η τελευταία κατηγορία είναι η μόνη όπου δεν έχουμε συμπαραγωγή ανεπιθύμητων ρύπων και η διάσπαση του νερού μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους:

I. Θερμική διάσπαση

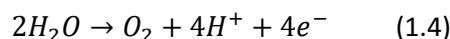
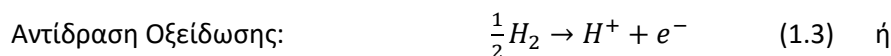
Πρόκειται ουσιαστικά για τη **θερμοχημική διάσπαση** του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.

II. Βιοφωτόλυση

Αερόβιες και αναερόβιες μικροβιολογικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα, φύκια και άλλα απόβλητα σε υγρή μορφή. Οι διαδικασίες αυτές βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο και σίγουρα χρειάζονται ανεπτυγμένες μονάδες καθαρισμού.

III. Ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας

Το νερό υποβάλλεται στη διάσπασή του σε ηλεκτροχημικά κελιά σύμφωνα με τις ημιαντιδράσεις:



οι οποίες μας δίνουν τη συνολική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης (Σχέση 1.1).

Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται και έτσι στρεφόμαστε σε εφαρμογές της διαδικασίας με χρήση ΑΠΕ.

IV. Φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση

Η φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού αποτελείται από συνδυασμό φωτοβολταϊκών συστημάτων και επιτόπιας ηλεκτρόλυσης. Χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας, μετατρέποντάς τη σε άλλες μορφές χρησιμοποιώντας για τη λειτουργία τους κυρίως φυσικούς πόρους, όπως είναι το νερό. Είναι η διαδικασία που θα μας απασχολήσει στη συγκεκριμένη εργασία και θα αναφερθούμε λεπτομερώς και στη συνέχεια.

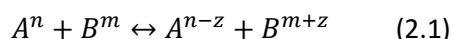
2. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας και Ηλεκτρόλυσης

2.1. Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις

Κατά τη διάρκεια μιας φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας πραγματοποιούνται αντιδράσεις, οι οποίες γίνονται κατανοητές με τη βοήθεια βασικών όρων της ηλεκτροχημείας.

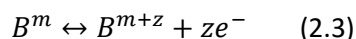
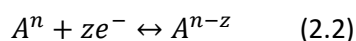
Η Ηλεκτροχημεία μελετά χημικές αντιδράσεις που είτε παράγουν είτε καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια [9]. Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται ροή ηλεκτρονίων προς μία ορισμένη κατεύθυνση, δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα [10].

Η χημική αντίδραση που παρουσιάζει την ανταλλαγή φορτίου είναι:



Όπου n , m είναι οι αριθμοί οξείδωσης των A , B αντίστοιχα και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά τη χημική αντίδραση. Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, το χημικό είδος A^n ανάγεται στη μορφή $A^{(n-z)}$, προσλαμβάνοντας z ηλεκτρόνια, ενώ το χημικό είδος B^m , οξειδώνεται προσδίδοντας ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε $B^{(m+z)}$.

Όταν η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει σε δύο διαφορετικά σημεία του συστήματος, τα οποία βρίσκονται σε ηλεκτρική επικοινωνία μέσω ενός ηλεκτρικού μεταλλικού αγωγού τότε οι αντιδράσεις παίρνουν τη μορφή των ημιαντιδράσεων:

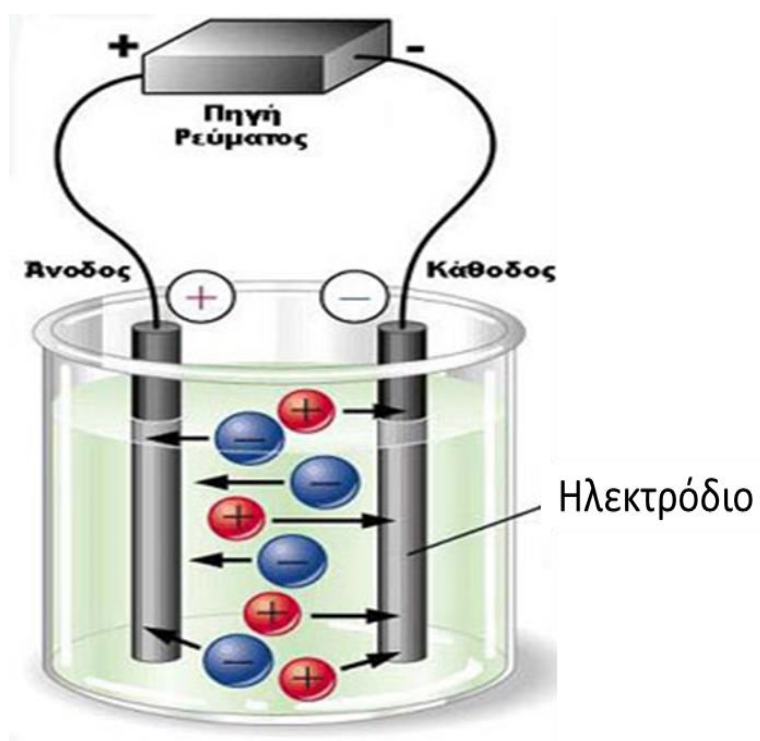


Τα σημεία αυτά καλούνται *ηλεκτρόδια*. Το ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση, ονομάζεται *άνοδος*, ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο όπου συμβαίνει η αναγωγή, ονομάζεται *κάθοδος*. Στην πραγματικότητα σε κάθε ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται και οι δύο αντιδράσεις ταυτόχρονα, ως συνέπεια της αρχής της μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας, κατά την οποία αν μια στοιχειώδης

αντίδραση μεταξύ ιόντων δύναται να πραγματοποιηθεί προς μία κατεύθυνση, τότε είναι εξίσου δυνατή και προς την αντίθετη.

Το ηλεκτρικό ρεύμα που δημιουργείται στις παραπάνω διεργασίες, διαρρέει τον αγωγό που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια και αντιστοιχεί στη ροή ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα σ' ένα ηλεκτροχημικό κελί, όπου το κύκλωμα κλείνει με ένα ιοντικά αγώγιμο διάλυμα που βρίσκεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, εμφανίζεται ρεύμα λόγω της ροής των αρνητικών και θετικών ιόντων του διαλύματος. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται ηλεκτρολύτης και εξασφαλίζει την ηλεκτρική συνέχεια, εξαιτίας της μεταφοράς φορτίου στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

Η πιο απλή διάταξη ενός ηλεκτροχημικού κελιού παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Γράφημα 2.1).



Γράφημα 2.1: Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού

Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη και συνδέονται εξωτερικά μέσω κυκλώματος. Οι αντιδράσεις θα συμβούν όταν το κύκλωμα κλείσει και θα σταματήσουν να συμβαίνουν

όταν τα ηλεκτρόδια αποσυνδεθούν. Με την προσθήκη ενός αμπερομέτρου στο κύκλωμα μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό φορτίο που διαπερνά τα ηλεκτρόδια ανά μονάδα χρόνου και κατ' επέκταση ο αριθμός των μορίων των αντιδρώντων που μετατρέπονται σε προϊόντα κατά την αντίδραση. Όταν ρεύμα I ρέει για χρόνο t , το φορτίο q που περνά από κάθε σημείο του κυκλώματος είναι:

$$q = It \quad (2.4)$$

Ο αριθμός των mol των ηλεκτρονίων είναι:

$$\text{Mol } e^- = \frac{\text{coulomb}}{\text{coulomb/mol}} = \frac{It}{F} \quad (2.5)$$

Όπου F είναι η σταθερά του Faraday ίση με $9,6485 \cdot 10^4$ C/mol.

Επίσης με την προσθήκη ενός βολτόμετρου μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται. Εάν το ηλεκτρικό ρεύμα είναι αμελητέο, το δυναμικό του στοιχείου είναι:

$$E = E_{\text{καθόδου}} - E_{\text{ανόδου}} \quad (2.6)$$

Όπου $E_{\text{καθόδου}}$, $E_{\text{ανόδου}}$ είναι τα δυναμικά καθόδου και ανόδου αντίστοιχα και μπορούν να υπολογιστούν σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right] \quad (2.7)$$

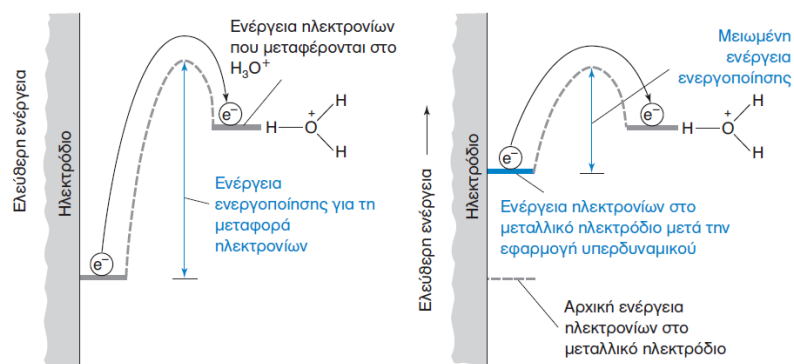
Όπου E^0 το πρότυπο ή κανονικό δυναμικό της αντίδρασης υπό μορφή αναγωγής, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R=8,314$ J/K* mol), T η θερμοκρασία σε K, n ο αριθμός ηλεκτρονίων στην ημιαντίδραση, F είναι η σταθερά του Faraday ίση με $9,6485 \cdot 10^4$ C/mol και C_{ox} , C_{red} οι αντίστοιχες ενεργότητες των ουσιών που οξειδώνονται ή ανάγονται αντίστοιχα.

Η παραπάνω εξίσωση προκύπτει από τη σχέση που συνδέει τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) και της διαφοράς του ηλεκτρικού δυναμικού (E):

$$\Delta G = -nFE \quad (2.8)$$

Εάν η μετρούμενη διαφορά δυναμικού από το βολτόμετρο είναι θετική, τότε η ΔG είναι αρνητική συνεπώς η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται γίνεται αυθόρμητα, ενώ το στοιχείο αυτό ονομάζεται γαλβανικό ή βολταϊκό. Αντίθετα, αν η διαφορά δυναμικού είναι αρνητική, τότε η ΔG είναι θετική δηλαδή η αντίδραση δεν γίνεται αυθόρμητα αλλά μπορεί να πραγματοποιηθεί με την επιβολή δυναμικού.

Για την επιβολή δυναμικού, στο εξωτερικό κύκλωμα συνδέεται μία ηλεκτρική πηγή (π.χ. μπαταρία) η οποία θα ενισχύσει τη μη αυθόρμητη ή αντιστρεπτή κατεύθυνση της αντίδρασης. Εάν όμως το ρεύμα δεν είναι αμελητέο, απαιτείται διαφορετικό δυναμικό για να εκκινήσει η αντίδραση. Το δυναμικό αυτό χρειάζεται για να υπερκαλυφθεί η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης σε ένα ηλεκτρόδιο και ονομάζεται υπερδυναμικό (Γράφημα 2.2).



Γράφημα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της εφαρμογής υπερδυναμικού σε ένα ηλεκτρόδιο ώστε να μειωθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από το ηλεκτρόδιο στα H_3O^+ του διαλύματος για απελευθέρωση H_2 [10]

Η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από τη φύση της επιφάνειας, έτσι για παράδειγμα το H_2 μπορεί να παραχθεί στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου Pt με μικρό υπερδυναμικό, ενώ απαιτείται ~ 1 V για να παραχθεί στην επιφάνεια του Hg. Το υπερδυναμικό εκφράζει τις ενεργειακές απώλειες, εξαιτίας μη αντιστρεπτών φαινομένων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και δύναται να μετρηθεί πειραματικά. Όσο ταχύτερα απαιτείται να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση, τόσο μεγαλύτερο είναι το υπερδυναμικό που πρέπει να εφαρμοστεί. Η εφαρμογή μεγαλύτερου υπερδυναμικού έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου A/m^2). Η μέτρηση του σε ένα μεμονωμένο ημιστοιχείο (άνοδο ή κάθοδο) ενός ηλεκτροχημικού κελιού, προϋποθέτει μηδενικό υπερδυναμικό στο δεύτερο ημιστοιχείο. Η εμφάνιση μηδενικού υπερδυναμικού με τη μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος είναι χαρακτηριστικό των μη πολώσιμων επιφανειών. Συνεπώς, για να μετρηθεί

το υπερδυναμικό ενός ημιστοιχείου, θα πρέπει να συνδυαστεί με ένα άλλο μη πολώσιμο ημιστοιχείο. Επίσης για τη μέτρηση του απαιτείται μηδενισμός ή μέτρηση του ωμικού δυναμικού.

Ωμικό δυναμικό είναι το δυναμικό που απαιτείται για να υπερνικηθεί η ηλεκτρική αντίσταση R του διαλύματος στο ηλεκτροχημικό στοιχείο όταν ρέει ρεύμα I και δίνεται από τον τύπο:

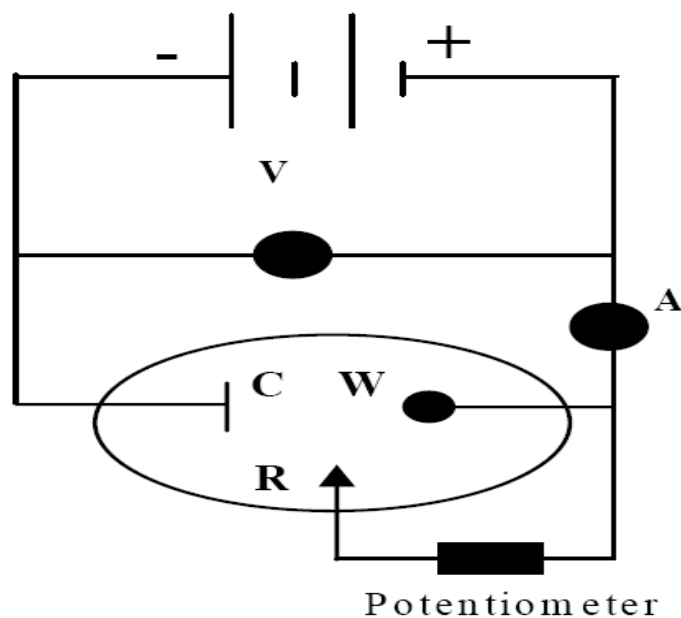
$$E_{\omega\mu\kappa\omicron} = IR \quad (2.9)$$

Η ελαχιστοποίηση της αντίστασης του διαλύματος μεταξύ ανόδου και καθόδου μπορεί να επιτευχθεί στην υδατική ηλεκτροχημεία με προσθήκη ενός αδρανούς, αλλά ιδιαίτερα αγώγιμου υπό τη μορφή διαλύματος ηλεκτρολύτη, όπως για παράδειγμα το KCl . Ο ηλεκτρολύτης αυτός θα ονομάζεται φέρων ηλεκτρολύτης, διότι τα ιόντα του μπορούν να μεταφέρουν το ρεύμα χωρίς να λαμβάνουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια.

Το υπερδυναμικό και το ωμικό δυναμικό καθιστούν την ηλεκτρόλυση δυσκολότερη γιατί κάνουν το δυναμικό του στοιχείου αρνητικότερο όπως φαίνεται και από την τελική εξίσωση που προκύπτει (2.10), και έτσι απαιτείται μεγαλύτερο δυναμικό από την πηγή για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

$$E = (E_{\kappa\alpha\theta\acute{o}\delta\omicron\nu} - E_{\alpha\nu\acute{o}\delta\omicron\nu}) - IR - \text{υπερδυναμικά} \quad (2.10)$$

Η μέτρηση του υπερδυναμικού σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων (όπως περιγράφεται παραπάνω) συχνά δημιουργεί προβλήματα. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων, όπως αυτό που παρουσιάζεται σχηματικά στο Γράφημα 2.3.



Γράφημα 2.3: Ηλεκτροχημικό σύστημα τριών ηλεκτροδίων. (C: Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο, W: Ηλεκτρόδιο Εργασίας, R: Αναφορικό Ηλεκτρόδιο)

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, W) είναι αυτό στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση που μας ενδιαφέρει. Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, R) και ένα βολτόμετρο (V) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, C) είναι εκείνο που υποστηρίζει τη διέλευση του ρεύματος, σε συνεργασία με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ρεύμα ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού. Μέσω του ηλεκτροδίου αναφοράς διέρχεται αμελητέο ρεύμα και έτσι το δυναμικό του δεν επηρεάζεται από το ωμικό δυναμικό, την πόλωση συγκέντρωσης και το υπερδυναμικό με αποτέλεσμα να διατηρείται το δυναμικό του πάντα σταθερό. Σε αυτό συμβάλλει επιπλέον και το γεγονός ότι το βολτόμετρο που χρησιμοποιείται έχει μεγάλη εσωτερική αντίσταση.

Στην ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου δυναμικού, η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς σε ένα στοιχείο τριών ηλεκτροδίων ρυθμίζεται από μια ηλεκτρονική συσκευή που ονομάζεται ποτενσιοστάτης, ο οποίος μπορεί να διεξάγει τις λειτουργίες του αμπερομέτρου, του βολτόμετρου και της πηγής.

2.2. Κίνηση Ιόντων στον Ηλεκτρολύτη

Μία τυπική ηλεκτροχημική διεργασία περιλαμβάνει την κίνηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη από και προς τα ηλεκτρόδια και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Κατά την επαφή του ηλεκτροδίου με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, γίνεται μια αναδιάταξη των ειδών της διεπιφάνειας με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικού ή θετικού φορτίου στην πλευρά του ηλεκτρολύτη και αντίστοιχα αντίθετου φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Αυτού του είδους η ανταλλαγή φορτίων είναι η αιτία εμφάνισης της διαφοράς δυναμικού, που θα αυξάνεται μέχρι τη στιγμή που οι ρυθμοί μεταφοράς φορτίου από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο γίνουν ίσοι. Στο σημείο αυτό, το σύστημα που αποτελείται από τις δύο φάσεις, βρίσκεται σε ισορροπία.

Για να ερμηνευτεί η ιδιαίτερη δομή της παραπάνω διεπιφάνειας, η οποία χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, αναπτύχθηκαν διάφορα πρότυπα όπως: του Helmholtz (1879), των Gouy-Chapman (1913) και του Stern (1924) (Γράφημα 2.4) [10, 11].

2.2.1. Πρότυπο Helmholtz

Σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου, έλκει ηλεκτροστατικά πάνω στην επιφάνειά του (η οποία είναι σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη), ένα μονομοριακό στρώμα ίσων, αλλά αντίθετα φορτισμένων ιόντων, το οποίο κατανέμεται ομοιόμορφα σε ένα παράλληλο, προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, επίπεδο και πολύ κοντά σε αυτήν, γνωστό ως εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται γραμμικά. Στο πρότυπο Helmholtz η διπλοστοιβάδα συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες και το φορτίο της (q) δίνεται από την εξίσωση:

$$q = \left(\frac{\kappa \epsilon_0}{d} \right) V \quad (2.11)$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επίπεδων πλακών (δηλαδή το πάχος της διπλοστοιβάδας), κ είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού ανάμεσα στις πλάκες, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού (ίση με $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$) και V η διαφορά δυναμικού ως προς τη μονάδα επιφάνειας.

Η χωρητικότητα της διεπιφάνειας, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$C_H = \frac{dq}{dV} = \frac{\kappa \epsilon_0}{d} \quad (2.12)$$

Συνεπώς σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, η χωρητικότητα της διεπιφάνειας δεν εξαρτάται από το δυναμικό στα άκρα της. Η ανάγκη για καλύτερη ερμηνεία της κατάστασης στη διεπιφάνεια και την εξάρτηση της χωρητικότητας από τη διαφορά δυναμικού οδήγησε στην ανάπτυξη άλλων προτύπων.

2.2.2. Πρότυπο Gouy – Charman

Σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz, όλες οι μεταβολές στον ηλεκτρολύτη εντοπίζονται στην περιοχή μεταξύ των πλακών που συγκροτούν τον πυκνωτή. Αυτές οι μεταβολές όμως επηρεάζουν σε ένα βαθμό και ιόντα που βρίσκονται κοντά στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Για το λόγο αυτό οι Gouy – Charman διατύπωσαν ένα βελτιωμένο πρότυπο, το πρότυπο της διάχυτης διπλοστοιβάδας, κατά το οποίο, η περίσσεια πυκνότητας φορτίου δεν παραμένει εντοπισμένη σε ένα επίπεδο, αλλά επεκτείνεται στον ηλεκτρολύτη και μειώνεται, καθώς απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο. Για την περιοχή αυτή ισχύει η εξίσωση Poisson στη μία διάσταση:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\kappa} \quad (2.13)$$

Όπου ρ η πυκνότητα φορτίου, κ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και x η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ολοκληρώνοντας και λαμβάνοντας υπόψη ότι για $x=0$, $\varphi=\varphi(0)$, όπου $\varphi(0)$ το δυναμικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καταλήγουμε σε μία εκθετική σχέση για τη μεταβολή του δυναμικού $\varphi(x)$ ως προς την απόσταση.

$$\varphi(x) = \varphi(0)e^{-k_D x} \quad (2.14)$$

Το k_D δίνεται από τη σχέση:

$$k_D = \left(\frac{2e^2 N_{AV} C^0}{\kappa \epsilon_0 kT} \right)^{0,5} I^{0,5} = BI^{0,5} \quad (2.15)$$

Όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου (ίσο με $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), N_{AV} ο αριθμός Avogadro (ίσος με $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c^0 είναι η πρότυπη γραμμομοριακή συγκέντρωση σε mol/m^3 , k είναι η σταθερά Boltzmann (ίση με $1,381 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και I η ιοντική ισχύς που υπολογίζεται από τις συγκεντρώσεις και τα σθένη όλων των ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα.

Η ιοντική ισχύς είναι μέτρο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και οφείλεται στην παρουσία κάθε ιόντος του διαλύματος:

$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.16)$$

όπου c οι συγκεντρώσεις και z τα σθένη των ιόντων.

Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας σύμφωνα με το πρότυπο των Gouy-Charman είναι:

$$C = \sqrt{\frac{2\kappa\epsilon_0 z^2 e^2 c^0}{kT}} \cos \frac{ze\varphi(0)}{kT} \quad (2.17)$$

Δηλαδή δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το δυναμικό που δημιουργείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

2.2.3. Πρότυπο Stern

Το πρότυπο των Gouy-Charman μπορεί να προβλέψει τις ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας για πολύ αραιά διαλύματα. Ο Stern διατύπωσε ένα νέο πρότυπο προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα για πυκνά διαλύματα, το οποίο είναι συνδυασμός του πρότυπου του Helmholtz και των Gouy-Charman.

Η πρώτη παραδοχή του πρότυπου του Stern είναι ότι τα κέντρα των ιόντων δεν μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε απόσταση μεγαλύτερη από μία καθορισμένη τιμή a . Η δεύτερη παραδοχή είναι ότι το συνολικό φορτίο του διαλύματος μπορεί να διαχωριστεί σε δύο συνιστώσες: (i) το φορτίο q_H που βρίσκεται ακινητοποιημένο κοντά στο ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (όπως στο πρότυπο Helmholtz) και (ii) το φορτίο q_G που βρίσκεται διάχυτο στο διάλυμα. Δηλαδή, το συνολικό φορτίο στο διάλυμα δίνεται από τη σχέση:

$$q_s = q_H + q_G \quad (2.18)$$

Η χωρητικότητα της διπλοστιβάδας σύμφωνα με το πρότυπο του Stern είναι:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.19)$$

Όπου C η συνολική χωρητικότητα της διεπιφάνειας, C_H η χωρητικότητα Helmholtz και C_G η χωρητικότητα Gouy-Charman.

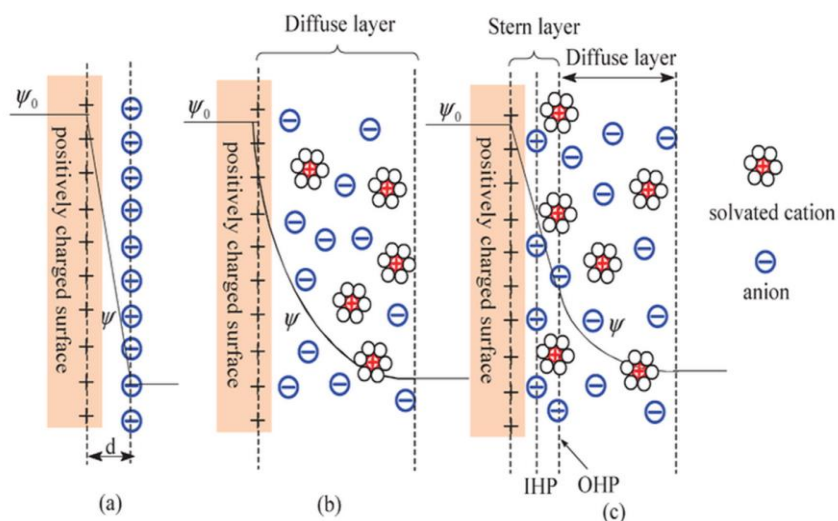
Συνεπώς η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια αποτελείται από δύο πυκνωτές σε σειρά. Έναν τύπου Helmholtz και έναν τύπου Gouy-Charman. Όταν η συγκέντρωση (c^0) είναι μεγάλη, σύμφωνα με την εξίσωση (2.17) η χωρητικότητα Gouy-Charman C_G μεγαλώνει, ενώ η χωρητικότητα Helmholtz C_H , παραμένει σταθερή (είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης). Σε αυτή την περίπτωση ισχύει:

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \quad (2.20)$$

Δηλαδή για πυκνά διαλύματα ισχύει το πρότυπο Helmholtz, ενώ αντίστοιχα για αραιά διαλύματα, όπου η C_G γίνεται μικρότερη της C_H , ισχύει το πρότυπο Gouy Charman.

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G} \quad (2.21)$$

Στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 2.4) παρουσιάζεται σχηματικά η δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και η αντίστοιχη μεταβολή δυναμικού με την απόσταση στα τρία πρότυπα: a) Helmholtz, b) Gouy-Charman, c) Stern.



Γράφημα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και αντίστοιχη μεταβολή δυναμικού με την απόσταση στα τρία πρότυπα, a) Helmholtz, b) Gouy-Charman, c) Stern

3. Φωτοκατάλυση - Φωτοηλεκτροκατάλυση

Με τον όρο «κατάλυση», εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν αυτή η ουσία ενεργοποιείται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, τότε η διεργασία λέγεται «φωτοκατάλυση».

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, στις ομογενείς και στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση ονομάζεται ομογενής, ενώ στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η διεργασία ονομάζεται ετερογενής.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι αυτή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών. Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν, ανάλογα με τον τρόπο που διεγείρεται το φωτοκαταλυτικό σύστημα. Στην περίπτωση που φωτοδιεγείρεται ο ίδιος ο φωτοκαταλύτης, τότε η φωτοκατάλυση είναι άμεση, ενώ όταν φωτοδιεγείρεται κάποιο μόριο προσροφημένο από το φωτοκαταλύτη, τότε η φωτοκατάλυση λέγεται φωτοευαισθητοποιημένη[12]. Μία χαρακτηριστική περίπτωση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, απαντάται όταν ο φωτοκαταλύτης, που συνήθως είναι κάποιος ημιαγωγός, είναι εναποθεθειμένος σε κάποιο ηλεκτρόδιο ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Η περίπτωση αυτή χαρακτηρίζεται ως **φωτοηλεκτροκατάλυση** και αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Στη συνέχεια θα αναλύσουμε τις βασικές αρχές που διέπουν την ετερογενή φωτοκατάλυση-φωτοηλεκτροκατάλυση, την ηλεκτρονική διέγερση που υφίστανται οι ημιαγωγοί, καθώς και τις ιδιότητες και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

3.1. Η Φύση της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας

Το φως είναι μία μορφή ενέργειας που οι ιδιότητές του εξηγούνται, είτε με τις θεωρίες κύματος είτε με την κβαντική θεωρία. Η θεωρία κύματος κυρίως εξηγεί τα φαινόμενα διάδοσης του φωτός, ενώ η κβαντική θεωρία ή θεωρία των φωτονίων, κυρίως εξηγεί τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη, π.χ. την εκπομπή και την απορρόφηση.

Σύμφωνα με την κυματική θεώρηση, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται από τρία θεμελιώδη μεγέθη, το μήκος κύματος (λ), την ταχύτητα του φωτός (c) με την οποία κινούνται τα σωματίδια που την αποτελούν (φωτόνια) και τη συχνότητα του φωτός (ν). Τα τρία αυτά μεγέθη συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$\lambda\nu = \frac{c}{n} \quad (3.1)$$

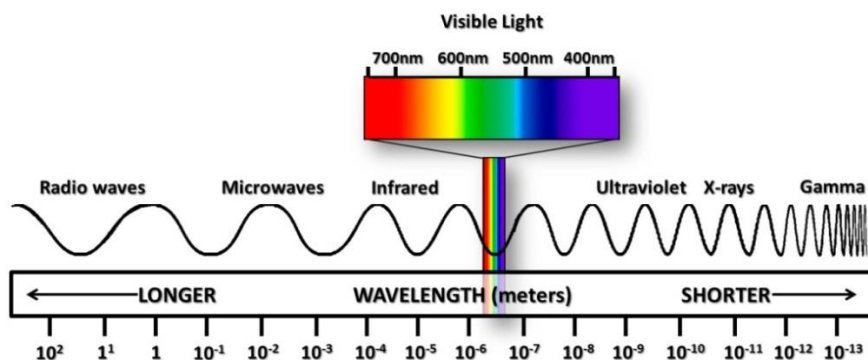
Όπου $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/sec και n είναι ο δείκτης διάθλασης, δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα σε ένα μέσο.

Στην κβαντική θεωρία η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να περιγραφεί και σαν δέσμη από φωτόνια, η ενέργεια του καθενός από αυτά είναι ανάλογη της συχνότητας της ακτινοβολίας και περιγράφεται από τη σχέση:

$$E = h\nu = \frac{hc}{n\lambda} \quad (3.2)$$

Όπου $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J*s (Σταθερά του Planck)

Στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 3.1) βλέπουμε πως κατανομονται οι περιοχές τις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με βάση το μήκος κύματος και τη συχνότητά τους.

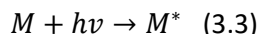


Γράφημα 3.1: Φάσμα Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας στο κενό

Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υπεριώδης και η ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη με διάφορους τρόπους και η αλληλεπίδραση έχει σαν αποτέλεσμα είτε τη μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία στην ύλη (απορρόφηση), είτε μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης να μετατρέπεται σε ακτινοβολία (εκπομπή του φωτός).

3.1.1. Απορρόφηση Ακτινοβολίας

Όταν ένα μόριο ή άτομο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή διεγείρεται με την ενέργεια ενός ή περισσότερων φωτονίων, μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη του κατάσταση (M) σε μία ηλεκτρονικά διεγερμένη ή αλλιώς σε μία ενεργειακά υψηλότερη στάθμη (M^*).



Απαραίτητη συνθήκη για αυτή τη μετάβαση είναι, η φωτονική ενέργεια $h\nu$ να είναι ίση ή μεγαλύτερη της διαφοράς ενέργειας που υπάρχει μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης. Όταν αυτή η συνθήκη ικανοποιείται, τότε η διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης ελέγχεται από τους «κανόνες επιλογής». Τα κριτήρια αυτά καθορίζουν την πιθανότητα να συμβεί μία διέγερση και βασίζονται στην πολλαπλότητα (spin), τη γεωμετρία και τη συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Τα φάσματα απορρόφησης, οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των μορίων και ως εκ τούτου δίνουν πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή αυτών, ενώ είναι δυνατόν να υπολογισθούν οι ενέργειες των ηλεκτρονίων στα διάφορα μοριακά τροχιακά. Η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων

στηρίζεται στην εφαρμογή του νόμου των Beer-Lambert (3.4), ο οποίος συνδέει την ένταση των φασματικών γραμμών με τη συγκέντρωση και το πάχος του δείγματος.

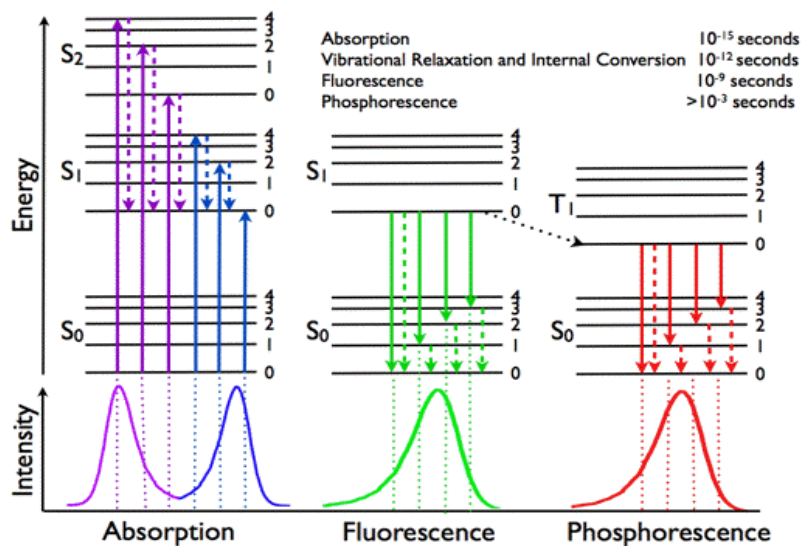
$$A = \varepsilon C d \quad (3.4)$$

Όπου A είναι η απορρόφηση ακτινοβολίας του υλικού, ε είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, d το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό και C η συγκέντρωση της ένωσης.

Σύμφωνα με τους Beer-Lambert, ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ε) καθορίζει την ικανότητα ενός φωτοβολουμένου μορίου να απορροφήσει ενέργεια. Αν δηλαδή ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι μικρός, τότε η διέγερση θα έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται «απαγορευμένη διέγερση». Στην αντίθετη περίπτωση, που ο συντελεστής μοριακής διέγερσης είναι μεγάλος, η διέγερση ονομάζεται «επιτρεπτή».

3.1.2. Εκπομπή Ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της εκπομπής ακτινοβολίας, τα σωματίδια που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, εκπέμπουν φωτόνια με χαρακτηριστικές ενέργειες, επιστρέφοντας σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις ή στη θεμελιώδη κατάσταση. Το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα (Γράφημα 3.2), που ονομάζεται διάγραμμα Jablonski, απεικονίζει τις πιθανές ενεργειακές μεταβολές που υφίσταται η κατάσταση ενός μορίου.



Γράφημα 3.2: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski

Η θεμελιώδης και οι δύο απλές διεγερμένες καταστάσεις συμβολίζονται με S_0 , S_1 , S_2 αντίστοιχα και η τριπλή διεγερμένη κατάσταση με T_1 . Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής που αναφέρθηκαν προηγουμένως, μεταβάσεις που έχουν την ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση spin) π.χ. η μετάβαση από την S_0 στην S_1 , είναι επιτρεπτές. Όσες μεταβάσεις οδηγούν σε αλλαγή πολλαπλότητας (π.χ. η μετάβαση από την S_1 στην T_1), έχουν μικρή πιθανότητα να συμβούν.

Ένα μόριο μπορεί να διεγερθεί σε κάποιο υψηλότερο δονητικό επίπεδο, είτε της S_1 είτε της S_2 ή σε οποιαδήποτε δονητικοπεριστροφική στάθμη T (μικρή πιθανότητα διέγερσης) και στη συνέχεια να αποδιεγερθεί. Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης ενός μορίου από κάποιο υψηλό δονητικό επίπεδο της S_2 περιλαμβάνει τη μετάβασή του στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_2 με μία διεργασία που ονομάζεται δονητική κατάρρευση (vibrational relaxation) και αποβάλλει ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον. Από τη στάθμη S_2 το μόριο μπορεί να μεταβεί σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_1 , διαδικασία που ονομάζεται εσωτερική μετατροπή (internal conversion) με χρόνο ζωής περίπου 10^{-12} sec, ή σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της T_1 , διαδικασία που ονομάζεται διασυστηματική μετάπτωση και έχει αρκετά μικρή πιθανότητα να συμβεί. Από τη στάθμη S_1 το μόριο μπορεί να μεταβεί στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 αποβάλλοντας ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας και η μετάβαση αυτή ονομάζεται φθορισμός.

Οι χρόνοι ζωής του φθορισμού είναι της τάξης των 10^{-9} sec γεγονός που σημαίνει ότι η εσωτερική μετατροπή ολοκληρώνεται νωρίτερα από την εκπομπή φθορισμού. Έτσι η εκπομπή του φθορισμού γίνεται από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της S_1 . Η επιστροφή στη θεμελιώδη στάθμη γίνεται σε κάποιο από τα δονητικά της επίπεδα από όπου το μόριο αποδιεγείρεται γρήγορα φτάνοντας σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Υπάρχει όμως, και η μικρή πιθανότητα να συμβεί μετάπτωση από την T_1 στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 , αποβάλλοντας ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας, διεργασία που ονομάζεται φωσφορισμός, ή να μεταβεί σε μία ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_0 με διασυστηματική διασταύρωση και στη συνέχεια να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη S_0 αποβάλλοντας θερμότητα. Ένα μόριο λοιπόν θα αποδιεγερθεί προκειμένου να επανέλθει στη θεμελιώδη κατάσταση, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας στο περιβάλλον, ανάλογα με το είδος και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την ηλεκτρονιακή δομή του φωτοβολούμενου υλικού.

Απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας μπορούν να γίνουν όχι μόνο από μεμονωμένα μόρια, αλλά και από ημιαγωγούς, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των οποίων περιγράφονται παρακάτω.

3.2. Ιδιότητες Ημιαγωγών

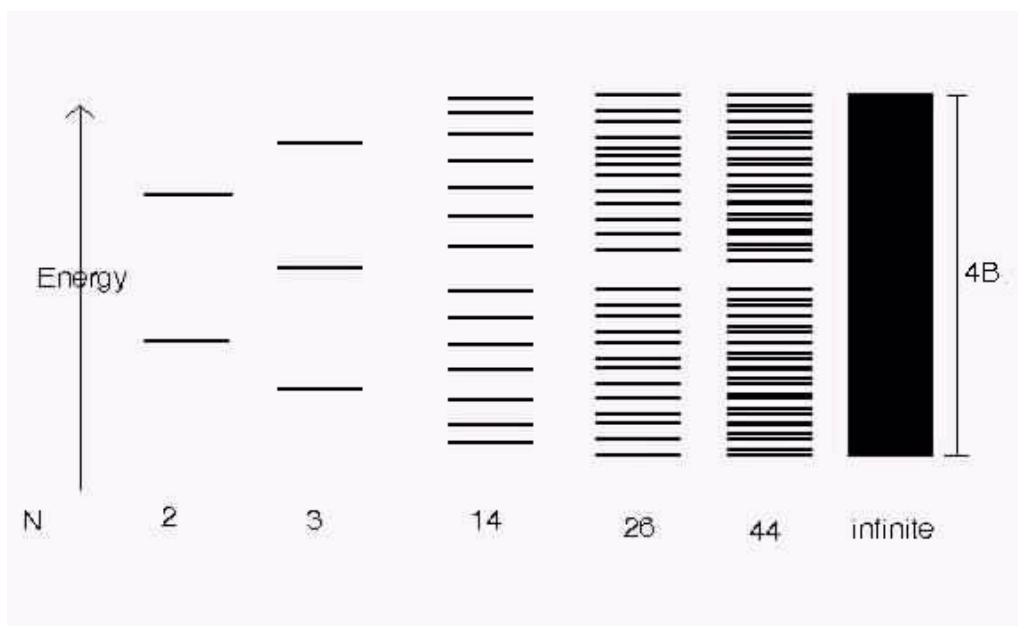
Ημιαγωγός, ορίζεται ως το στερεό που οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης του 10^{-4} - 10^{-7} Ωm ή εναλλακτικά ως στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV. Για την απόλυτη κατανόηση των ημιαγωγών αναλύονται παρακάτω οι βασικές αρχές και οι ιδιότητές τους.

3.2.1. Θεμελιώδεις Αρχές

Τα στερεά μπορούν να διακριθούν σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές με τη βοήθεια της θεωρίας των ενεργειακών ζωνών. Όπως είναι γνωστό, ένα άτομο αποτελείται από έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά. Όταν δύο άτομα συνέρχονται, σχηματίζεται ένα σύστημα με τη μορφή μορίου που αποτελείται από δύο πυρήνες και τροχιακά που ανήκουν σε δύο κέντρα. Στην περίπτωση που τρία

άτομα ενώνονται για το σχηματισμό ενός μορίου, με την ίδια λογική, θα σχηματιστούν τρία κέντρα με αντίστοιχα τροχιακά και ούτω καθεξής.

Γενικότερα η θεωρία των ενεργειακών ζωνών αναφέρει ότι όταν σε ένα μόριο, πολλά άτομα συνέρχονται για το σχηματισμό του, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ενεργειακή ζώνη, δηλαδή σε ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων, που θα περιλαμβάνει N ενεργειακές στάθμες, όπου N είναι τα άτομα που αποτελούν τον κρύσταλλο. Κάθε ενεργειακή στάθμη, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, μπορεί να περιέχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια τα οποία θα πρέπει να έχουν αντίθετα spin. Στο Γράφημα 3.3 παρουσιάζεται η αύξηση των ενεργειακών σταθμών, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων που ενώνονται για τη δημιουργία ενός στερεού και κατ' επέκταση ο σχηματισμός μιας ενιαίας ζώνης ενέργειας. Η κάθε ενεργειακή ζώνη διακρίνεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο εντός των οποίων γίνεται μετάπτωση ηλεκτρονίων με σχεδόν μηδενική ενέργεια.

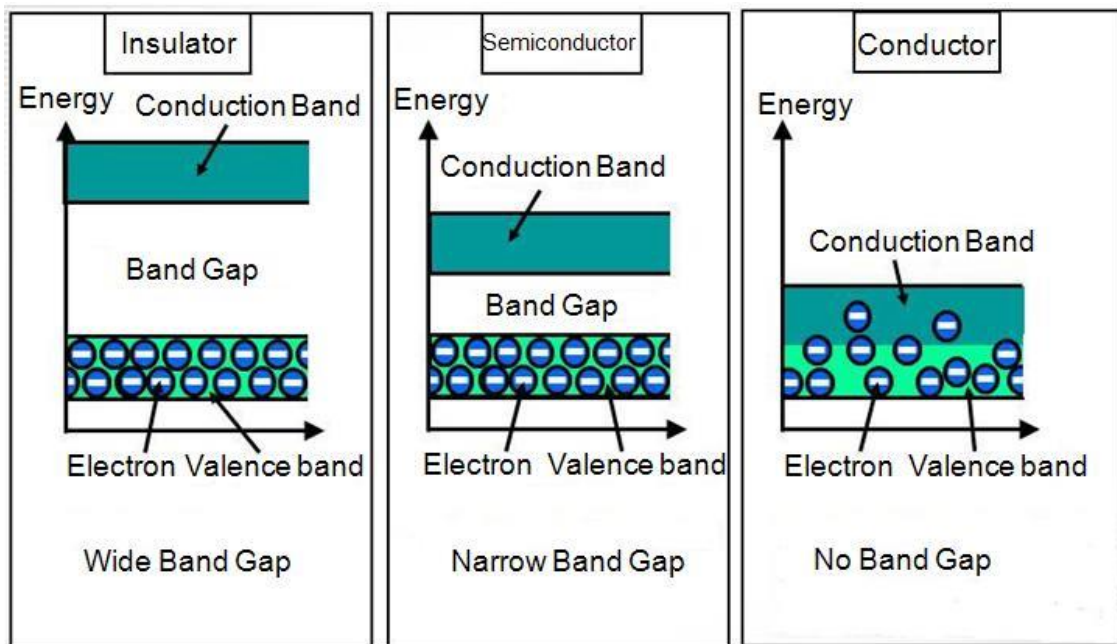


Γράφημα 3.3: Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών με ένωση των ενεργειακών σταθμών

Στις διεργασίες της φωτοκατάλυσης-φωτοηλεκτροκατάλυσης το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερα κατειλημμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band), ενώ η χαμηλότερα κενή ενεργειακή ζώνη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band). Η διαφορά

ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (Band gap, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού.

Στην περίπτωση που οι ενεργειακές ζώνες αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή, δεν υπάρχει μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα, τότε είναι εύκολη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και το στερεό ονομάζεται **αγωγός**. Στους **μονωτές** είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας των υψηλών τιμών του ενεργειακού χάσματος ($E_g > 4\text{eV}$). Στους **ημιαγωγούς**, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο ($E_g < 4\text{eV}$), όταν τα ηλεκτρόνια σθένους διεγερθούν, είτε θερμικά είτε φωτονικά, μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις, τις καλούμενες οπές (h^+). Στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 3.4) παρουσιάζονται σχηματικά οι ενεργειακές ζώνες, καθώς και τα ενεργειακά χάσματα σε ένα μονωτή, έναν ημιαγωγό και έναν αγωγό.



Γράφημα 3.4: Ενεργειακές ζώνες και χάσμα μονωτή, ημιαγωγού και αγωγού

Οι ημιαγωγοί στους οποίους η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, ονομάζονται **ενδογενείς ημιαγωγοί** και οι πιο συνηθισμένοι είναι οι στοιχειακοί Si, Ge και οι σύνθετοι InAs, SiC, GaAs, GaN. Όταν η θερμοκρασία του ημιαγωγού είναι κοντά στο απόλυτο μηδέν, τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται στη

ζώνη σθένους και το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί τότε ορισμένα ηλεκτρόνια μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα μεταβαίνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό να γίνει αγώγιμο. Όταν τα ηλεκτρόνια μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οι κενές θέσεις που αφήνουν στη ζώνη σθένους μπορούν να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και έτσι να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Οι οπές ανταποκρίνονται σε εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Έτσι στους ημιαγωγούς θεωρούμε ότι έχουμε δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας: τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές.

Μία άλλη κατηγορία ημιαγωγών είναι οι **εξωγενείς ημιαγωγοί**, όπως είναι NiO, TiO₂, ZnO οι οποίοι δεν έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών, είτε εξαιτίας κάποιας πρόσμιξης, είτε εξαιτίας της έλλειψης στοιχειομετρικής αναλογίας και ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου χωρίζονται σε ***n* και *p* τύπου ημιαγωγούς**. Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, τότε φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και το ρεύμα οφείλεται σε αυτά. Σε αυτή την περίπτωση οι ημιαγωγοί ονομάζονται *n* τύπου. Αν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές, τότε οι ημιαγωγοί είναι *p* τύπου.

Όταν τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό αρνητικούς φορείς φορτίου, δηλαδή ηλεκτρόνια, τότε ονομάζονται δότες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη στάθμη δότη στη ζώνη αγωγιμότητας, γίνεται ευκολότερα με θερμική ή φωτονική διέγερση (μικρή ενέργεια, E_d) και ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (φορείς πλειονότητας) είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον αριθμό των οπών (φορείς μειονότητας) στη ζώνη σθένους.

Αντίστοιχα, όταν τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό θετικούς φορείς φορτίου, δηλαδή οπές, τότε ονομάζονται δέκτες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους η οποία επιτρέπει την ευκολότερη μετάβαση των ηλεκτρονίων (μικρή ενέργεια, E_a) από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των παραγόμενων οπών (φορείς πλειονότητας).

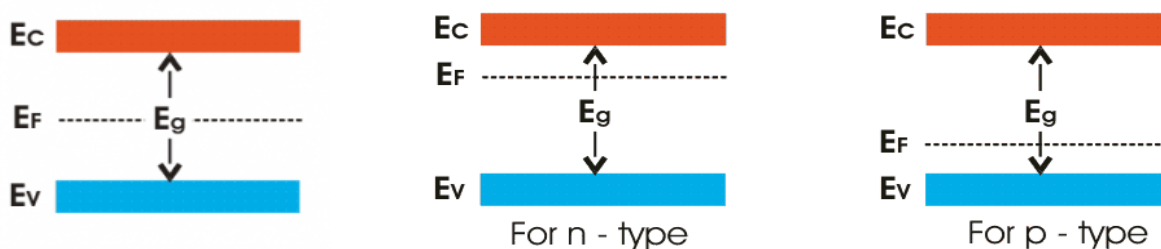
Η συμπεριφορά των ημιαγωγών και η διάκρισή τους σε ενδογενείς και εξωγενείς, *n* και *p* τύπου, μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση της **ενέργειας επιπέδου Fermi (E_F)**. Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή οπές μιας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, σε ένα *n* τύπου ημιαγωγό το επίπεδο Fermi μετακινείται προς τα πάνω, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ σε

ένα p τύπου ημιαγωγό μετακινείται προς τα κάτω κοντά στη ζώνη σθένους. Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις (ενδογενή ημιαγωγό), το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση των δύο ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας. Η πιθανότητα οι ενεργειακές στάθμες με ενέργεια E (eV), να καταληφθούν από ένα ηλεκτρόνιο κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \quad (3.5)$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann σε eV/K, T είναι η θερμοκρασία σε K και E_F το επίπεδο Fermi σε eV.

Μία ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται στο επίπεδο Fermi έχει 50% πιθανότητα να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο, ή πιο απλά το επίπεδο Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους. Οι ενεργειακές στάθμες στο επίπεδο Fermi και η διάκριση των ημιαγωγών παρουσιάζονται σχηματικά, παρακάτω (Γράφημα 3.5).



Γράφημα 3.5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi σε ενδογενή ημιαγωγό, εξωγενή n τύπου ημιαγωγό και εξωγενή p τύπου ημιαγωγό

3.2.2. Φωτοδιέγερση Ημιαγωγών

Ένας ημιαγωγός μπορεί να διεγερθεί, είτε θερμικά είτε φωτονικά. Η θερμική διέγερση ωστόσο απαιτεί ημιαγωγό με μικρό ενεργειακό χάσμα, για να γίνει εφικτή η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλιώς υπάρχει επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών με αποτέλεσμα την αποδιέγερση του ημιαγωγού. Στην περίπτωση της φωτοδιέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο με

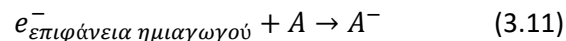
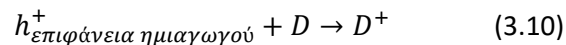
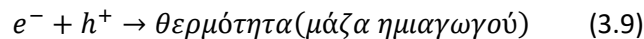
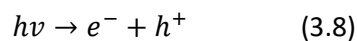
την απορρόφηση φωτονίου, κατάλληλης ενέργειας μπορεί να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι να αυξηθεί ο αριθμός των ελεύθερων φορέων φορτίου και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Απαραίτητη προϋπόθεση για την επίτευξη της φωτοδιέγερσης είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να υπερβαίνει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

$$E_g \leq h\nu \quad (3.6)$$

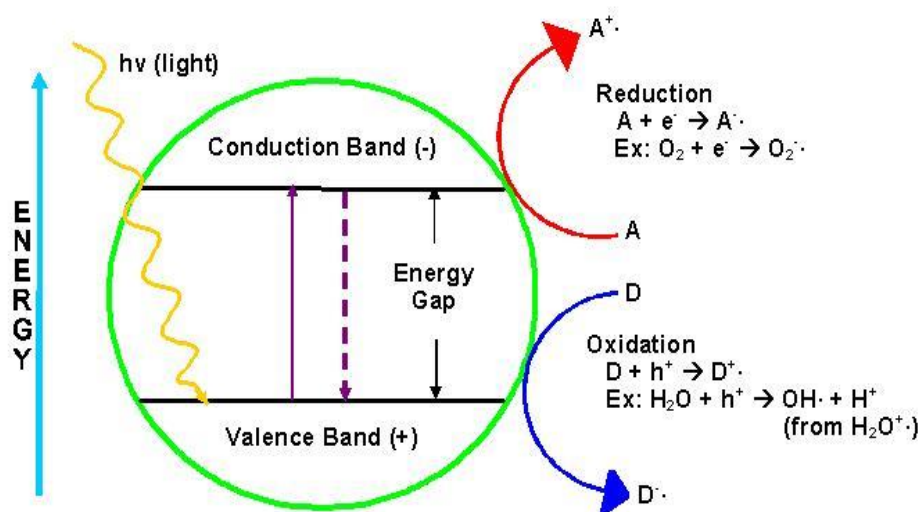
Οι ημιαγωγοί απορροφούν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από μία οριακή τιμή («κατώφλι») και η σχέση που συνδέει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το απαιτούμενο μήκος κύματος των φωτονίων είναι:

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{hc}{E_g(\text{eV})} \quad (3.7)$$

Με την απορρόφηση ενός φωτονίου από τον ημιαγωγό, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στην επιφάνεια, ενώ στη μάζα του ημιαγωγού κάποια ζεύγη μπορούν να επανασυνδεθούν εκλύοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στη μάζα του ημιαγωγού. Όσα ζεύγη δεν υφίστανται επανασύνδεση θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D), προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A), προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$). Οι αντιδράσεις που είναι δυνατόν να συμβούν μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό είναι οι παρακάτω:



ενώ επιπλέον παρουσιάζονται και στο Γράφημα 3.6.



Γράφημα 3.6: Φωτοδιέγερση ημιαγωγού και αντιδράσεις

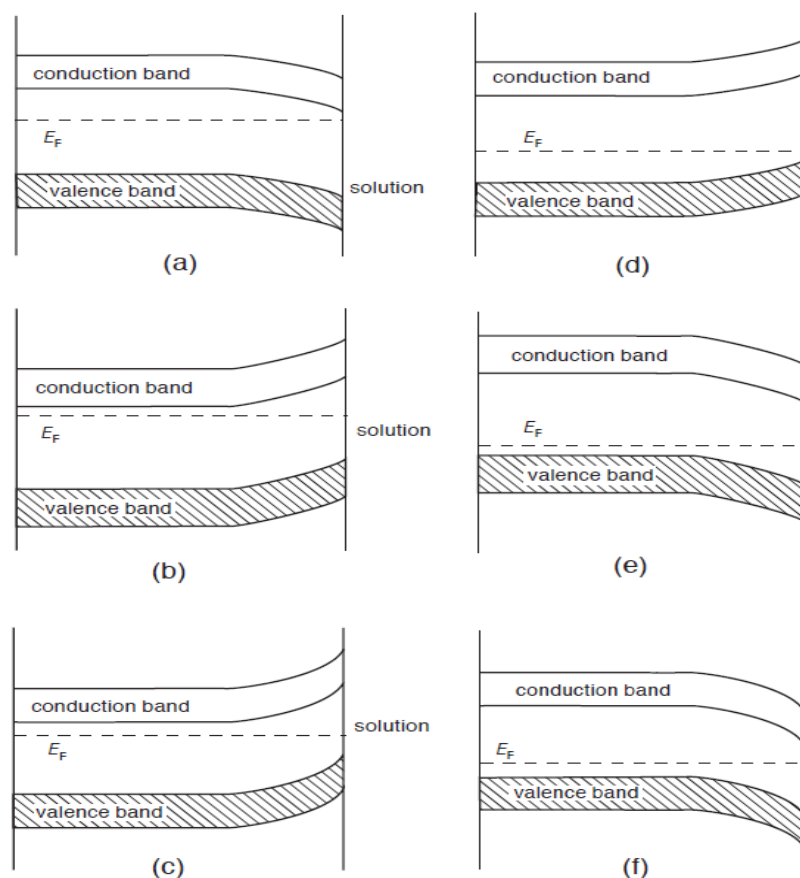
Η αποδοτικότητα του ημιαγωγού ελαττώνεται εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών και για το λόγο αυτό επιδιώκεται η παρουσία υλικών που μπορούν να δεσμεύσουν τα ηλεκτρόνια ή τις οπές και να εμποδίσουν την επανασύνδεσή τους.

3.2.3. Επαφή Ημιαγωγών με Ηλεκτρολύτη

Όταν ένας ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, έχουμε μεταφορά φορτίων στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων, μέχρι τα επίπεδα Fermi των δύο φάσεων να έρθουν σε ισορροπία [13, 14]. Στους ηλεκτρολύτες το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Οι δύο φάσεις ανταλλάσσουν φορτία τα οποία κινούνται εκτός από την επιφάνεια και μέσα στη μάζα του ημιαγωγού σε μια μεγάλη απόσταση, η οποία ονομάζεται στοιβάδα φορτίου. Με την ανακατανομή των φορτίων ανάμεσα στις δύο φάσεις δημιουργείται στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το διάλυμα μια διπλοστοιβάδα.

Σε έναν ημιαγωγό n τύπου που έρχεται σε επαφή με ηλεκτρολύτη, η επιφάνεια του φορτίζεται αρνητικά και για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του συστήματος, δημιουργείται στην περιοχή του ημιαγωγού μια θετική στοιβάδα φορτίου, η οποία προκαλεί την κλίση των ζωνών προς τα πάνω.

Απουσία στοιβάδας φορτίου, όταν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ίσο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, δηλαδή το φορτίο είναι ομοιόμορφα κατανομημένο, δημιουργείται ένα **δυναμικό οριζόντιας ζώνης** (flat band potential, $E_F = E_{Redox}$). Όταν όμως είναι χαμηλότερο σε σχέση με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη, τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από το διάλυμα στον ημιαγωγό και υπάρχει η δημιουργία μίας στοιβάδας που ονομάζεται **στοιβάδα συσσώρευσης** (accumulation layer, $E_F < E_{Redox}$). Τέλος όταν είναι υψηλότερο από το ηλεκτροχημικό δυναμικό, τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον ημιαγωγό προς το διάλυμα και η στοιβάδα που δημιουργείται, αφού έχουν απομακρυνθεί τα αρνητικά φορτία, ονομάζεται **στοιβάδα εκκένωσης** (*depletion layer*, $E_F > E_{Redox}$). Στη περίπτωση που η εκκένωση των φορτίων εκτείνεται σε μεγαλύτερη απόσταση μέσα στη μάζα του ημιαγωγού, τότε το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από ότι στη ζώνη αγωγιμότητας και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν p-τύπου στην επιφάνεια και σαν n-τύπου στην υπόλοιπη μάζα του. Η στοιβάδα φορτίου που δημιουργείται, ονομάζεται **στοιβάδα αναστροφής** (*inversion layer*, $E_F \gg E_{Redox}$). Αντίστοιχες καταστάσεις ισορροπίας, παρατηρούνται κατά την επαφή ενός ημιαγωγού p-τύπου με ηλεκτρολύτη, μόνο που σε αυτή την περίπτωση τα κινούμενα φορτία είναι οι οπές [15-17]. Οι κλίσεις των ζωνών που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται ποιοτικά στο Γράφημα 3.7.



Γράφημα 3.7: Κλίση των ζωνών στην διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη. (a-c) n-τύπου ημιαγωγός: a) στοιβάδα συσσώρευσης, b) στοιβάδα εκκένωσης και c) στοιβάδα αναστροφής, (d-f) p-τύπου ημιαγωγός: d) στοιβάδα συσσώρευσης, e) στοιβάδα εκκένωσης και f) στοιβάδα αναστροφής

Όταν ένας ημιαγωγός διεγερθεί με κατάλληλης ενέργειας ακτινοβολία, τότε ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας μία κενή θέση, την οπή. Για να είναι δυνατή η χρήση των φωτοδημιουργούμενων φορέων φορτίου για την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, θα πρέπει να εμποδιστεί η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Οι «κεκλιμένες» ζώνες που δημιουργούνται με την επαφή των δύο φάσεων, δρουν σαν «φράγματα» επανασύνδεσης και αν η κλίση ζώνης είναι μεγάλη, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας διαχέονται γρήγορα μακριά από τη διεπιφάνεια, πριν επανασυνδεθούν με τις οπές. Αν δεν υπάρχει κλίση ζώνης, τότε τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια θα επανασυνδεθούν με τις οπές στη διεπιφάνεια, παράγοντας θερμότητα χωρίς να συντελούν σε οποιοδήποτε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

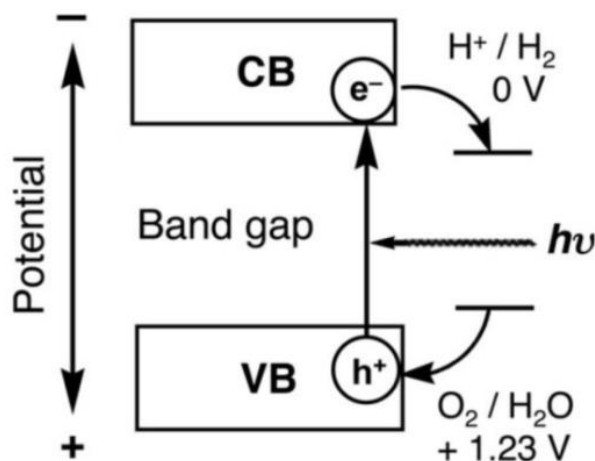
Σημαντικός παράγοντας για την εκτέλεση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις φωτοκαταλυτικές και φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες, είναι η επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού για χρήση του ως φωτοκαταλύτη [18, 19].

3.2.4. Κριτήρια Αποδοτικών Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοί και αποδοτικοί φωτοκαταλύτες, εάν πληρούν κάποιες προϋποθέσεις. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων σε προσροφημένα είδη πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθορίζεται από τις θέσεις των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων μορίων [20].

Τα κριτήρια για να είναι ένας ημιαγωγός αποτελεσματικός ως προς τη συμμετοχή του σε φωτοκαταλυτικές και φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες είναι:

- **Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών**, πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να διευκολύνουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ του ημιαγωγού και των οξειδοαναγωγικών ζευγών. Συγκεκριμένα θα πρέπει το σχετικό δυναμικό του δέκτη ηλεκτρονίων να βρίσκεται θερμοδυναμικά κάτω από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ το σχετικό δυναμικό του δότη να βρίσκεται πάνω από το δυναμικό της ζώνης σθένους όπως φαίνεται σχηματικά στο Γράφημα 3.8 για την περίπτωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης διάσπασης του νερού.



Γράφημα 3.8: Ενεργειακό διάγραμμα ενός αποδοτικού ημιαγωγού που μπορεί να καταλύσει τη διάσπαση του νερού

- **Το ενεργειακό χάσμα**, θα πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιοχή ενέργειας που απαιτείται για την κατάλληλη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή να είναι ίσο ή μικρότερο από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- **Σταθερότητα και ανθεκτικότητα**, κατά τη φωτοδιέγερση. Θα πρέπει να έχει την ικανότητα να παγιδεύει γρήγορα τους φορείς φορτίου (φωτοπαραγόμενες οπές της ζώνης σθένους) που φτάνουν στη διεπιφάνεια και μπορούν να οξειδώσουν τον ημιαγωγό.
- **Υψηλή κβαντική απόδοση**. Η αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών εκφράζεται με τη μορφή της κβαντικής απόδοσης (quantum yield) του συστήματος, η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων που παράγονται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου. Συνήθως, γίνεται η παραδοχή ότι το φως απορροφάται εξ' ολοκλήρου από τον ημιαγωγό και η ικανότητα εκφράζεται ως φαινομενική (apparent) κβαντική απόδοση, γιατί η μέτρηση των απορροφούμενων φωτονίων είναι δύσκολη διαδικασία, λόγω του σκεδασμού του φωτός στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η κβαντική απόδοση για ένα ιδανικό σύστημα, δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (3.12)$$

Όπου k_{CT} είναι ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου και k_R ο ρυθμός επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής.

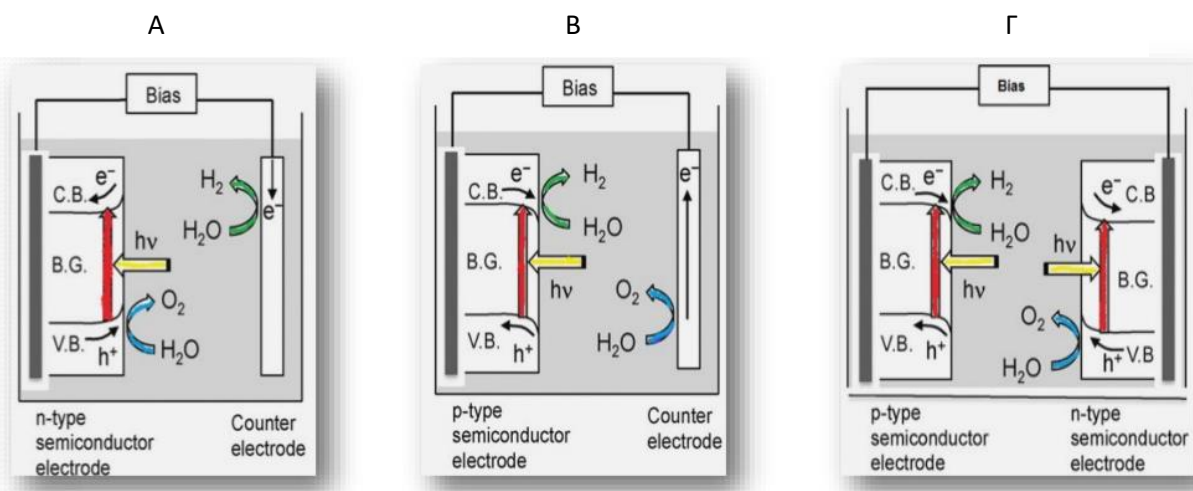
Αν στο σύστημα δεν λάμβανε χώρα η επανασύνδεση του ζεύγους, η κβαντική απόδοση θα λάμβανε την ιδανική τιμή 1, δηλαδή η φωτοκαταλυτική αντίδραση θα ήταν 100% αποδοτική. Στην περίπτωση που η κβαντική απόδοση παίρνει τιμές που τείνουν στο μηδέν, τότε ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές δεν είναι επιτυχής και ο ημιαγωγός εκλύει στο περιβάλλον την ενέργεια που λαμβάνει με τη μορφή θερμότητας. Η κβαντική απόδοση αποτελεί ένα μέτρο σύγκρισης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας διάφορων ημιαγωγών, καθώς και της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε έναν ημιαγωγό.

3.3. Φωτοηλεκτροκαταλυτικά Συστήματα Παραγωγής Υδρογόνου

Μια απλή φωτοηλεκτροκαταλυτική κυψελίδα παραγωγής υδρογόνου αποτελείται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια, ένα της ανόδου όπου γίνεται η παραγωγή οξυγόνου και ένα της καθόδου όπου παράγεται το υδρογόνο. Το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια μπορούν να είναι ημιαγωγίμα, ώστε να διεγείρονται με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και να πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

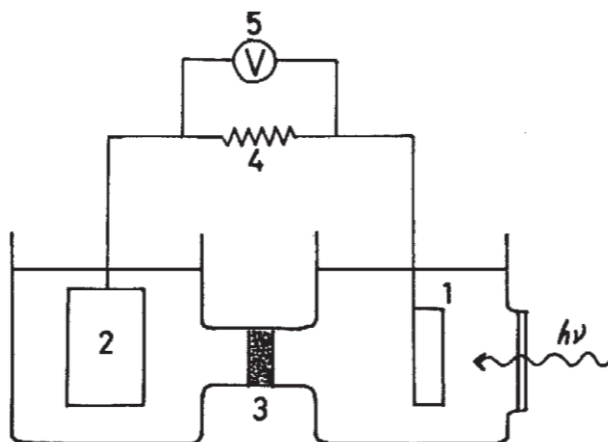
Συνήθως ένας ημιαγωγός n-τύπου χρησιμοποιείται ως άνοδος (έλκει e^- από το διάλυμα, άρα οξειδώνει) λόγω του ότι όταν έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη οι ενεργειακές ζώνες του θα καμφθούν προς τα πάνω. Έτσι, όταν φωτοδιεγείρεται στέλνει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος στο δεύτερο ηλεκτρόδιο, όπου θα λαμβάνει χώρα η αναγωγή, δηλαδή η παραγωγή υδρογόνου. Αντιθέτως, αν χρησιμοποιηθεί ένα p-τύπου ηλεκτρόδιο, η παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται ευκολότερα στην επιφάνεια του.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ημιαγωγίμα υλικά και για τα δύο ηλεκτρόδια για να είναι αποδοτικό το κελί θα πρέπει το ένα ηλεκτρόδιο να είναι p-τύπου, ενώ το άλλο n-τύπου, ώστε στο πρώτο να γίνεται η αναγωγή, ενώ στο δεύτερο η οξείδωση (Γράφημα 3.9).



Γράφημα 3.9: Πιθανές περιπτώσεις χρήσης ενός ημιαγωγού n-τύπου ως άνοδος (A), ενός ημιαγωγού p-τύπου ως κάθοδος (B) και των δύο μαζί για τις αντίστοιχες λειτουργίες (Γ), σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί διάσπασης νερού

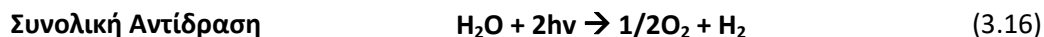
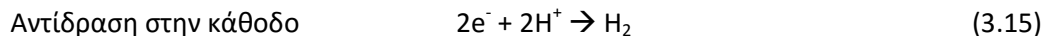
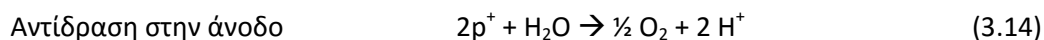
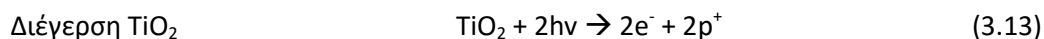
Οι πρώτοι που ανέφεραν τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν οι Fujishima και Honda το 1972 [21] και έκτοτε ένας μεγάλος όγκος δημοσιευμάτων έχει ασχοληθεί με το ζήτημα αυτό και συνεχίζει να ασχολείται με αμείωτο ενδιαφέρον [22]. Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα των Fujishima και Honda (Γράφημα 3.10) αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια. Από ένα ηλεκτρόδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που είναι η άνοδος και ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt), που είναι κάθοδος.



Γράφημα 3.10: Ηλεκτροχημικό κελί παραγωγής H_2 των Fujishima και Honda (1972).

Τα δύο ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό κύκλωμα. Όταν το TiO_2 διεγείρεται από υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια), των οποίων η διέλευση γίνεται μέσω του ηλεκτρολύτη, και παράγουν μοριακό H_2 .

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:



4. Κατανομή Φορτίου σε Νανοδομές

Σύμφωνα με την Ηλεκτροστατική θεωρία [23], τα φορτία έχουν την ιδιότητα να συγκεντρώνονται στα πιο αιχμηρά σημεία μιας επιφάνειας. Αυτό είναι σύνηθες φαινόμενο και παρατηρείται για παράδειγμα κατά την πτώση κεραυνών, οι οποίοι έχουν τη τάση να προσελκύονται από αντικείμενα που προεξέχουν από την επιφάνεια της γης (αρχή λειτουργίας του αλεξικέραυνου).

Όταν ένα απομονωμένο αγωγίμο υλικό φορτιστεί και εφόσον επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία, το φορτίο του κατανέμεται σε όλη την εξωτερική επιφάνεια του και αν πρόκειται για σώμα συμμετρικού σχήματος, τότε παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου. Συνεπώς, παρόλο που ο αγωγός είναι τρισδιάστατο υλικό, όταν είναι φορτισμένος και σε κατάσταση ισορροπίας, συμπεριφέρεται σαν να υπάρχει μόνο επιφανειακή κατανομή φορτίου.

Θεωρώντας τον αγωγό ως μια σφαίρα με φορτίο Q και χρησιμοποιώντας το νόμο του Gauss αποδεικνύεται ότι το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του είναι μηδενικό ($E=0$), ενώ εκτός της επιφάνειας του είναι διάφορο του μηδέν και κάθετο σ' αυτήν. Συνέπεια αυτού είναι το δυναμικό (V) σε κάθε σημείο του εσωτερικού του φορτισμένου αγωγού να είναι σταθερό, και να έχει την ίδια τιμή με αυτή της επιφάνειας του (ισοδυναμική επιφάνεια):

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{R} \quad (4.1)$$

Όπου R η ακτίνα του σφαιρικού αγωγού και ϵ_0 η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ίση με $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$.

Επίσης η πυκνότητα του φορτίου στη σφαίρα συμβολίζεται με σ , μετράται σε Coulombs/m² και δίνεται από τη σχέση:

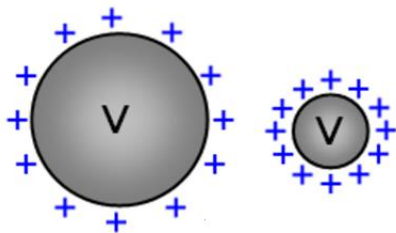
$$\sigma = \frac{Q}{4\pi R^2} \quad (4.2)$$

Από τις σχέσεις (4.1) και (4.2) προκύπτει ότι:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma 4\pi R^2}{R} = \frac{1}{\epsilon_0} \sigma R \Leftrightarrow \sigma = \frac{V\epsilon_0}{R} \quad (4.3)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι η πυκνότητα του φορτίου σε ένα σημείο είναι αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας R . Συνεπώς η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι μεγαλύτερη στις περιοχές που η επιφάνεια έχει μικρή και κυρτή ακτίνα καμπυλότητας (ακίδες), ενώ επιπλέον το ηλεκτρικό πεδίο είναι ισχυρότερο κοντά στα συγκεκριμένα σημεία.

Πρακτικά, σε δύο φορτισμένες σφαίρες που έχουν το ίδιο δυναμικό, αλλά διαφορετικές ακτίνες, η πυκνότητα του φορτίου τους θα είναι διαφορετική όπως φαίνεται και στο Γράφημα 4.1.



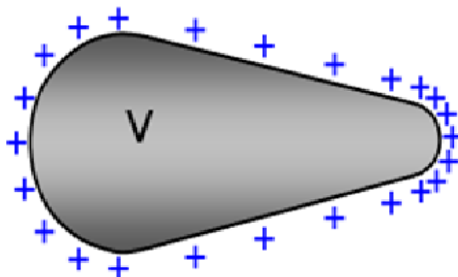
Γράφημα 4.1: Πυκνότητα φορτίου σε σφαίρες διαφορετικής ακτίνας με το ίδιο δυναμικό

Αν οι δύο σφαίρες ενωθούν μεταξύ τους με ένα σύρμα δεν θα υπάρξει μεταφορά φορτίου, γιατί έχουν το ίδιο δυναμικό. Επομένως μέσω της (4.3) προκύπτει ότι:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{R_2}{R_1} \quad (4.4)$$

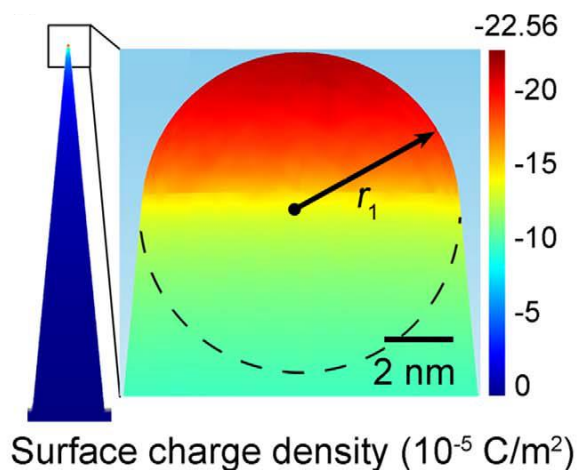
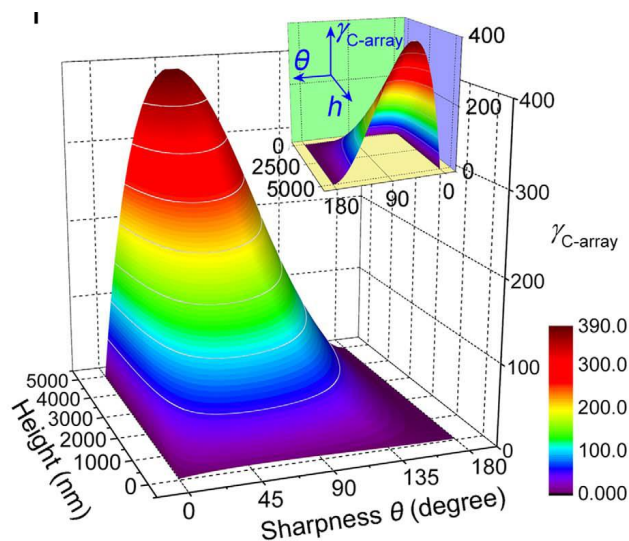
δηλαδή μικρότερο R μεγαλύτερο σ .

Επομένως, αν αντί για το σύρμα οι σφαίρες ενωθούν από το ίδιο το υλικό τους με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματιστεί ένας κώνος (Γράφημα 4.2), παρατηρούμε ότι η πυκνότητα του φορτίου θα αυξάνεται στην κορυφή του κώνου.



Γράφημα 4.2: Αύξηση της πυκνότητας του φορτίου στην κορυφή μιας κωνικής επιφάνειας

Πειραματικά έχουν γίνει αρκετές μελέτες με βάση την παραπάνω θεωρία και τα τελευταία χρόνια με τη ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχουν κατασκευαστεί πολλές επιφάνειες που εμφανίζουν νανοδομές κωνικής μορφής, πυραμιδικής ή δομές ακίδων. Σε αυτές πραγματοποιούνται υπολογιστικές μελέτες, όπου υπολογίζεται η πυκνότητα φορτίου ανάλογα με το ύψος των δομών, καθώς και με την οξύτητά τους και κάποια χαρακτηριστικά γραφήματα παρατηρούνται παρακάτω [24, 25].



Γράφημα 4.3: Γραφήματα υπολογισμού πυκνότητας φορτίου ανάλογα με το ύψος και την οξύτητα κωνικών νανοδομών για επιφάνειες ZnO νανοκώνων [24]

ΜΕΡΟΣ Β

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η χρήση της φωτοηλεκτροκατάλυσης, όπως περιγράφεται στο πρώτο μέρος της διατριβής είναι μια αποδοτική και «καθαρή» ως προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, όπου κύρια πηγή ενέργειας είναι το ηλιακό φως.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της συγκεκριμένης διαδικασίας, είναι η επιλογή του κατάλληλου υλικού για την κατασκευή των ηλεκτροδίων που απαρτίζουν το φωτοηλεκτροχημικό κελί. Επιπλέον, ο συνδυασμός αυτών, καθορίζει και την ευελιξία του κελιού στη δημιουργία διαφόρων εφαρμογών διάσπασης του νερού.

Στην παρούσα εργασία, γίνεται μελέτη της κατασκευής ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού για την παραγωγή υδρογόνου, με τη χρήση ημιαγωγικών ηλεκτροδίων τα οποία μπορούν να είναι είτε επίπεδα, είτε να έχουν αναπτυχθεί σ' αυτά νανοδομές. Η επιλογή κατάλληλης μορφής νανοδομών επιδρά επιπρόσθετα στην απόδοση του κελιού μιας και επηρεάζει τη πυκνότητα του φορτίου στην επιφάνεια του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου.

Στόχος είναι να συνδυαστούν κατάλληλα οι ιδιότητες των επιλεγμένων ημιαγωγών και της Ηλεκτροστατικής θεωρίας για την κατανομή του φορτίου, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση του νερού με όσο το δυνατόν λιγότερο δαπανούμενη ενέργεια. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της αύξησης της πυκνότητας του φορτίου, σε μια διεπιφάνεια νανοδομημένου ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, στη μείωση του απαιτούμενου δυναμικού, ώστε να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο στον ηλεκτρολύτη και να παραχθεί υδρογόνο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Υλικά και Μέθοδοι

5.1. Κατασκευή Φωτοηλεκτροκαταλυτικού Κελιού

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει την κατασκευή ενός ειδικού ηλεκτροχημικού κελιού συστήματος τριών ηλεκτροδίων (Εικόνα 5.1), το οποίο αποτελείται από ένα αναφορικό ηλεκτρόδιο, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, καθώς και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό κελί κατασκευάστηκε εξ' ολοκλήρου από Teflon και η εκτεθειμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι $0,047\text{cm}^2$.



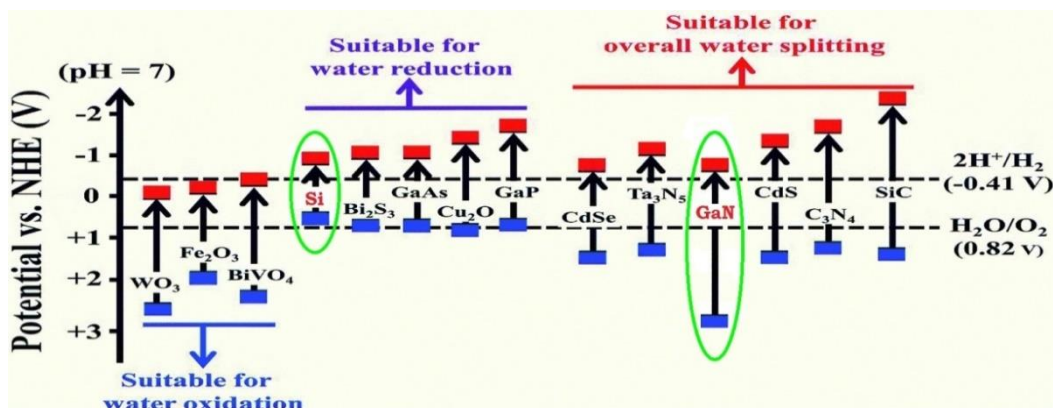
Εικόνα 5.1: Το ηλεκτροχημικό κελί που κατασκευάστηκε

Η αποδοτικότητα ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού σχετίζεται άμεσα με την επιλογή των κατάλληλων υλικών που το απαρτίζουν.

5.1.1. Ηλεκτρόδια Εργασίας

Τα ημιαγωγιμα ηλεκτρόδια επιλέχθηκαν σύμφωνα με τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.2.4. για τους αποδοτικούς ημιαγωγούς. Σημαντικό ρόλο σ' αυτή την επιλογή έχει και η δυνατότητα ανάπτυξης νανοδομών στην επιφάνεια τους με κατάλληλα χαρακτηριστικά, ώστε να εμφανίζουν αυξημένη πυκνότητα φορτίου στη διεπιφάνεια τους με τον ηλεκτρολύτη.

Στο Γράφημα 5.2 παρουσιάζονται οι θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους V_B (μπλέ) και αγωγιμότητας C_B (κόκκινο) διάφορων ημιαγωγών σε σχέση με το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, Normal Hydrogen Electrode (NHE), που προέρχονται από τα δυναμικά οριζόντιας ζώνης σε επαφή με υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών σε pH=7.



Γράφημα 5.2: Ενεργειακά χάσματα και δυναμικά οξειδοαναγωγής του νερού σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (NHE) για διάφορους ημιαγωγούς

Οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού επηρεάζονται από το pH του ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε επαφή. Για κάθε μονάδα αύξησης του pH, ισχύει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό μεταβάλλεται κατά -59 mV όπως και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων ειδών σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$E = E^0 - 0.05916 \times pH \quad (5.1)$$

Στο ίδιο γράφημα με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου από την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, ενώ γίνεται διαχωρισμός των ημιαγωγών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μόνο για οξείδωση του νερού, είτε μόνο για αναγωγή του, ή και για τις δυο διαδικασίες.

Τα ημιαγωγά υλικά που επιλέχθηκαν προς μελέτη ως ηλεκτρόδια εργασίας είναι το Πυρίτιο (Si) και το Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN).

Το Si ανήκει στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα και επιλέγεται γιατί αποτελεί τον πλέον διαδεδομένο και ευρύτατα χρησιμοποιημένο ημιαγωγό λόγω της αφθονίας του στη φύση (8^ο κατά μάζα σε αφθονία στο σύμπαν). Όπως φαίνεται και από το γράφημα, είναι ημιαγωγός κατάλληλος μόνο για την αναγωγή του νερού δηλαδή για την παραγωγή υδρογόνου και λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος ($E_g=1,1\text{eV}$) διεγείρεται από υπέρυθρη ακτινοβολία με μήκος κύματος ίσο με 1127nm (συνεπώς αρκετά χαμηλής ενέργειας) [26, 27]. Είναι κατά βάση ενδογενής ημιαγωγός, αλλά μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε εξωγενή με προσμίξεις.

Το GaN είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός, όπου ο αριθμός ηλεκτρονίων σθένους στο δικτυωτό πλέγμα του είναι τέσσερα. Ανήκει στην ομάδα των III - Νιτριδίων, δηλαδή των ημιαγωγών που προέρχονται από τη στοιχειώδη ανάμιξη στοιχείων της ομάδας III, όπως είναι το Γαλλίο (Ga) με το Άζωτο (N) [28]. Σύμφωνα με τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών του είναι ικανό να πραγματοποιήσει τη συνολική διάσπαση του νερού, δηλαδή τόσο τη διαδικασία οξείδωσης όσο και της αναγωγής [29-34]. Σημαντικά πλεονεκτήματα του είναι η χημική αδράνεια και η αντοχή που εμφανίζει στη χημική διάβρωση η οποία μπορεί να προκληθεί σε χημικά δραστικό περιβάλλον. Το ενεργειακό χάσμα του είναι $E_g=3,42\text{eV}$, συνεπώς μπορεί να διεγερθεί με ακτινοβολία που ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα (near-UV), δηλαδή από μήκος κύματος $\lambda=363\text{nm}$.) [35]. Στη περίπτωση που η φωτεινή πηγή διέγερσης είναι ηλιακή ακτινοβολία, η οποία περιλαμβάνει ένα μικρό ποσοστό υπεριώδους (3-5%), η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να ενεργοποιηθεί, με χαμηλότερη όμως απόδοση. Σχηματίζοντας τριμερή και τετραμερή κράματα σε συνδυασμό με τα χημικά στοιχεία: In, Al, N, όπως για παράδειγμα τα $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (τριμερή) και $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (τετραμερές), επιτυγχάνεται η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος του GaN [36, 37]. Συγκεκριμένα, η προσθήκη Αλουμίνιου (Al) ή Ινδίου (In) αυξάνει ή μειώνει αντίστοιχα το ενεργειακό του χάσμα. Με αυτό τον τρόπο καλύπτεται μια περιοχή ενεργειακού χάσματος από $\sim 0,7\text{ eV}$ έως $6,2\text{ eV}$, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτός από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες. Επιπλέον, μπορεί να δεχτεί προσμίξεις και να γίνει εύκολα p-τύπου ή n-τύπου, όπως και το Si, καθώς και να αναπτυχθεί πάνω σε ένα πλήθος διαφορετικών υποστρωμάτων.

5.1.2. Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο

Εκτός από το ηλεκτρόδιο εργασίας, εξίσου σπουδαίο ρόλο στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας παίζει η επιλογή του βοηθητικού ηλεκτροδίου στο οποίο λαμβάνει χώρα η δεύτερη ημιαντίδραση.

Το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι κατασκευασμένο από υλικό που να διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα και αντίστροφα. Επιπλέον, για να είναι αποδοτικό θα πρέπει να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι χημικά αδρανές, ανθεκτικό, ηλεκτροχημικά ευσταθές και να μην επηρεάζεται από την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη. Ένα ακόμα επιθυμητό χαρακτηριστικό του είναι η συμβατότητά του δυναμικού του με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να υπάρχει υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Η επιλογή ευγενών - αδρανών μετάλλων, όπως Pt, Au, Pd, Ag, Ru είναι ιδιαίτερα αποδοτική στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες. Το επίπεδο Fermi των συγκεκριμένων μετάλλων βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών, με αποτέλεσμα τα διεγερμένα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στο μέταλλο και έτσι να αποφεύγεται η επανασύνδεση τους με τις οπές [38].

Όλα τα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας (Pt), με επιφάνεια 1 cm^2 (Weiss Electrodes) ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

5.1.3. Ηλεκτρολύτης

Η επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη καθώς και του pH του στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού, είναι εξίσου σημαντική, μιας και επιδρά στον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στην οποία μελετήθηκε η απόδοση του κελιού με τη χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών. Τελικά επιλέχθηκε ως καταλληλότερος το διάλυμα καθαρού αλατιού KCl, ώστε να αποφευχθούν ουσίες που μπορούν να υποστούν οξειδοαναγωγή και να μελετηθεί μόνο η διάσπαση του νερού.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα KCl συγκέντρωσης 0,1M, το pH των οποίων ρυθμίζεται είτε με KOH για τα βασικά είτε με HCl για τα όξινα. Πριν από κάθε μέτρηση, τα διαλύματα απαερώνονται για 10 λεπτά διοχετεύοντας αέριο άζωτο.

5.1.4. Αναφορικό Ηλεκτρόδιο

Ως αναφορικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl/KCl 0,1M (Weiss Electrodes).

5.2. Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός – Κυκλική Βολταμμετρία

Μετά την κατασκευή του ηλεκτροχημικού κελιού ακολουθεί ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ημιαγωγών σε διαλύματα ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και σε όλο το εύρος pH σε σκοτάδι και ακτινοβολήση χρησιμοποιώντας την τεχνική της Κυκλικής Βολταμμετρίας (Cyclic Voltammetry – CV) [10] [39, 40].

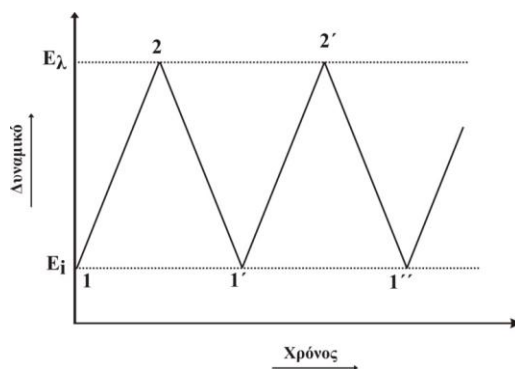
Η Κυκλική Βολταμμετρία αποτελεί τη δημοφιλέστερη τεχνική στη μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η ιδιαίτερη σημασία της οφείλεται στο γεγονός, ότι η μη-στατική αυτή μέθοδος είναι η καταλληλότερη, από ποιοτική κυρίως πλευρά, για την προκαταρκτική εξέταση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Αποτελεί την κατ' εξοχή διαγνωστική μέθοδο, με την οποία μπορεί να διαπιστωθεί: α) αν μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, β) αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης, γ) αν το λαμβανόμενο σήμα είναι φαρανταϊκό ή χωρητικό, δ) αν η αντίδραση διεξάγεται σε ένα ή περισσότερα στάδια, ε) αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα, στ) αν η αντίδραση συνοδεύεται από ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις και ζ) η ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα ενός αισθητήρα.

Οι λόγοι αυτοί σε συνδυασμό με την ευκολία των μετρήσεων και τη γρήγορη παρατήρηση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς διάφορων ενώσεων σε μια ευρεία περιοχή δυναμικών συμβάλλουν στην εκτεταμένη χρήση της κυκλικής βολταμμετρίας στην ηλεκτροχημεία, στην ηλεκτροανάλυση, στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων, στη βιοχημεία, στην ανόργανη και οργανική χημεία κ.λπ.

Αρχή της Μεθόδου

Το βασικό χαρακτηριστικό της κυκλικής βολταμμετρίας είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, το οποίο βρίσκεται βυθισμένο σε μη αναδεδυμένο διάλυμα, και

η καταγραφή της αντίστοιχης καμπύλης ρεύματος – δυναμικού I - E. Η γραμμική σάρωση γίνεται μεταξύ δύο τιμών δυναμικού E_i και E_λ , είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά, όπως φαίνεται στο Γράφημα 5.3. Τα τμήματα 1-2-1', 1'-2'-1'' κ.λπ. αποτελούν τον πρώτο, δεύτερο, ... κύκλο σάρωσης δυναμικού, ενώ τα ανερχόμενα (1-2, 1'-2') και κατερχόμενα (2-1', 2'-1'') τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε ανοδικές σαρώσεις όπου διεξάγονται οξειδωτικές αντιδράσεις, και καθοδικές σαρώσεις που συνοδεύονται από αναγωγικές αντιδράσεις [11].



Γράφημα 5.3: Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο στην κυκλική βολταμμετρία

Επειδή η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού [δηλαδή η παράγωγος $dE/dt = v$ ($V \text{ sec}^{-1}$ ή $mV \text{ sec}^{-1}$)] είναι σταθερή, συνεπάγεται ότι η ένταση του ρεύματος, που διέρχεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, είναι συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου. Πρακτικά, η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού μπορεί να πάρει τιμές από λίγα $mV \text{ sec}^{-1}$ ως και $10^6 V \text{ sec}^{-1}$, ανάλογα με τις δυνατότητες του ποτενσιοστάτη.

Οι καμπύλες ρεύματος - δυναμικού λέγονται *κυκλικά βολταμμογραφήματα* ή απλά βολταμμογραφήματα και οι όποιες διαφορές παρατηρούνται στη μορφή αυτών, μεταξύ των διαδοχικών σαρώσεων, αποτελούν σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό διεξαγωγής της εξεταζόμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Η μορφή ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος επηρεάζεται γενικά από τον τρόπο και την ταχύτητα μεταφοράς μάζας από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου κατά τη διεξαγωγή της κύριας ηλεκτροδιακής αντίδρασης.

ρεύμα οφείλεται στην αναγωγή του νερού, άρα παρατηρείται παραγωγή υδρογόνου. Συνεπώς καταγράφεται το δυναμικό στο οποίο αρχίζει να αυξάνεται η τιμή της έντασης του ρεύματος (εκκίνηση της διάσπασης του νερού), είτε κατά τη διαδικασία οξείδωσης, είτε κατά την αντίστοιχη της αναγωγής.

Επίσης με τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας μπορεί να εκτιμηθεί η σταθερότητα των ηλεκτροδίων στη διάβρωση, ανάλογα με το χρόνο χρήσης τους. Επαναλαμβάνοντας αρκετούς βολταμετρικούς κύκλους, παρατηρείται η μείωση της απόδοσης των ημιαγωγών και έτσι μπορεί να προσδιοριστεί ο χρόνος ζωής τους.

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός έγινε με τη χρήση ενός ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT 302N (Εικόνα 5.5) σαρώνοντας το δυναμικό με βήμα 10mV και ταχύτητα σάρωσης 50mV/sec. Η σάρωση ξεκινάει από δυναμικό 0 Volt προς θετικό δυναμικό (οξειδωτική τάση) και στη συνέχεια προς το αρνητικό (αναγωγική τάση). Η μέγιστη και η κατώτατη τιμή δυναμικού σάρωσης εξαρτάται από το εξεταζόμενο δείγμα.



Εικόνα 5.5: Ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης - Autolab PGSTAT 302N

Αφού χαρακτηριστούν τα επίπεδα ηλεκτρόδια σε συνθήκες συσκότισης και ακτινοβολήσης, ώστε να ελεγχθεί η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους, πραγματοποιείται σ' αυτά χημική εγχάραξη για τη δημιουργία νανοδομών και επαναλαμβάνεται ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των νανοδομημένων πλέον ημιαγωγικών ηλεκτροδίων σε ίδιες συνθήκες.

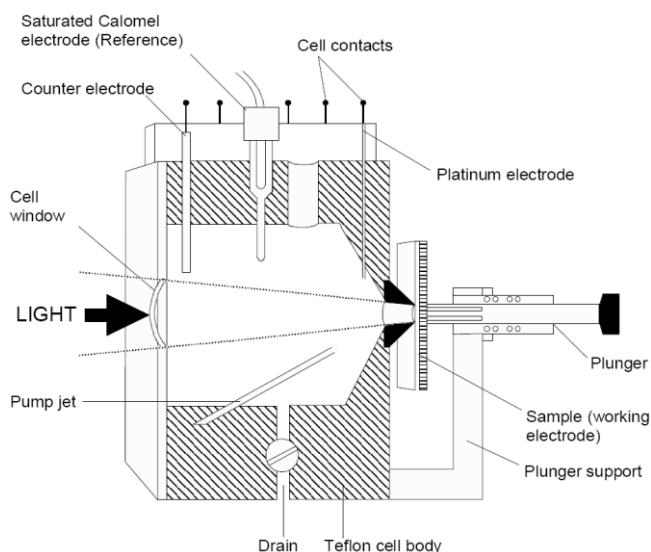
Σκοπός είναι να διαπιστωθεί η επίδραση των νανοδομών της επιφάνειας των ηλεκτροδίων στη μείωση της ενέργειας που απαιτείται ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του νερού. Πρακτικά αυτό σημαίνει τη μείωση του δυναμικού στο οποίο παρατηρείται η εκκίνηση της αύξησης της απόλυτης τιμής της έντασης του ρεύματος στα κυκλικά βολταμμογραφήματα.

5.3. Χημική Εγχάραξη

5.3.1. Δημιουργία Νανοδομών σε Επιφάνεια Νιτριδίου του Γαλλίου

Για την ανάπτυξη των νανοδομών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φωτοηλεκτροχημικής εγχάραξης[41-44]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εμβάπτιση του προς εγχάραξη ημιαγωγού σε βασικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ) και την εφαρμογή δυναμικού. Η εγχάραξη πραγματοποιείται με ταυτόχρονη έκθεση σε φωτεινή ακτινοβολία με μήκη κύματος που αντιστοιχούν σε ενέργειες μεγαλύτερες του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Στη περίπτωση των δειγμάτων του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN), χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός μια λάμπα-Χε, συνεχούς φάσματος (1000W λάμπα-Χε).

Στο Γράφημα 5.6. φαίνεται η τομή του ηλεκτροχημικού κελιού που χρησιμοποιείται για τη κατασκευή των νανοδομών. Αποτελείται από ένα δοχείο teflon μέσα στο οποίο μπαίνει ο κατάλληλος ηλεκτρολύτης. Από τη δεξιά του πλευρά υπάρχει μια οπή διατομής (1mm) στην οποία τοποθετείται το προς εγχάραξη δείγμα. Η οπή αυτή προσδιορίζει και τη διαβρεχόμενη-εγχαρασόμενη από τον ηλεκτρολύτη επιφάνεια. Από την άλλη πλευρά, υπάρχει ένα παράθυρο χαλαζία που επιτρέπει την ακτινοβολήση του δείγματος από την εξωτερική λάμπα-Χε.

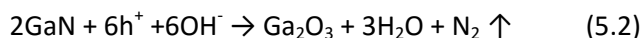


Γράφημα 5.6: Σχεδιάγραμμα του ηλεκτροχημικού κελιού στο οποίο πραγματοποιείται η φωτοηλεκτροχημική εγχάραξη και σχηματισμός νανοδομών .

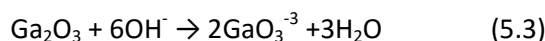
Στη κορυφή βρίσκονται οι οπές εισαγωγής του ηλεκτροδίου αναφοράς (στη περίπτωση μας είναι ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανος) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (Pt).

Η φωτοηλεκτροχημική εγχάραξη του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) [45, 46] περιγράφεται από τις ημιαντιδράσεις (5.2) και (5.3):

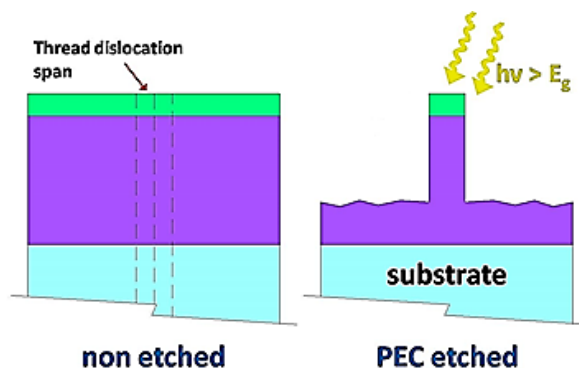
Οξείδωση του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN):



Χημική εγχάραξη του σχηματισθέντος οξειδίου:



Οι νανοδομές που σχηματίζονται με αυτή τη μέθοδο ονομάζονται whiskers και αποτελούν το ίχνος των ατελειών (thread dislocations) των νιτριδίων (Γράφημα 5.7) [46]. Οι ατέλειες αυτές δημιουργούνται κατά την έναρξη ανάπτυξης του υλικού και αποτελούν αναπόσπαστο στοιχείο του.

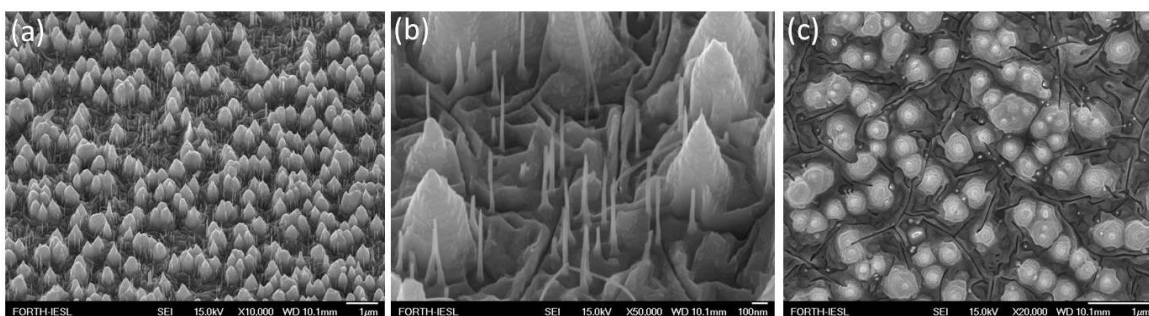


Γράφημα 5.7: Σχηματική παράσταση μορφοποίησης νανοδομών whiskers πάνω στο ίχνος ατέλειας κατά τη διάρκεια της φωτοηλεκτροχημικής εγχάραξης

Πιο συγκεκριμένα, οι ατέλειες, υπό ορισμένες συνθήκες, αποτελούν περιοχές επανασύνδεσης φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) που γεννούνται κατά την ακτινοβολία του ημιαγωγού. Σύμφωνα με τη πρώτη αντίδραση, προκειμένου να έχουμε οξείδωση του GaN απαιτούνται οπές (h^+), ως φορείς μειονότητας που παράγονται κατά την ακτινοβολία. Συνεπώς, υπό καθεστώς γενικά ήπιας έντασης ακτινοβολίας στη θέση των ατελειών πραγματοποιείται η πρώτη αντίδραση (5.2) της οξείδωσης. Με

τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η εγχάραξη σε όλη την επιφάνεια του ημιαγωγού, πλην των σημείων απ' όπου περνά το ίχνος της ατέλειας. Το τελικό αποτέλεσμα μετά την εις βάθος εισχώρηση του μετώπου εγχάραξης είναι η ανάδειξη του ίδιου του ίχνους των ατελειών υπό μορφή νάνο- whiskers.

Τα δείγματα Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα ζαφειριού (Al₂O₃) το οποίο ακολουθείται από ένα λεπτό στρώμα Νιτριδίου του Αλουμινίου (AlN). Στη κορυφή του έχει αναπτυχθεί ένα παχύ υμένιο 4μm Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) με προσμίξεις σιδήρου (Fe). Για την ανάπτυξη νανοδομών χρησιμοποιήθηκε δυναμικό 0,6 Volts για 17 λεπτά. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες Scanning Electron Microscopy (SEM) που λήφθηκαν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο JEOL 7000 (Εικόνα 5.8). Σ' αυτές διακρίνονται δομές δύο ειδών, τα λεπτόμορφα whiskers, και κωνικού σχήματος εξοχές, μεγαλύτερης διαμέτρου.



Εικόνα 5.8: Εικόνες SEM των κατασκευασμένων νάνο-whiskers και νανοκώνων σε GaN επιφάνεια

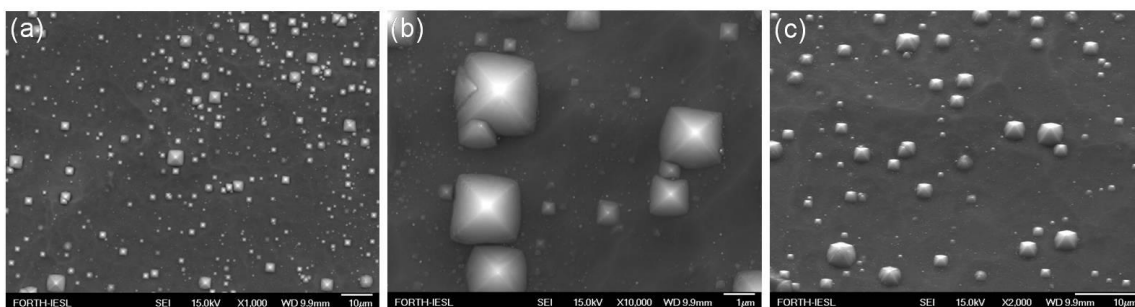
5.3.2. Δημιουργία Νανοδομών σε Επιφάνεια Πυριτίου

Τα δείγματα Si αρχικά ξεπλένονται με διάλυμα υδροφθορίου (HF), ώστε να αφαιρεθεί το επιφανειακό οξείδιο του πυριτίου. Με αυτό το τρόπο επιτυγχάνουμε την έκθεση καθαρής επιφάνειας πυριτίου για την αντίδραση [47, 48]. Ακολουθεί εμβαπτισμός του δείγματος σε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε θερμοκρασία 60 - 65°C.

Η χημική εγχάραξη του πυριτίου (Si) περιγράφεται από την αντίδραση (5.4) που αφορά την οξειδωση του Πυριτίου (Si):



Έγιναν δοκιμές βελτιστοποίησης σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος, διαφορετικούς χρόνους εμφάνισης και διαφορετικές θερμοκρασίες, ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα. Στις εικόνες SEM παρακάτω, παρουσιάζονται τα βέλτιστα αποτελέσματα των πειραμάτων (Εικόνα 5.9).



Εικόνα 5.9: Εικόνες SEM των κατασκευασμένων νανοδομών χημικά εγχαραγμένου δείγματος πυριτίου Si (100) η-τύπου σε διάλυμα KOH 1M για χρόνο 52 min. Οι εικόνες (a) και (b) αποτελούν κατόψεις ενώ η (c) προοπτική υπό γωνία του δείγματος.

Η συγκεκριμένη μέθοδος χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό πυραμίδων στην επιφάνεια του πυριτίου (Si) [48-50]. Οι διαστάσεις της βάσης τους ποικίλουν από 1 - 2 µm μέχρι μερικές δεκάδες nm, ενώ το ύψος τους κυμαίνεται από 0,5 - 8 µm.

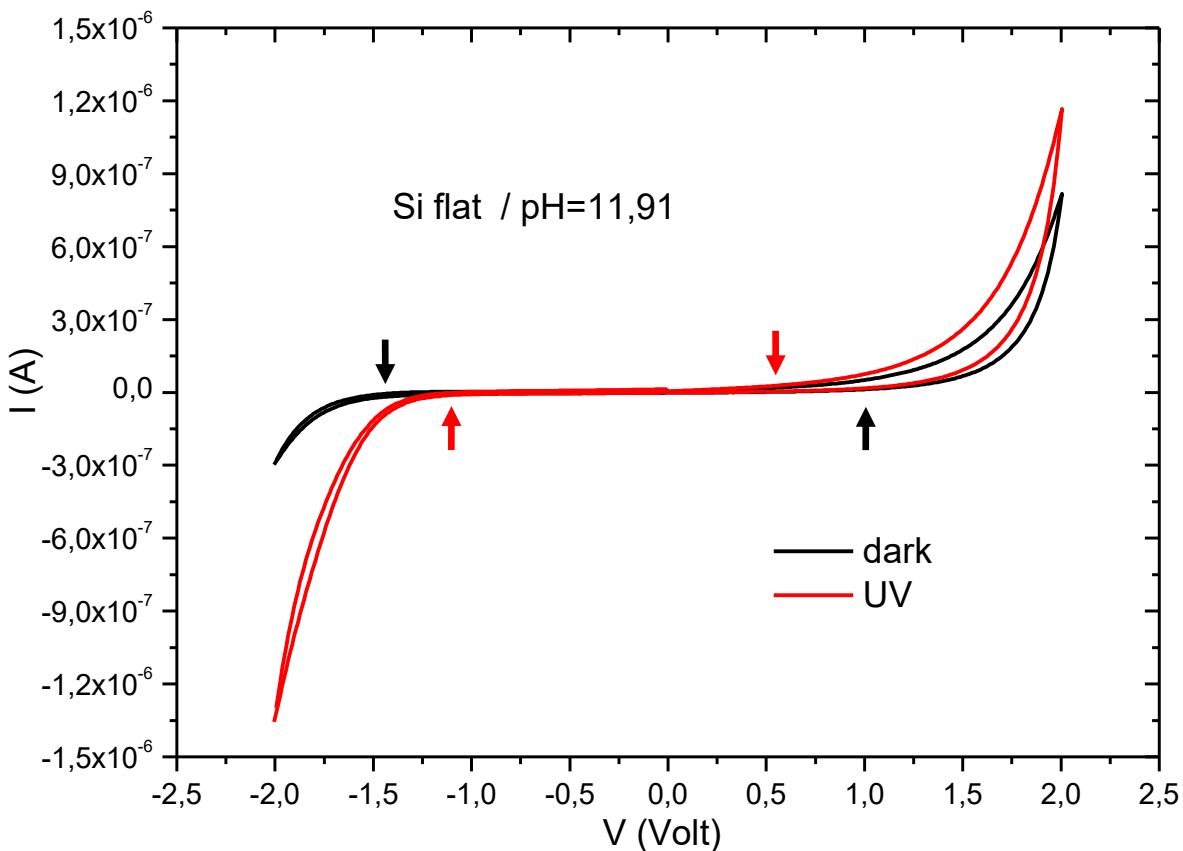
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα αναπτυχθούν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που καταγράφηκαν για τα επίπεδα και νανοδομημένα ηλεκτρόδια του Πυριτίου και του Νιτριδίου του Γαλλίου που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας στο ειδικά κατασκευασμένο φωτοηλεκτροχημικό κελί. Όταν το δυναμικό έχει θετικές τιμές και το ρεύμα παύει να είναι μηδενικό, τότε παρατηρείται έναρξη της οξειδωσης, δηλαδή παραγωγή οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ αντίστοιχα όταν το δυναμικό έχει αρνητικές τιμές πραγματοποιείται αναγωγή προς παραγωγή υδρογόνου.

Πυρίτιο (Si)

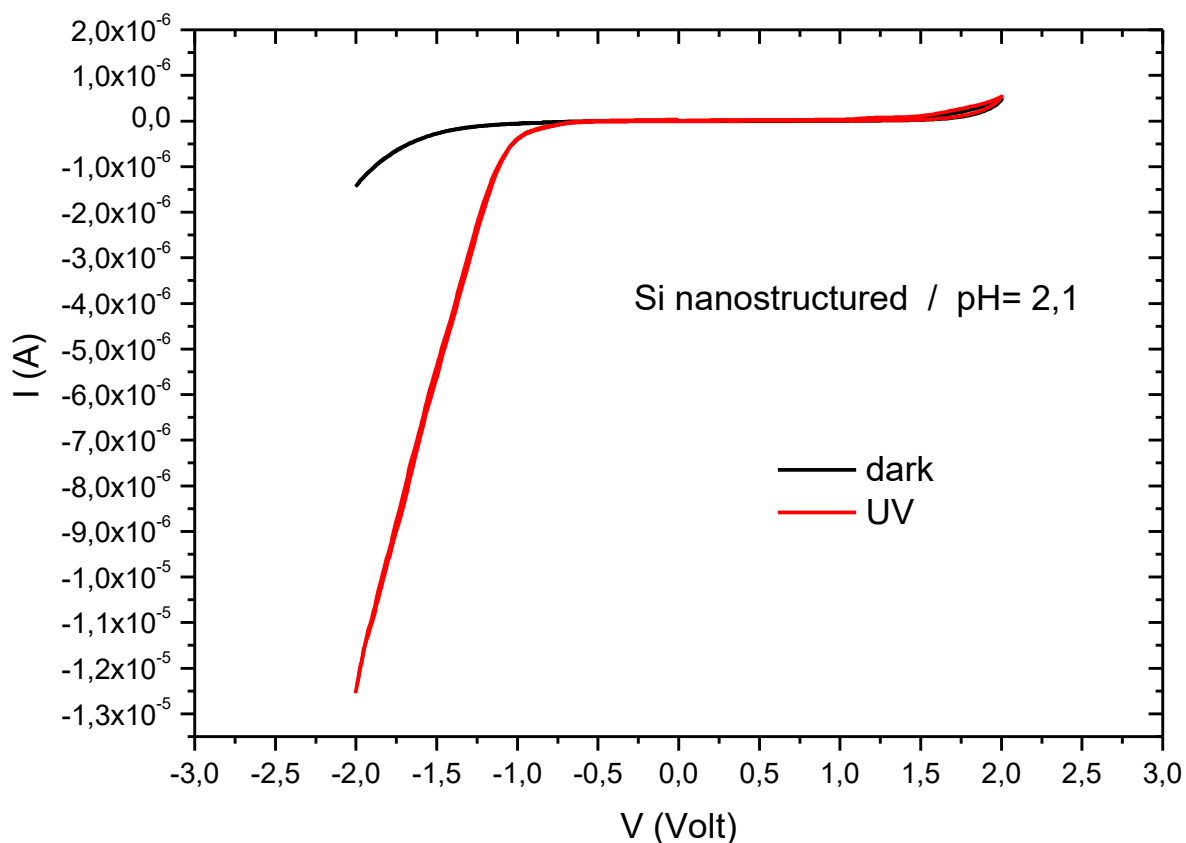
Αρχικά πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός επίπεδων ημιαγωγικών ηλεκτροδίων Si p-type (p-dopant B). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο σε συνθήκες συσκότισης, όσο και σε συνθήκες ακτινοβολήσης με λάμπα UV, ώστε να καταγραφεί η φωτοκατάλυση των ημιαγωγών στη διάσπαση του νερού.

Στο παρακάτω χαρακτηριστικό γράφημα (A.1) παρατηρείται η επίδραση του φωτός στο δυναμικό εκκίνησης της οξειδωσης και της αναγωγής του νερού. Με κόκκινα βέλη επισημαίνεται το δυναμικό εκκίνησης όταν ο ημιαγωγός φωτοβολείται, ενώ με μαύρα βέλη το αντίστοιχο στο σκοτάδι. Υπό ακτινοβολήση, παρατηρείται μείωση του απαιτούμενου δυναμικού και αυτό αποτελεί επιβεβαίωση ενδεδειγμένης λειτουργίας του φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού.



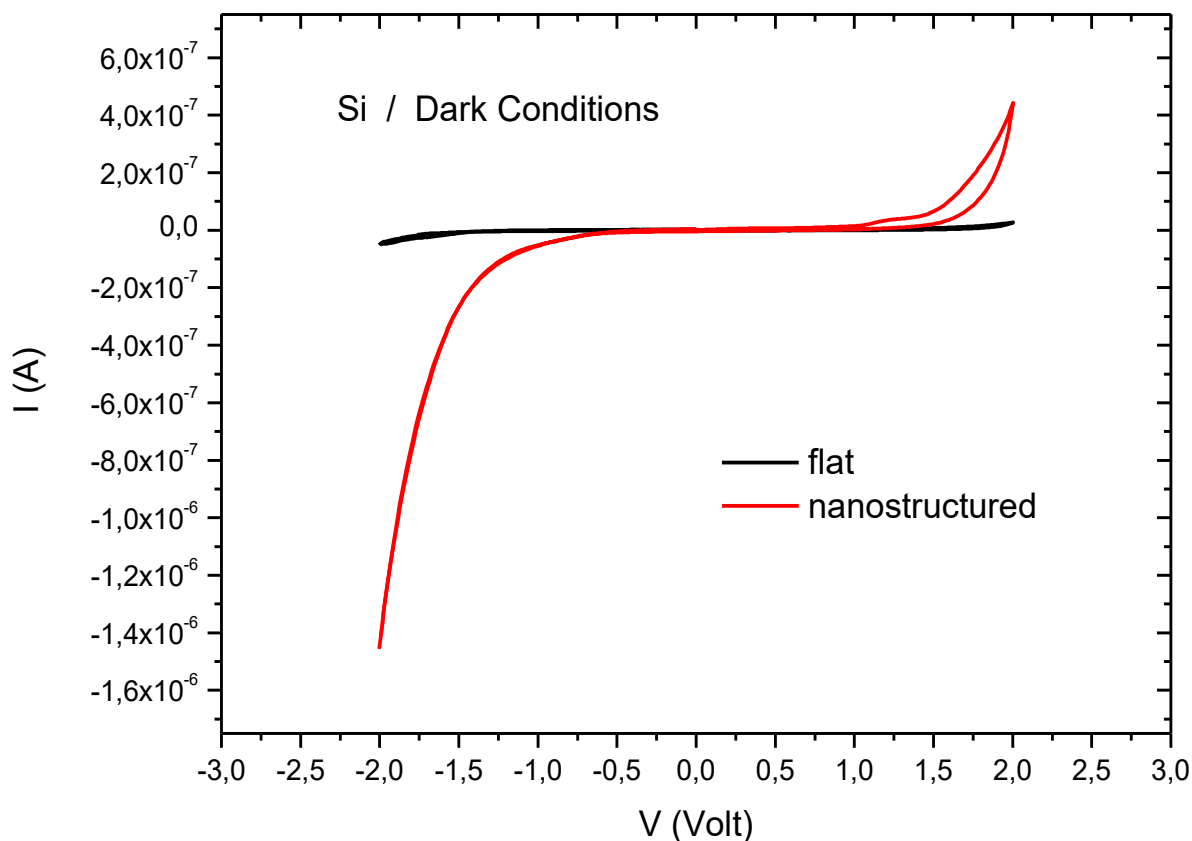
Γράφημα Α.1: Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός επίπεδου Si p-type σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M ρυθμισμένο σε pH 11,91. Σε σκοτάδι (μαύρο), Υπό ακτινοβολία (κόκκινο)

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χημική εγχάραξη, όπου δημιουργήθηκαν νανοδομές σχήματος πυραμίδας ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος. Επαναλαμβάνεται ο χαρακτηρισμός σε σκοτάδι και υπό ακτινοβολία για να επιβεβαιωθεί η φωτοηλεκτροκαταλυτική λειτουργία των νανοδομημένων ηλεκτροδίων (Γράφημα Α.2).



Γράφημα Α.2: Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός νανοδομημένου Si p-type σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M ρυθμισμένο σε pH 2,1. Σε σκοτάδι (μαύρο), Υπό ακτινοβολήση (κόκκινο)

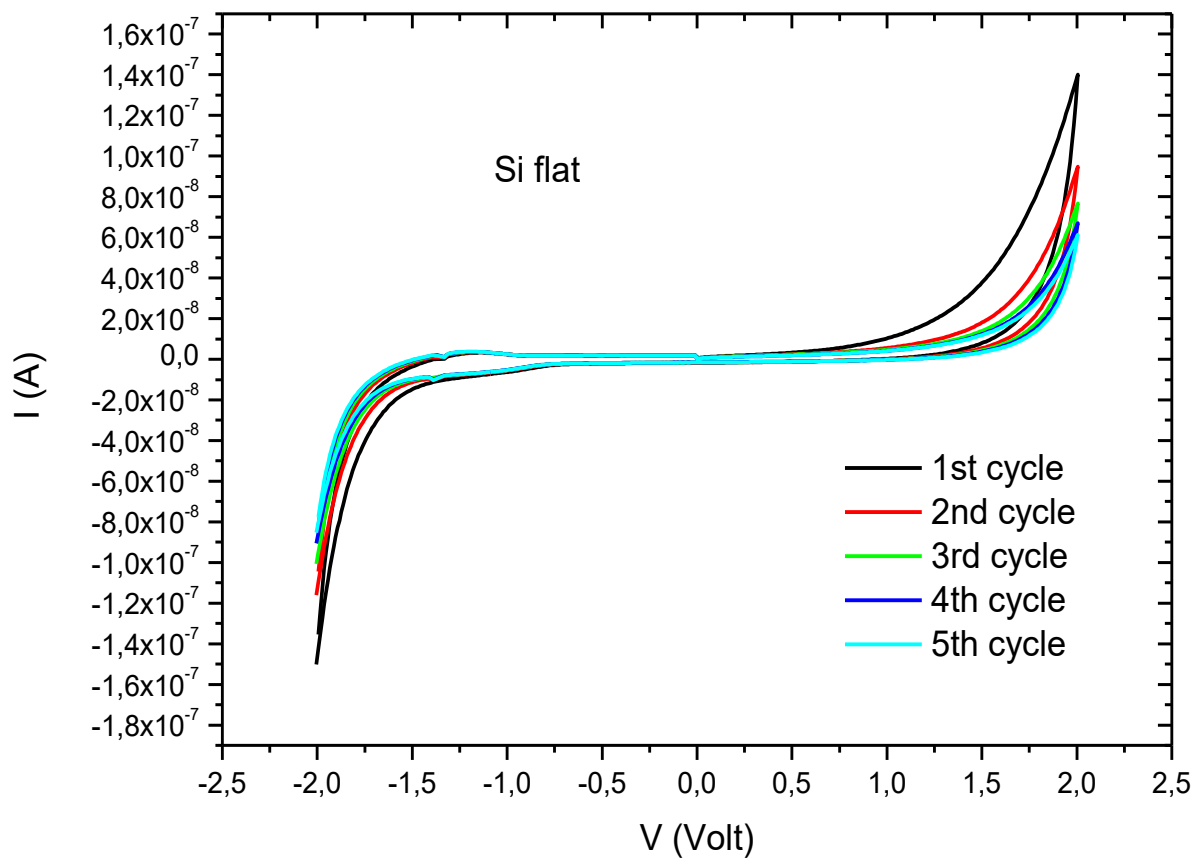
Οι πυραμιδικές νανοδομές αναμένεται να εμφανίζουν αυξημένη πυκνότητα του φορτίου στις κορυφές τους, άρα καταλυτική συμπεριφορά στη διαδικασία διάσπασης του νερού σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος. Στο παρακάτω γράφημα (Α.3) γίνεται σύγκριση του επίπεδου και νανοδομημένου ηλεκτροδίου Si.



Γράφημα A.3: Σύγκριση ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού Si p-type επίπεδου (μαύρο) και νανοδομημένου (κόκκινο) σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M ρυθμισμένο σε pH 2,10

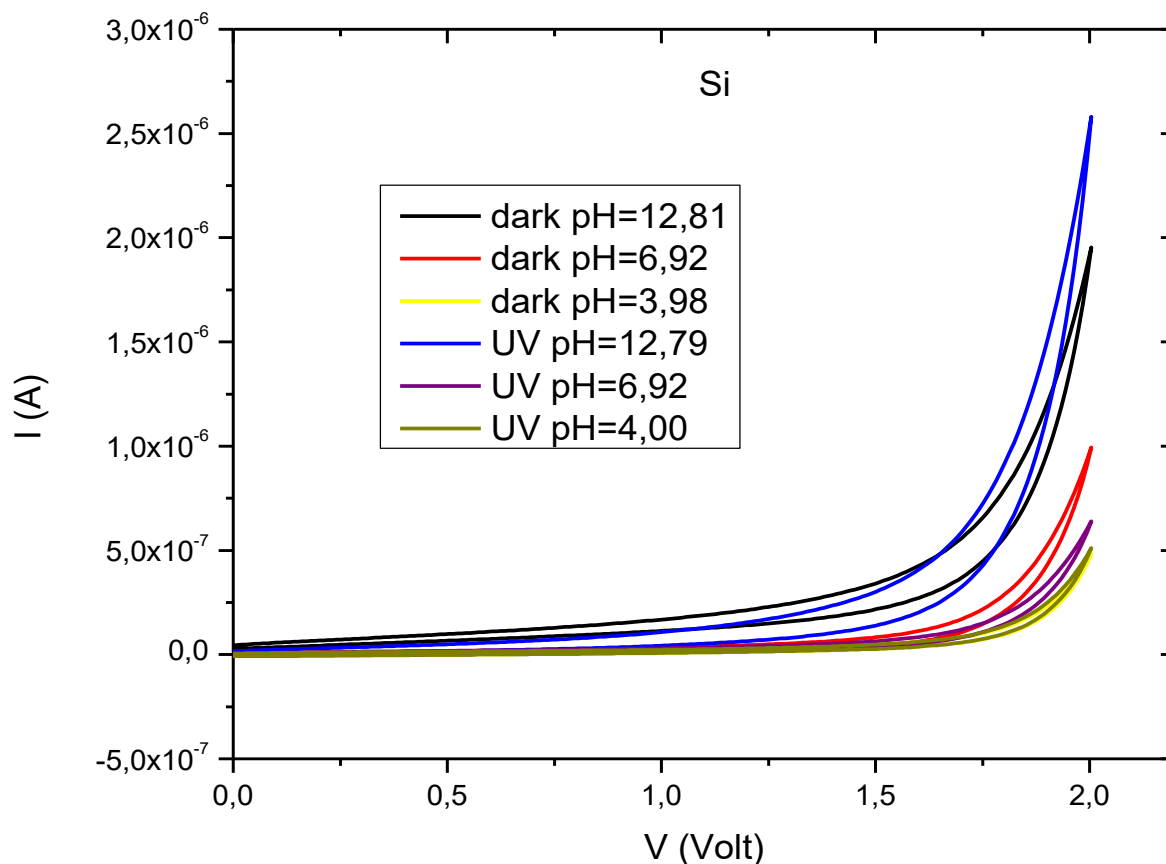
Στο παραπάνω γράφημα είναι ιδιαίτερα εμφανής η μείωση των δυναμικών εκκίνησης της οξειδωσης και της αναγωγής του νερού όταν χρησιμοποιείται νανοδομημένο ηλεκτρόδιο. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η επίδραση των νανοδομών της επιφάνειας των ηλεκτροδίων στη μείωση της ενέργειας που απαιτείται ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του νερού.

Όμως, κατά τη διάρκεια των χαρακτηρισμών και πραγματοποιώντας διαδοχικούς βολταμετρικούς κύκλους στα δείγματα Si, παρατηρήθηκε η συνεχής πτώση της έντασης του εμφανιζόμενου ρεύματος (Γράφημα A.4). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διάβρωση της ενεργής επιφάνειας του ημιαγωγού - ηλεκτροδίου κάτω από συνθήκες έντονης αναγωγής και οξειδωσης.



Γράφημα A.4: Διαδοχικοί βολταμετρικοί κύκλοι σε επίπεδο ηλεκτρόδιο Si p-type σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και ουδέτερο pH

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι μετά από κάποιους κύκλους σε διαλύματα με διαφορετικά pH, η επίδραση του φωτός είναι μικρότερη. Στις πρώτες μετρήσεις των διαλυμάτων σε pH~12,80, η ακτινοβολία φαίνεται να καταλύει την διαδικασία, ενώ στις επόμενες μετρήσεις με χαμηλότερα pH η απόδοση φαίνεται ότι μειώνεται και το δημιουργούμενο ρεύμα είναι όλο και μικρότερο. (Γράφημα A.5).

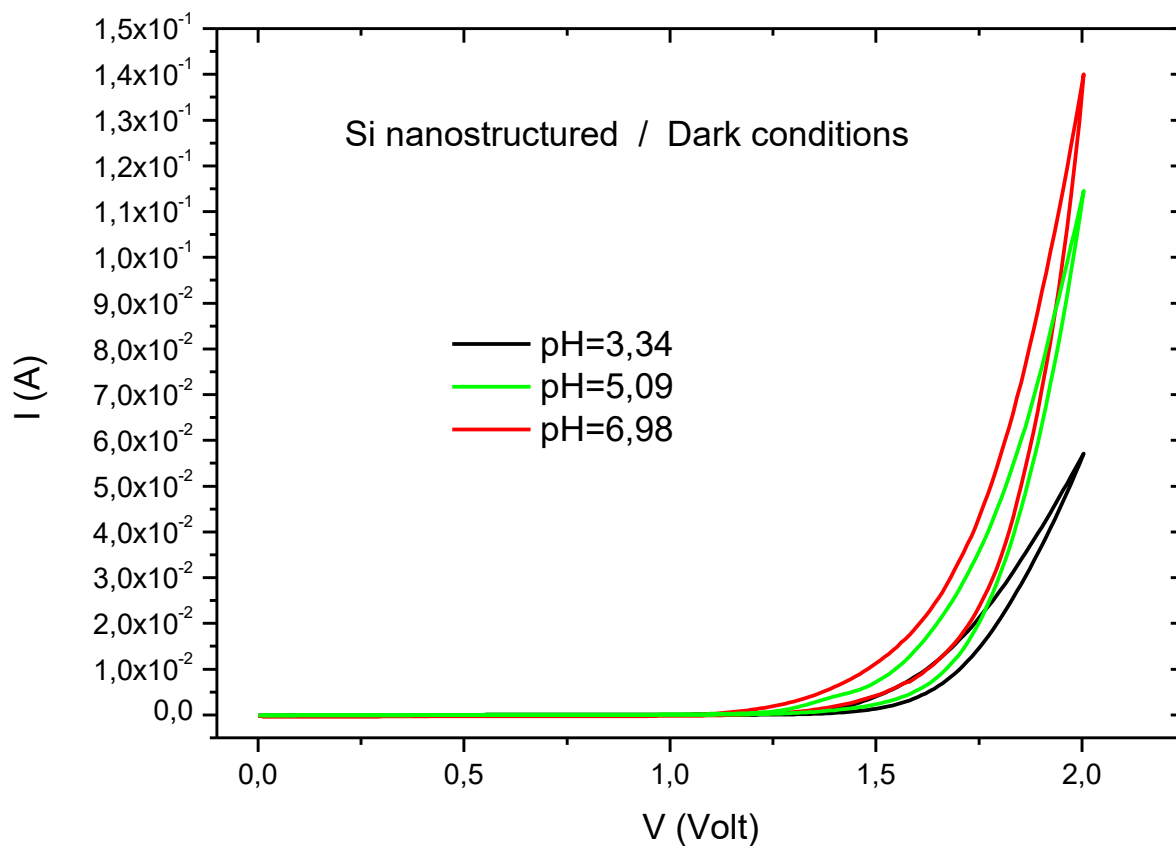


Γράφημα Α.5: Διαδοχικοί βολταμετρικοί κύκλοι σε επίπεδο ηλεκτρόδιο Si p-type σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M και διαφορετικά pH υπό ακτινοβολήση και σε σκοτάδι

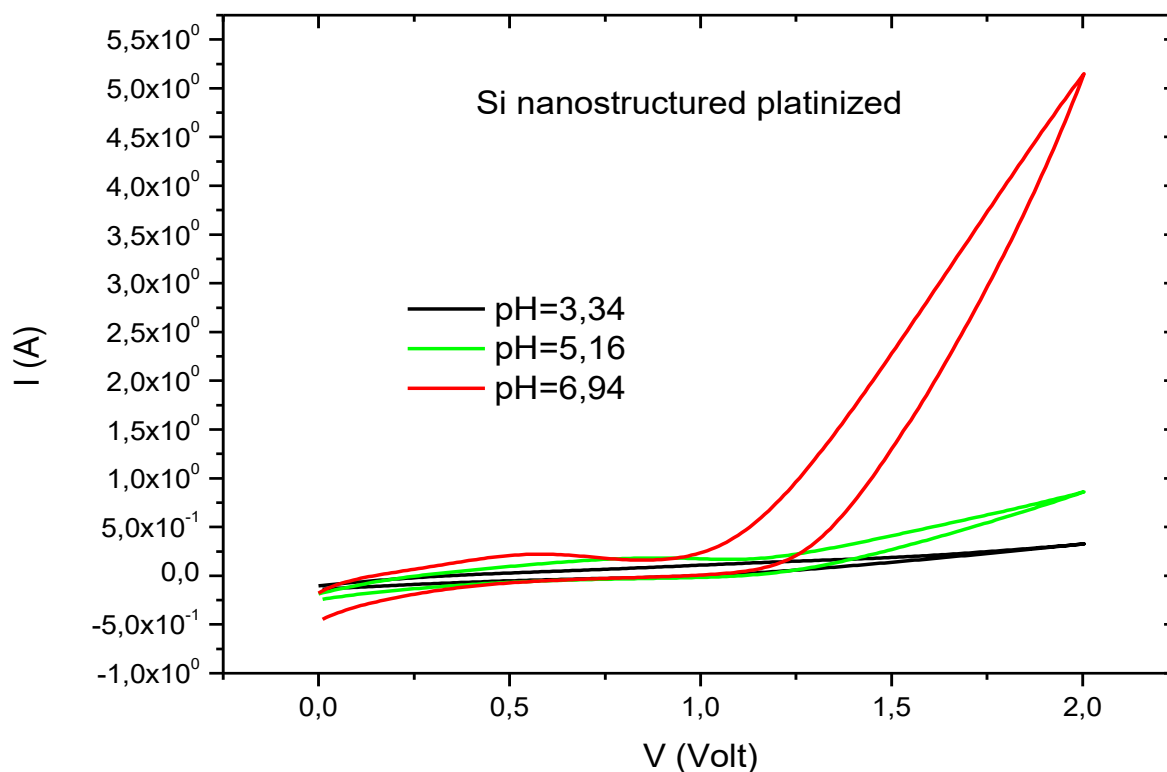
Συμπερασματικά, τα ηλεκτρόδια εργασίας από Si έδειξαν καλή καταλυτική δράση στους πρώτους βολταμετρικούς κύκλους, όμως η μείωση της έντασης του παραγόμενου ρεύματος και κατά συνέπεια της απόδοσης του ηλεκτροχημικού κελιού καθιστούν το Si ως ένα ασταθές υλικό με μικρό χρόνο ζωής για τη χρήση του σε χημικά δραστικό περιβάλλον.

Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση των ηλεκτροδίων με λεπτό στρώμα πλατίνας Pt (50nm), μέσω της μεθόδου της εξάχνωσης μετάλλων με θέρμανση από πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε η επίδραση των νανοδομών του Si, αλλά επιπλέον η επιφάνεια του ηλεκτροδίου προστατεύθηκε με Pt, η οποία είναι γνωστό ότι εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα στη διάβρωση.

Στα παρακάτω γραφήματα γίνεται σύγκριση μέσω του ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού των νανοδομημένων ηλεκτροδίων σε διαφορετικά pH πριν (Γράφημα A.6) και μετά την επιμετάλλωση (Γράφημα A.7), στη περιοχή των θετικών δυναμικών:



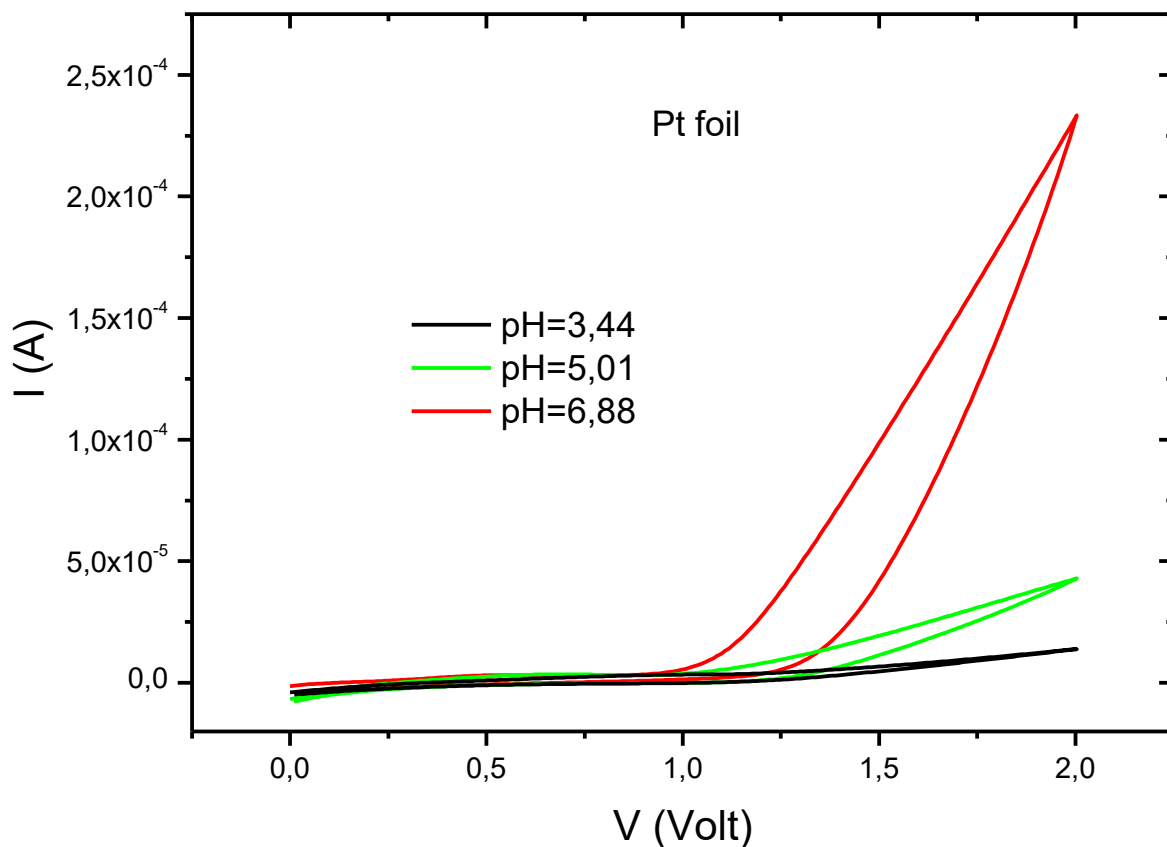
Γράφημα A.6: Εστίαση στο θετικό δυναμικό νανοδομημένου Si p-type σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M ρυθμισμένο σε διαφορετικά pH: 3,34 (μαύρο), 5,09 (κόκκινο), 6,98 (πράσινο)



Γράφημα Α.7: Εστίαση στο θετικό δυναμικό νανοδομημένου Si p-type στο οποίο έγινε επιμετάλλωση Pt σε ηλεκτρολύτη KCl 0,1M ρυθμισμένο σε διαφορετικά pH: 3,34 (μαύρο), 5,16 (κόκκινο), 6,94 (πράσινο)

Παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση του συστήματος, λόγω της επιμετάλλωσης, καθώς υπήρξε σημαντική μείωση του απαιτούμενου δυναμικού για την έναρξη της αύξησης του ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στα παραπάνω γραφήματα, για pH~6,90, το απαραίτητο δυναμικό για έναρξη της οξειδωσης μειώνεται κατά 620 mV σε σχέση με το αντίστοιχο νανοδομημένο ηλεκτρόδιο Si.

Για συγκριτικούς λόγους χρησιμοποιήθηκε και ένα φύλλο Pt ως ηλεκτρόδιο εργασίας και μετρήθηκε η απόδοση του στις ίδιες συνθήκες (Γράφημα Α.8):

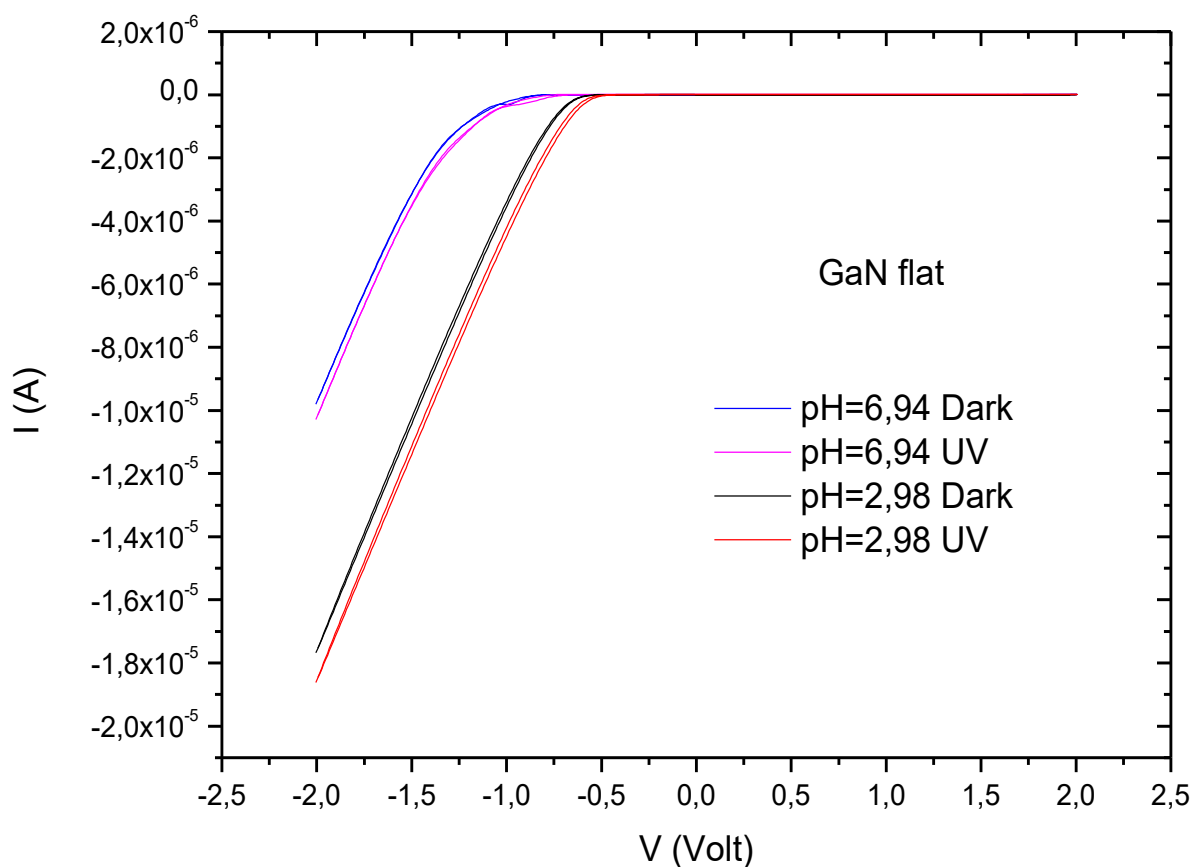


Γράφημα A.8: Φύλλο Pt, σε διαφορετικά pH σε συνθήκες συσκότισης

Από τη σύγκριση του νανοδομημένου ηλεκτροδίου Si, στο οποίο έχει γίνει επιμετάλλωση Pt, με το ηλεκτρόδιο φύλλου Pt παρατηρήθηκε ότι οι ναναδομές επιφέρουν μια μείωση στο δυναμικό έναρξης της οξειδωσης κατά 100mV σε $\text{pH} \sim 6,90$. Επιπλέον τα ηλεκτρόδια εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και τα αποτελέσματα είναι επαναλήψιμα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η Pt έχει καλύψει πλήρως τις νανοδομές της επιφάνειας του Si, με αποτέλεσμα να προστατεύεται από τη χημική διάβρωση. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η Pt δεν επιτρέπει στον ημιαγωγό να διεγερθεί και κατά συνέπεια το σύστημα παύει να είναι φωτοηλεκτροκαταλυτικό.

Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN)

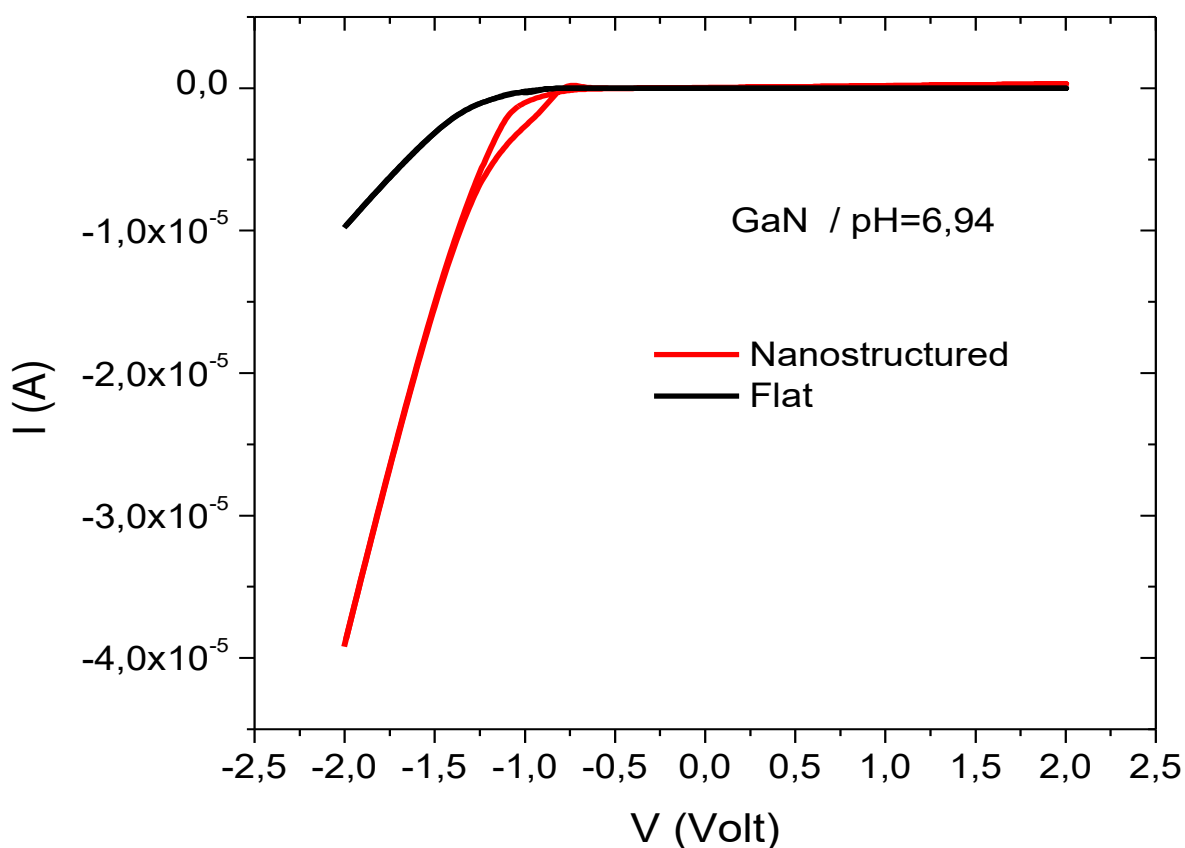
Αρχικά τα ηλεκτρόδια του Νιτρίδιου του Γαλλίου (GaN) υποβλήθηκαν σε αρκετούς διαδοχικούς βολταμετρικούς κύκλους, ώστε να διαπιστωθεί η αντοχή και η σταθερότητά του συγκεκριμένου υλικού σε χημικά δραστικό περιβάλλον. Αφού επιβεβαιώθηκε η αρκετά καλή επαναληψιμότητα του, πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός του τόσο σε συνθήκες συσκότισης, όσο και υπό ακτινοβολήση με λάμπα Xe (1000 Watt) ευρέος φάσματος, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο επιδρά η παρουσία φωτός στο δυναμικό που χρειάζεται να εφαρμοστεί για τη διάσπαση του νερού (Γράφημα A.9). Η λάμπα Xe χρησιμοποιείται για να προσομοιώσουμε την ηλιακή ακτινοβολία και περιλαμβάνει το μήκος κύματος των 363nm, όπου διεγείρεται το GaN.



Γράφημα A.9: Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός επίπεδου GaN n-type σε pH~3,00 και pH~7,00 σε συνθήκες συσκότισης, καθώς και υπό ακτινοβολήση

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από το Γράφημα A.9, το απαραίτητο για έναρξη της αναγωγής δυναμικό μειώνεται κατά 80 mV σε $\text{pH} \sim 3,00$, αφού σε συνθήκες συσκότισης η αύξηση του ρεύματος εμφανίζεται σε δυναμικό $-0,6\text{V}$, ενώ όταν η επιφάνεια ακτινοβοληθεί το αντίστοιχο δυναμικό ισούται με $-0,52\text{V}$.

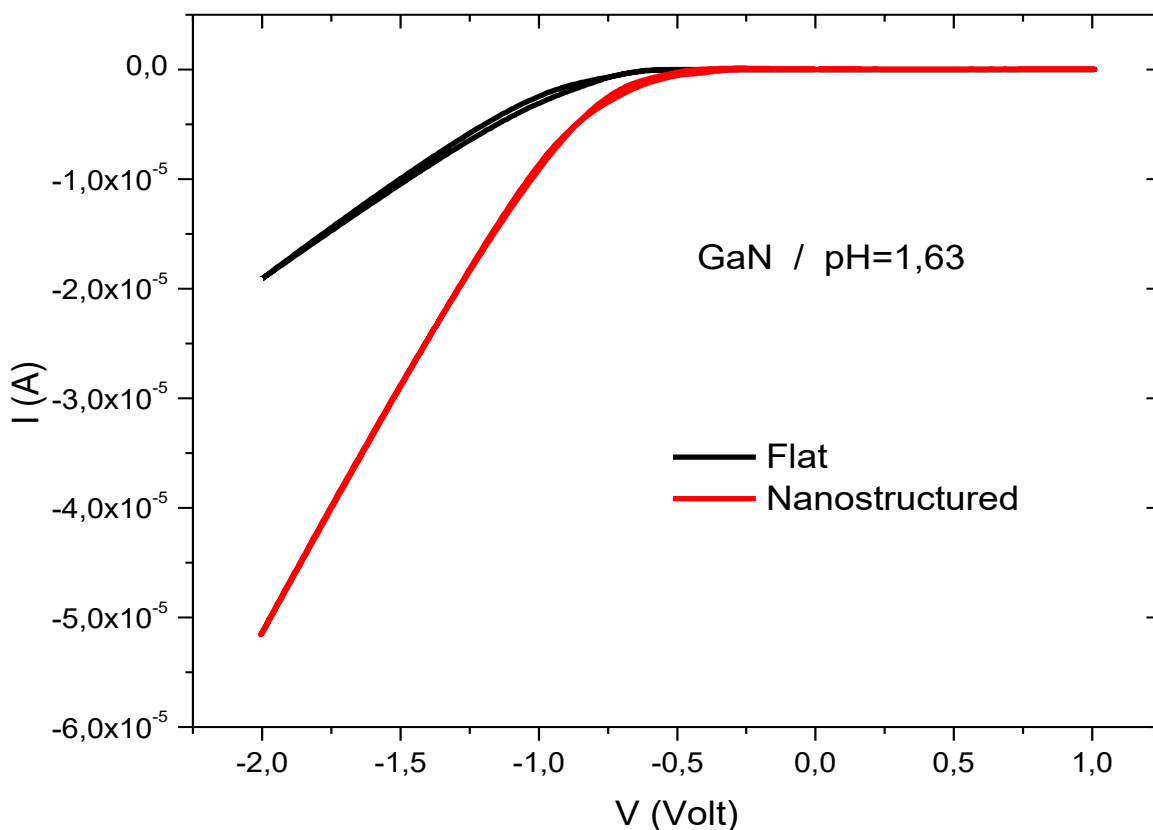
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χημική εγχάραξη στα δείγματα, ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες νανοδομές, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στην πειραματική διαδικασία. Μέσω του ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού των συγκεκριμένων ηλεκτροδίων, έγινε μελέτη της επίδρασης των νανοδομών στη διαδικασία διάσπασης του νερού, τόσο σε συνθήκες συσκότισης, όσο και υπό ακτινοβολία, ενώ επιπλέον συγκρίθηκε με τα χαρακτηριστικά που εμφάνισε το αντίστοιχο επίπεδο ηλεκτρόδιο του GaN (Γράφημα A.10 και A.11).



Γράφημα A.10: Σύγκριση επίπεδο με νανοδομημένου GaN σε $\text{pH}=6.94$ σε συνθήκες συσκότισης

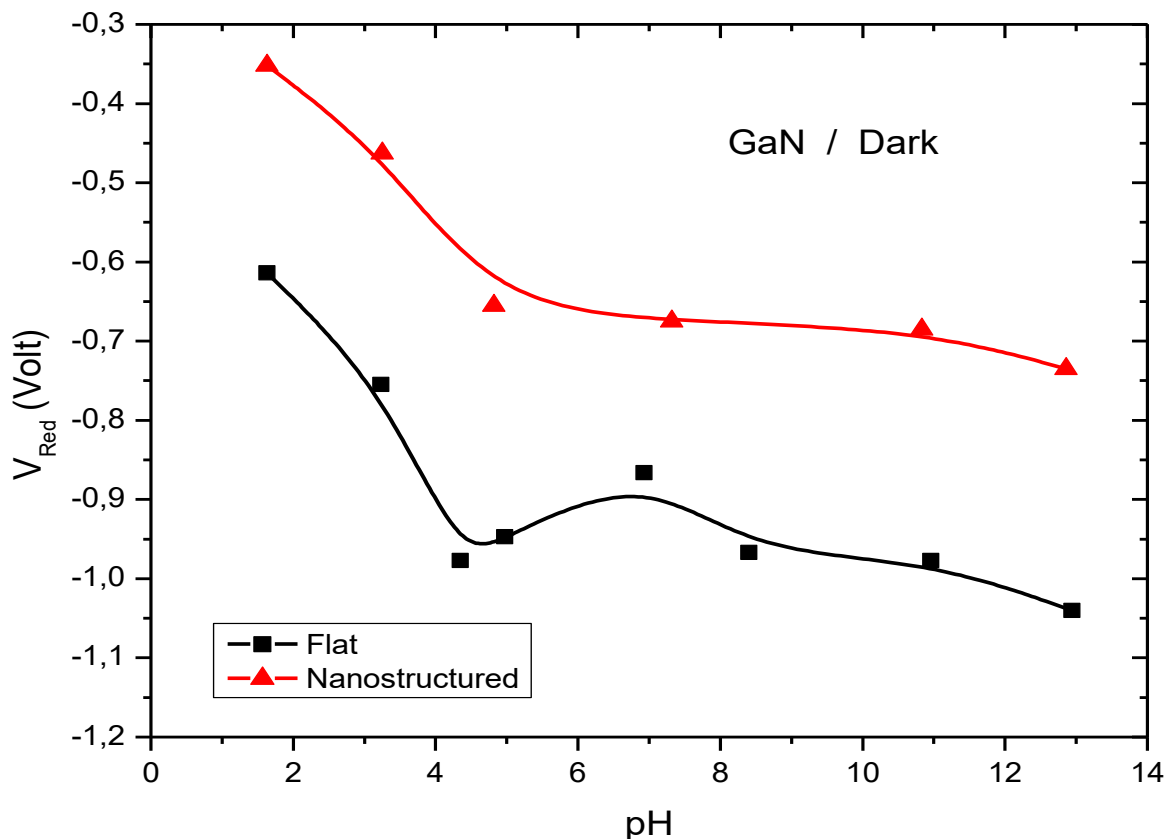
Συγκεκριμένα, σε $\text{pH} \sim 7,00$ παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια του GaN με νανοδομές, ανάγει το νερό σε χαμηλότερο δυναμικό ($V = -0,72\text{V}$) σε σύγκριση την αντίστοιχη επίπεδη επιφάνεια ($V = -0,85\text{V}$). Συνεπώς, παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη νανοδομών στην επιφάνεια του GaN επηρεάζει σημαντικά το δυναμικό διάσπασης του νερού και προκαλεί μείωση του κατά 130mV .

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα pH και πιο συγκεκριμένα σε $\text{pH} \sim 1,63$, όπως φαίνεται και από το γράφημα A.11, το απαραίτητο δυναμικό για την έναρξη της αναγωγής του νερού σε συνθήκες συσκότισης μειώνεται κατά 262mV . Έτσι, ενώ στο επίπεδο GaN η αναγωγή του νερού εκκινεί σε δυναμικό -614mV , στο ηλεκτρόδιο του GaN με νανοδομές, το αντίστοιχο απαιτούμενο δυναμικό είναι -352mV .



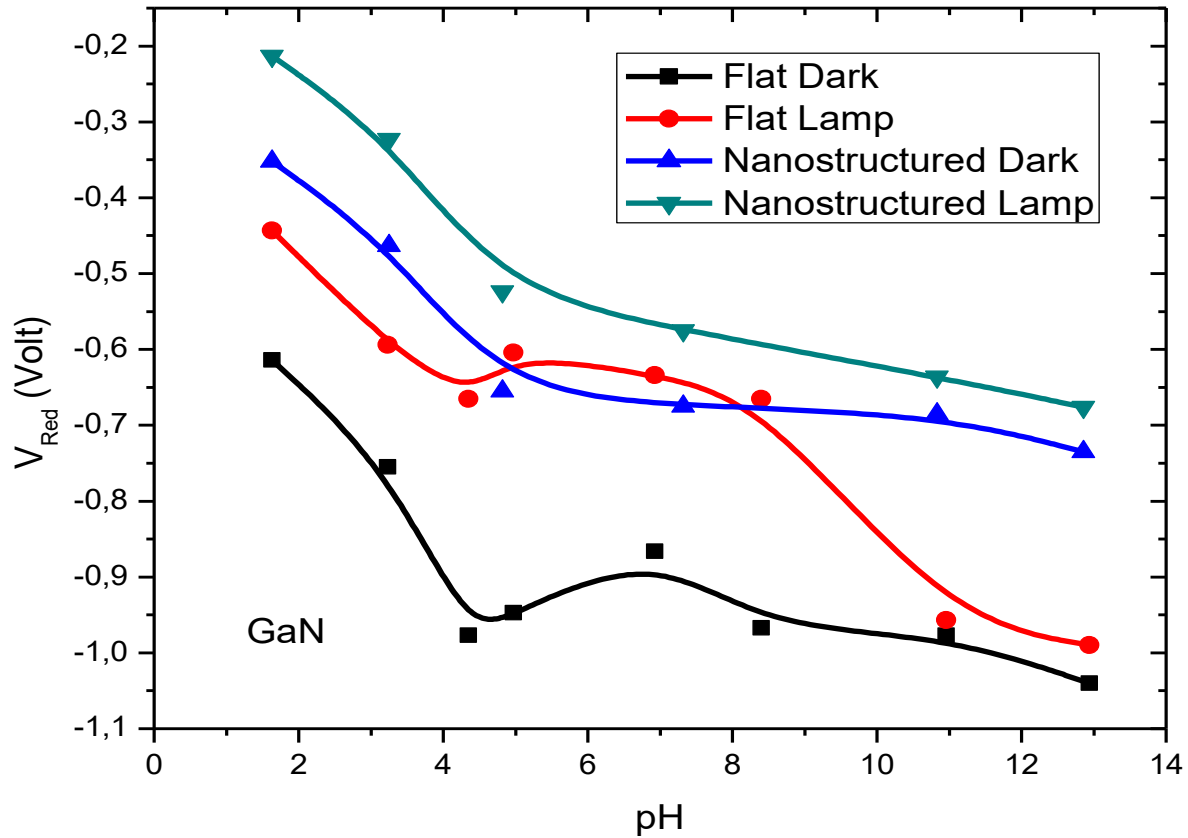
Γράφημα A.11: Σύγκριση επίπεδου (μαύρο) με νανοδομημένου (κόκκινο) GaN n-type σε $\text{pH} = 1,63$ σε συνθήκες συσκότισης

Έπειτα από λεπτομερή μελέτη των ηλεκτροδίων GaN και της συμπεριφοράς τους σε διαλύματα με διαφορετικό pH, κατασκευάστηκε το παρακάτω γράφημα (A.12) που δείχνει την τιμή του αναγωγικού δυναμικού σε σχέση με το pH:



Γράφημα A.12: Τιμές δυναμικού εκκίνησης της αύξησης (κατά απόλυτη τιμή) του ρεύματος αναγωγής του νερού για το επίπεδο ηλεκτρόδιο (μαύρο) και το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο σε σκοτάδι

Σύμφωνα με αυτό, παρατηρείται η μείωση του απαιτούμενου δυναμικού για την έναρξη της αναγωγής, λόγω της ύπαρξης των νανοδομών σ' όλο το εύρος του pH. Επιπλέον, τα πειράματα επαναλήφθηκαν υπό την επίδραση φωτός, στα οποία παρατηρήθηκε αντίστοιχη υπεροχή των νανοδομημένων ηλεκτροδίων. Στο παρακάτω Γράφημα (A.13) γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων, τόσο σε συνθήκες συσκότισης, όσο και υπό ακτινοβολία. Σ' αυτό εκτός της επιβεβαίωσης ότι η παρουσία των νανοδομών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων επιδρά στη μείωση της ενέργειας που απαιτείται, ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του νερού σε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί, παρατηρείται επίσης ότι η παρουσία φωτός έχει μεγαλύτερη επίδραση (μεγαλύτερη διαφορά στο δυναμικό μεταξύ συσκότισης και ακτινοβολίας) στο επίπεδο ηλεκτρόδιο του GaN παρά στο νανοδομημένο.



Γράφημα A.13: Τιμές δυναμικού εκκίνησης της αύξησης (κατά απόλυτη τιμή) του ρεύματος αναγωγής του νερού για το επίπεδο ηλεκτρόδιο (μαύρο), το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο (μπλε), το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο υπό ακτινοβολήση φωτός (κυανό) και το επίπεδο ηλεκτρόδιο υπό ακτινοβολήση φωτός (κόκκινο).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η βελτιστοποίηση της απόδοσης ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού με τη χρήση νανοδομημένων ημιαγωγικών ηλεκτροδίων. Σκοπός της εργασίας ήταν η μείωση της ενέργειας που απαιτείται για διάσπαση του νερού συνδυάζοντας τη θεωρία των ημιαγωγών με αυτή της Ηλεκτροστατικής.

Μελετήθηκαν οι ημιαγωγοί του Πυριτίου (Si) και του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) και κατασκευάστηκε ένα φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί όπου χρησιμοποιήθηκαν τόσο επίπεδες, όσο και νανοδομημένες επιφάνειες τους. Με τη χρήση της τεχνικής της Κυκλικής Βολταμμετρίας έγινε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ημιαγωγών και καταγράφηκαν τα δυναμικά εκκίνησης της διάσπασης του νερού, καθώς και η συμπεριφορά τους σε διαφορετικά pH.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι οι νανοδομές λειτουργούν καταλυτικά στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης και επιπλέον αποτελεί επιβεβαίωση της αρχικής υπόθεσης ότι επιδρούν στην αύξηση της πυκνότητας του φορτίου που συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-νερού.

Ειδικότερα το Πυρίτιο (Si) εμφανίζει:

- Μεγάλη ευκολία στην ανάπτυξη νανοδομών πυραμιδικής δομής στην επιφάνεια του οι οποίες επιδρούν στη μείωση της ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού.
- Μειωμένη σταθερότητα, λόγω διάβρωσης της ενεργού επιφάνειας του κάτω από συνθήκες έντονης αναγωγής και οξείδωσης, γεγονός που επηρεάζει το χρόνο ζωής ενός αποδοτικού φωτοηλεκτροκαταλυτικού κελιού και συνεπώς την απόδοση του.

Σύμφωνα με τα παραπάνω καταλήγουμε ότι το Πυρίτιο, παρά την αφθονία του στη φύση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αποδοτικής συσκευής φωτοηλεκτρόλυσης του νερού.

Ενώ το Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN):

- Εμφανίζει υψηλή σταθερότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και αρκετά καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων κατά τη χρήση του σε ηλεκτροχημικά δραστικό περιβάλλον.
- Απαιτεί μικρό επιβαλλόμενο δυναμικό για την εκκίνηση της διάσπασης του νερού και ακόμα μικρότερο μετά την δημιουργία νανοδομών.
- Έχει την ικανότητα να χρησιμοποιηθεί είτε ως άνοδος για την οξείδωση του νερού είτε ως κάθοδος για παραγωγή υδρογόνου λόγω των ενεργειακών ζωνών του.

Συνοψίζοντας το GaN χαρακτηρίζεται ιδανικό για φωτοηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και οι νανοδομές, αν και απαιτούν λίγο περισσότερο χρόνο στη δημιουργία τους, επηρέασαν σημαντικά το δυναμικό έναρξης της διάσπασης του νερού. Η μέση τιμή μείωσης στο απαιτούμενο δυναμικό όταν χρησιμοποιηθεί νανοδομημένο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο είναι 322mV. Η μείωση αυτή είναι αρκετά μεγάλη μείωση για την κατάλυση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Το γεγονός αυτό καθιστά το συγκεκριμένο νανοδομημένο ημιαγωγό ικανό να χρησιμοποιηθεί στη δημιουργία οικονομικότερης φωτοηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας μιας και το σύστημα αποδίδει με τη χρήση λιγότερης ενέργειας και εμφανίζει μεγάλο χρόνο ζωής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Angus Maddison Project.*
2. Smil, V., *Energy transitions : history, requirements, prospects*2010, Santa Barbara, Calif.: Praeger. ix, 178 p.
3. *International Energy Agency.*
4. Μ., Α., *Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις*, 2012.
5. *National Renewable Energy Laboratory.*
6. Bolton, J.R., *Solar photoproduction of hydrogen: A review.* Solar Energy, 1996. 57(1): p. 37-50.
7. Ewan, B.C.R. and R.W.K. Allen, *A figure of merit assessment of the routes to hydrogen.* International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(8): p. 809-819.
8. Fischer, M., *Review of Hydrogen-Production with Photovoltaic Electrolysis Systems.* International Journal of Hydrogen Energy, 1986. 11(8): p. 495-501.
9. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications.* 2nd ed2001, New York: Wiley. xxi, 833 p.
10. Harris, D.C., *Quantitative chemical analysis.* 8th ed2010, New York: W.H. Freeman and Co.
11. Μ., Π., *Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες και Βιοαισθητήρες*2010.
12. Teets, T.S. and D.G. Nocera, *Photocatalytic hydrogen production.* Chemical Communications, 2011. 47(33): p. 9268-9274.
13. Memming, R.d., *Semiconductor electrochemistry*2001, Weinheim ; New York: Wiley-VCH. x, 399 p.
14. Chazalviel, J.N., *Electrochemistry of Semiconductors - the Return of Silicon.* Journal De Physique Iv, 1994. 4(C1): p. 117-128.
15. Konorov, P.P., A.M. Yafyasov, and V.B. BogevoInov, *Field effect in semiconductor-electrolyte interfaces : application to investigations of electronic properties of semiconductor surfaces*2006, Princeton, N.J.: Princeton. xviii, 176 p.
16. Morrison, S.R., *Surface phenomena associated with the semiconductor/electrolyte interface.* Progress in surface science,1971, Oxford, New York,: Pergamon Press. vii, 105-236 p.
17. Gurevich, Y.Y. and Y.V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors - New Problems and Perspectives.* Uspekhi Khimii, 1983. 52(4): p. 563-595.

18. Tan, M.X., et al., *Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*. Progress in Inorganic Chemistry, Vol 41, 1994. 41: p. 21-144.
19. Guyomard, D., *Basic Principles of Semiconductor Electrochemistry*. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1986. 83(6): p. 355-391.
20. Zhou, H.L., et al., *Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(5): p. 6732-6743.
21. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. 238(5358): p. 37-+.
22. Ida, S., et al., *Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes*. Electrochimica Acta, 2012. 82: p. 397-401.
23. Serway, R.A., *Physics for scientists & engineers*. 3rd ed. Saunders golden sunburst series 1990, Philadelphia: Saunders College Pub.
24. Zhang, Z., et al., *Enhanced Cold Field Emission of Large-area Arrays of Vertically Aligned ZnO-nanotapers via Sharpening: Experiment and Theory*. Scientific Reports, 2014. 4.
25. Angulo, A.M., C. Noguez, and G.C. Schatz, *Electromagnetic Field Enhancement for Wedge-Shaped Metal Nanostructures*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. 2(16): p. 1978-1983.
26. Chen, Y.W., et al., *Atomic layer-deposited tunnel oxide stabilizes silicon photoanodes for water oxidation*. Nature Materials, 2011. 10(7): p. 539-544.
27. Reece, S.Y., et al., *Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts*. Science, 2011. 334(6056): p. 645-648.
28. Ambacher, O., *Growth and applications of Group III nitrides*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1998. 31(20): p. 2653-2710.
29. Waki, I., et al., *Direct water photoelectrolysis with patterned n-GaN*. Applied Physics Letters, 2007. 91(9).
30. Kibria, M.G., et al., *Tuning the surface Fermi level on p-type gallium nitride nanowires for efficient overall water splitting*. Nature Communications, 2014. 5.
31. Fujii, K. and K. Ohkawa, *Bias-assisted H₂ gas generation in HCl and KOH solutions using n-type GaN photoelectrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. 153(3): p. A468-A471.
32. Kida, T., et al., *Photocatalytic activity of gallium nitride for producing hydrogen from water under light irradiation*. Journal of Materials Science, 2006. 41(11): p. 3527-3534.
33. Fujii, K., T.K. Karasawa, and K. Ohkawa, *Hydrogen gas generation by splitting aqueous water using n-type GaN photoelectrode with anodic oxidation*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2005. 44(16-19): p. L543-L545.
34. AlOtaibi, B., et al., *High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode*. Nanotechnology, 2013. 24(17).

35. Fujii, K. and K. Ohkawa, *Photoelectrochemical properties of p-type GaN in comparison with n-type GaN*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2005. 44(28-32): p. L909-L911.
36. AlOtaibi, B., et al., *Highly Stable Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Generation Using a Double-Band InGaN/GaN Core/Shell Nanowire Photoanode*. Nano Lett, 2013. 13(9): p. 4356-4361.
37. Kamimura, J., et al., *Photoelectrochemical Properties of (In,Ga)N Nanowires for Water Splitting Investigated by in Situ Electrochemical Mass Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2013. 135(28): p. 10242-10245.
38. Daubinger, P., et al., *Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes - a cyclic voltammetry study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(18): p. 8392-8399.
39. Settle, F.A., *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*1997, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR. xxi, 995 p.
40. Santangelo, P.G., M. Lieberman, and N.S. Lewis, *Cyclic voltammetry of semiconductor photoelectrodes III: A comparison of experiment and theory for n-Si and p-Si electrodes*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. 102(24): p. 4731-4738.
41. Youtsey, C., I. Adesida, and G. Bulman, *Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN*. Applied Physics Letters, 1997. 71(15): p. 2151-2153.
42. Yang, J.W., et al., *Photoenhanced electrochemical etching for p-GaN*. Electronics Letters, 2000. 36(1): p. 88-90.
43. Seo, J.W., et al., *Photoenhanced electrochemical etching of n-GaN forced by negative bias*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 2001. 40(10B): p. L1086-L1088.
44. Hsu, H.C., et al., *Investigation of etch characteristics of non-polar GaN by wet chemical etching*. Applied Surface Science, 2010. 257(3): p. 1080-1083.
45. Jung, Y., et al., *Chemical Etch Characteristics of N-Face and Ga-Face GaN by Phosphoric Acid and Potassium Hydroxide Solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. 159(2): p. H117-H120.
46. Kim, J.H., et al., *Dislocation-Eliminating Chemical Control Method for High-Efficiency GaN-Based Light Emitting Nanostructures*. Crystal Growth & Design, 2012. 12(3): p. 1292-1298.
47. Seidel, H., et al., *Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline-Solutions .1. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. 137(11): p. 3612-3626.
48. Gosalvez, M.A. and R.M. Nieminen, *Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon*. New Journal of Physics, 2003. 5.
49. Chu, A.K., et al., *A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. 93(8): p. 1276-1280.

50. Schroder, H., E. Obermeier, and A. Steckenborn, *Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1999. 9(2): p. 139-145.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα:	Γεώργιος
Επώνυμο:	Ρούσος
Ιδιότητα:	Χημικός
Ημερομηνία Γεννήσεως:	29 Μαρτίου 1990
Τόπος γεννήσεως:	Μαρούσι Αττικής
Οικογενειακή κατάσταση:	Άγαμος
Διεύθυνση:	Νάουσα Πάρου, 84401
Τηλέφωνο επικοινωνίας:	+306972933270
Διεύθυνση ηλεκτρονικού ταχυδρομείου:	groussos@windowslive.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

2008 - 2013

Πτυχίο Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με βαθμό «Λίαν Καλώς».

2012

Διπλωματική εργασία με θέμα: *«Σταθεροποίηση Δυναμικού Εσωτερικής Διεπιφάνειας Επιλεκτικών Ηλεκτροδίων Ιόντων Νιτρικών με τη Χρήση Νανοϊνών Άνθρακα»*, στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Νικόλαο Χανιωτάκη. Κατασκευάστηκαν Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Νιτρικών Ιόντων με τη χρήση Νανοϊνών Άνθρακα και στη συνέχεια μελετήθηκε η σταθερότητα και η βελτιστοποίηση του χρόνου ζωής τους.

2013 - 2015

Μεταπτυχιακές σπουδές στο Γενικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στο τομέα της Αναλυτικής Χημείας με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Νικόλαο Χανιωτάκη. Η διπλωματική εργασία περιλάμβανε τη μελέτη και βελτιστοποίησή ημιαγωγών, νανοδομημένων και μη, για χρήση τους στη φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου. Ο τίτλος της εργασίας είναι: «**Νανοδομημένα Ημιαγώγιμα Ηλεκτρόδια για Φωτοηλεκτροκαταλυτική Διάσπαση του Νερού**».

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ - ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές που γνωρίζω είναι:

- Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης
- Βολταμμετρία – Κυκλική Βολταμμετρία
- Ποτενσιομετρία
- Αμπερομετρία

Εξοικειώθηκα με τις παραπάνω τεχνικές κατά τη διάρκεια μελετών που έκανα ταυτόχρονα με τα μεταπτυχιακό μου:

- Μελέτη κατασκευής χημικών αισθητήρων για χρήση τους σε διάφορες αναλυτικές εφαρμογές (αισθητήρες αλκοολών).
- Μελέτη κατασκευής αναφορικών ηλεκτροδίων για χρήση τους σε αιματολογικές αναλύσεις.
- Κατασκευή επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων.
- Μελέτη προσδιορισμού διηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών σταθερών σε επιφάνειες και μεμβράνες για τη βελτιστοποίηση αναλυτικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται στην ανίχνευση και κατάλυση.

Επίσης χρησιμοποίησα:

- Χρωματογραφικές τεχνικές:

- Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)
- Αέρια Χρωματογραφία (GC)

- Φασματοσκοπικές τεχνικές:
 - IR
 - RAMAN

ΓΝΩΣΕΙΣ ΞΕΝΩΝ ΓΛΩΣΣΩΝ

- Certificate of Competency in English by the University of Michigan.

ΓΝΩΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗ

- Πιστοποιητικό Πληροφορικής και Γνώσης Η/Υ από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- Πολύ καλή γνώση λογισμικών προγραμμάτων στατιστικών στοιχείων (Excel) και ανάλυσης δεδομένων (Origin).

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα ΓΕΤ11 ROM 23_4_ET29 με τίτλο έργου: **«Ανάπτυξη εμφυτεύσιμων βιο-αισθητήρων για την παρακολούθηση νευροδιαβιαστών, με σύνθετα ηλεκτροχημικά παραγόμενα πολυμερή υμένια συζευγμένα με νανοδομές άνθρακα / CarPolSense»** και με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Χανιωτάκη Νικόλαο.

- Συμμετοχή από 01/03/2013 έως 30/06/2013 στο ερευνητικό πρόγραμμα (Κ.Α.:3667) με τίτλο έργου: **«Ορθολογική Διαχείριση Βιοτικών και Αβιοτικών παραμέτρων σε υδροπονική καλλιέργεια τομάτας και μαρουλιού»** και με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Χανιωτάκη Νικόλαο.

- Συμμετοχή από 01/04/2014 έως 22/06/2014 στο ερευνητικό πρόγραμμα (Κ.Α.:3944) με τίτλο έργου: **«Μελέτη και κατασκευή αναφορικών ηλεκτροδίων υψηλής σταθερότητας με τη χρήση συνθετικής μεμβράνης νανοϋλικών άνθρακα»** και με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Χανιωτάκη Νικόλαο.
- Συμμετοχή από 23/06/2014 έως 31/07/2015 στο ερευνητικό πρόγραμμα (Κ.Α.:3946) ΔΡΑΣΗ ΑΡΙΣΤΕΙΑ II (NanoHydroGen) με τίτλο έργου: **«Φωτοηλεκτροχημικό Στοιχείο Βασισμένο σε Αυτοπολώσιμα Νανοδομημένα Ημιαγώγιμα Ηλεκτρόδια για Διάσπαση του Νερού και Παραγωγή Υδρογόνου»** και με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Χανιωτάκη Νικόλαο.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

- **Απρίλιος 2013**
Σεμινάριο Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπία Μάζας της Ένωσης Ελλήνων Χημικών Περιφερειακού Τμήματος Κρήτης.
- **29 Μαρτίου 2014**
Συμμετοχή στο Πρώτο Συνέδριο του Ευρωπαϊκού προγράμματος **Chain Reaction** που διοργανώθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με θέμα τη διερευνητική μάθηση και την εφαρμογή της στη διδασκαλία των φυσικών επιστημών στη Δευτεροβάθμια εκπαίδευση.
- **21 Μαρτίου 2015**
Συμμετοχή στο Δεύτερο Συνέδριο του Ευρωπαϊκού προγράμματος **Chain Reaction** που διοργανώθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με θέμα τη διερευνητική μάθηση και την εφαρμογή της στη διδασκαλία των φυσικών επιστημών στη Δευτεροβάθμια εκπαίδευση.

- **21 Ιουλίου 2015**

Συμμετοχή σε εκπαιδευτικό σεμινάριο που διοργανώθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με θέμα την Επιστημονική Γραφή και υποενότητες:

- Journal analysis: maximizing the chances of getting your work published.
- Building a research paper (using models like Swales and Feak's CARS to model and write articles).

- **3 Οκτωβρίου 2015**

Συμμετοχή σε ημερίδα του Ευρωπαϊκού προγράμματος «**Chain Reaction**» που διοργανώθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με θέμα: «Φυσικές Επιστήμες και Διερευνητική Μάθηση, Ιδέες και Υλικό για την Ερευνητική Εργασία (Project).

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- **Σεπτέμβριος 2013-Δεκέμβριος 2013**

Βοηθός Προπτυχιακού Εργαστηρίου «Αναλυτική Χημεία Ι» Χειμερινού Εξαμήνου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

- **Σεπτέμβριος 2014-Δεκέμβριος 2014**

Βοηθός Προπτυχιακού Εργαστηρίου «Αναλυτική Χημεία Ι» Χειμερινού Εξαμήνου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

- **Σεπτέμβριος 2014-Ιανουάριος 2015**

Βοηθός Προπτυχιακού Μαθήματος “Αναλυτική Χημεία Ι” Χειμερινού Εξαμήνου Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Διεθνές Συνέδριο **“Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015)”**, (Sitges, Barcelona, Spain, 9 - 13 March 2015).

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ - POSTER

- Διεθνές Συνέδριο **“Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015)”**, (Sitges, Barcelona, Spain, 9 - 13 March 2015) με παρουσίαση ερευνητικής ανακοίνωσης (poster) με τίτλο:
“Nanostructured Semiconductor Materials for REDOX Reactions Through Field Enhancement”, G. Roussos, Y. Alifragis, M. Kagiampaki, G. Konstantinidis, N.A. Chaniotakis.
- Διεθνές Συνέδριο **“Euroanalysis 2015”**, (Bordeaux, France, 6 - 10 September 2015) με παρουσίαση ερευνητικής ανακοίνωσης (poster) με τίτλο:
“Field Enhancement of Nanostructured Electrodes for Electrochemical Reactions”, Nikos Chaniotakis, George Roussos, Yiannis Alifragis, Maria Kayampaki, George Konstantinidis.
- **12^ο Συνέδριο Χημείας Ελλάδος-Κύπρου**, (Θεσσαλονίκη, ΚΕΔΕΑ-ΑΠΘ, 8 – 10 Μαΐου 2015) με παρουσίαση ερευνητικής ανακοίνωσης (poster) με τίτλο:
Synthesis, Characterization and Proton conductivity of a series of functionalized zirconium based metal organic frameworks. Charis Gryparis , Ioannis Spanopoulos, Georgios Roussos, Nikos A. Chaniotakis and Pantelis N. Trikalitis.

ΠΡΟΦΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

- **Ημερίδα Οργανικής και Αναλυτικής Χημείας “Μαρία Χατζημαρινάκη”**, (Ηράκλειο, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 22/11/2014) με προφορική παρουσίαση με τίτλο:
«Ηλεκτροχημικά Ενεργές Νανοδομές για Ανίχνευση και Κατάλυση».