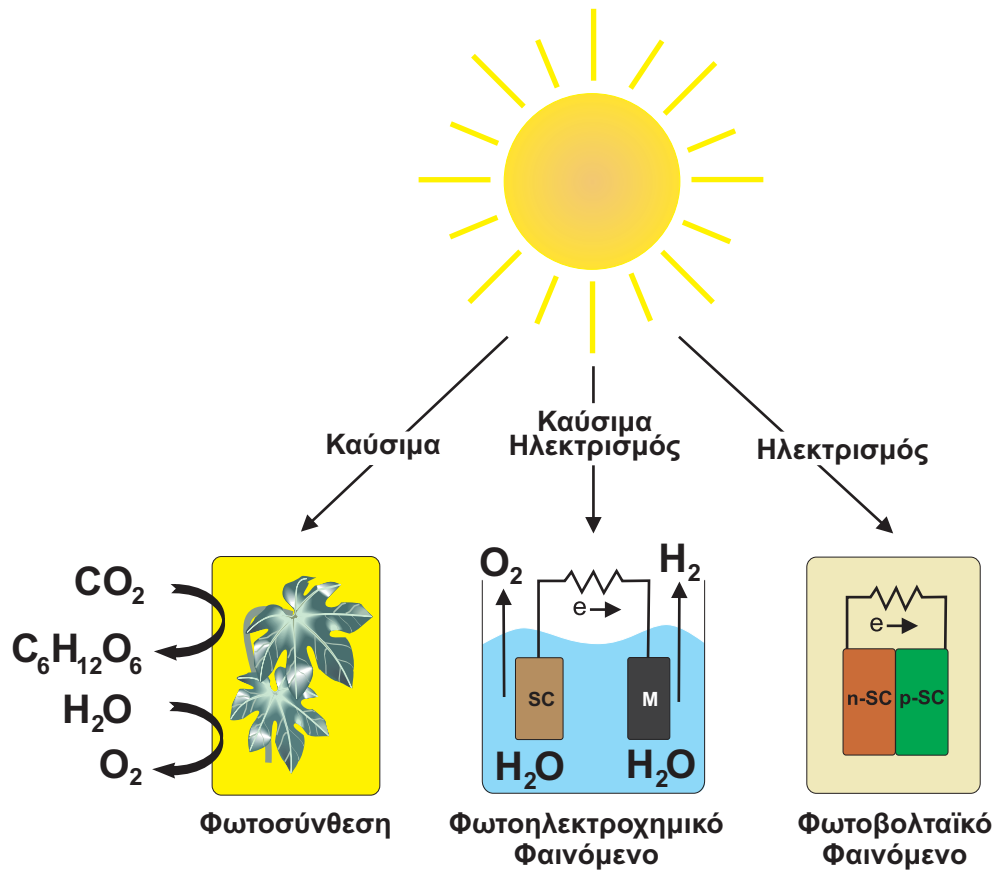


Ι. Πούλιος

Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών



Βασικές Αρχές και Εφαρμογές

Θεσσαλονίκη 2007

ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΟΥΛΙΟΣ
Αν. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Α. Π. Θ.

**Φωτοηλεκτροχημεία των Ημιαγωγών-
Βασικές Αρχές και Εφαρμογές**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2007

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι σημειώσεις αυτές έχουν γραφεί για το μάθημα «Φυσικοχημεία Υλικών» του Μεταπτυχιακού Κύκλου Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ. και συγκεκριμένα για την ειδίκευση «Φυσικοχημεία Υλικών και Ηλεκτροχημεία».

Η φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών αποτελεί ένα σχετικά καινούργιο πεδίο της κλασσικής ηλεκτροχημείας το οποίο πραγματεύεται τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στις επαφές ημιαγώγιμων υλικών με ηλεκτρολυτικά διαλύματα, απουσία και παρουσία φωτισμού. Η ανάπτυξή του ξεκίνησε μετά το 1950 και οφείλεται τόσο στην δυνατότητα εύρεσης μονοκρυσταλλικών ημιαγωγών κατάλληλων για βασικές έρευνες, όσο και στην καλύτερη κατανόηση πολλών φυσικοχημικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζουν οι ετεροεπαφές ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης σε σχέση με τις αντίστοιχες μέταλλο/ηλεκτρολύτης παρουσία φωτός κάνουν τα ημιαγώγιμα υλικά ιδιαίτερα ελκυστικά για εφαρμογές στον τομέα της αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας, της προστασίας του περιβάλλοντος, της χημικής απόξεσης, της αντιδιαβρωτικής προστασίας και πολλών άλλων. Οι δυνατότητες που παρέχονται από τη φωτοηλεκτροχημεία για την άμεση μετατροπή του ηλιακού φωτός σε χημική ή ηλεκτρική ενέργεια είχαν σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία ανάπτυξή της μετά τη δεκαετία του '70. Την εποχή εκείνη έκαναν την εμφάνισή τους τα πρώτα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, όπου η συμβολή μεγάλων ηλεκτροχημικών όπως π.χ. ο Gerischer κ.α. ήταν καθοριστική. Τα ανωτέρω στοιχεία αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των κοινών γαλβανικών στοιχείων και των φωτοβολταϊκών κυψελών και επιτυγχάνουν με κατάλληλες τροποποιήσεις, πλην της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, την απευθείας διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο (Honda και Fujishima).

Μεταξύ πολλών άλλων εφαρμογών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου στην προστασία του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα στην αδρανοποίηση τοξικών ουσιών και παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό και στον αέρα με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας (ετερογενής φωτοκατάλυση, φωτοηλεκτροκατάλυση), πεδίο με ιδιαίτερα έντονη ερευνητική δραστηριότητα την τελευταία δεκαετία.

Η φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών αποτελεί ένα διεπιστημονικό πεδίο το οποίο στηρίζεται σε αρχές προερχόμενες από τη φυσική των ημιαγωγών, την ηλεκτροχημεία και τη φωτοχημεία. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να δημιουργεί δυσκολίες στην κατανόηση ορισμένων εννοιών με τις οποίες οι φοιτητές με διαφορετικές βασικές σπουδές δεν είναι εξοικειωμένοι (π.χ. για τους φοιτητές χημείας

έννοιες της φυσικής των ημιαγωγών, ενώ αντίθετα έννοιες από την ηλεκτροχημεία για τους φοιτητές φυσικών τμημάτων).

Για το λόγο αυτό ο συγγραφέας προσπάθησε να λάβει υπόψιν του στη διάρθρωση των σημειώσεων αυτές τις ιδιαιτερότητες. Οι σημειώσεις αποτελούνται από εννέα κεφάλαια, στα πρώτα τέσσερα των οποίων γίνεται μία εισαγωγή στη φυσική των ημιαγωγών, στην κλασσική ηλεκτροχημεία, καθώς και στις ιδιότητες των ετεροεπαφών ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης απουσία και παρουσία κατάλληλου φωτισμού, ενώ στο κεφάλαιο 5 δίνονται στοιχεία που σχετίζονται με τις απαραίτητες πειραματικές διατάξεις και τον προσδιορισμό βασικών ημιαγωγίμων μεγεθών. Τέλος στα υπόλοιπα κεφάλαια γίνεται μία εισαγωγή στις εφαρμογές της φωτοηλεκτροχημείας των ημιαγωγών για την επίλυση ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων, λαμβάνοντας πάντα υπόψιν ότι ο βασικός στόχος είναι η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας.

Γ. Πούλιος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο		Σελίδα
1.	Μέταλλα-Ημιαγωγοί- Μονωτές.....	1
1. 1	Μέταλλα-Ημιαγωγοί- Μονωτές.....	3
1. 2	Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων	11
1. 2. 1	Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς.....	11
1. 2. 2	Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων σε οξειδοαναγωγικά συστήματα.....	14
1. 3	Οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.....	16
1. 4	Ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών.....	19
2.	Ηλεκτρολυτικά διαλύματα –Γαλβανικά Στοιχεία- Ημιστοιχεία.....	23
2. 1	Ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.....	25
2. 2	Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος.....	26
2. 3	Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.....	28
2. 4	Συντελεστής ενεργότητας- Ιονική ισχύς.....	31
2. 5	Ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα.....	32
2. 6	Γαλβανικά Στοιχεία-Ημιστοιχεία.....	37
2. 7	Ημιστοιχεία.....	41
2. 8	Νόμοι της ηλεκτρολύσεως του Faraday.....	46
3.	Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία και παρουσία φωτός	47
3. 1	Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία φωτός.....	49
3. 2	Διαφορική Χωρητικότητα, Εξίσωση Mott-Schottky.....	57
3. 3	Η επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του φωτός.....	61
4.	Διάβρωση-Φωτοδιάβρωση Ημιαγωγών.....	73
5.	Πειραματικές διατάξεις- Φωτοηλεκτροχημικός προσδιορισμός...	83
5. 1	Πειραματικές διατάξεις φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων.....	85
5. 2	Προσδιορισμός βασικών μεγεθών ημιαγώγιμων υλικών.....	90
6.	Αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών - Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.....	95
6. 1	Εισαγωγή.....	97
6. 2	Φωτοσύνθεση.....	99
6. 3	Φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	103
6. 3. 1	Φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου p-n και τύπου Schottky.....	104
6. 4	Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.....	110

6. 5	Φωτοεγκλωβισμός, Φωτοαπεγκλωβισμός.....	121
7.	Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική - Φωτοηλεκτρο- συνθετικά στοιχεία.....	125
8.	Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων.....	135
8. 1	Εισαγωγή.....	137
8. 2	Μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης.....	141
8. 3	Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης.....	146
8. 4	Ημιαγώγιμα υλικά-Καταλύτες.....	148
8. 5	Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία οξειδω- τικών ουσιών.....	149
8. 6	Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση.....	151
8. 7	Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων οργανικής προελεύσεως.....	152
8. 8	Ανάκτηση πολυτίμων και βαρέων τοξικών μετάλλων.....	155
8. 9	Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού και αέρα.....	157
8. 10	Οξειδωση αερίων ρύπων.....	158
8. 11	Φυσικές συνθήκες φωτισμού.....	162
8. 12	Συμπεράσματα.....	166
9.	Ημιαγώγιμα υλικά.....	167
9.1	Εισαγωγή	169
9.2	Πυρίτιο (Si)	170
9.3	Ημιαγώγιμα Οξειδία	171
9.4	Ενώσεις του S, Se, Te, GaAs, InP και GaP	176
	Ημιαγώγιμα υλικά οργανικής προελεύσεως	179
	Παραρτήματα	
Π 1	Προτεινόμενη βιβλιογραφία.....	185
Π 2	Φυσικά Μεγέθη.....	193
Π 3	Ηλεκτροχημική σειρά των ημιστοιχείων.....	197

Κεφάλαιο

1

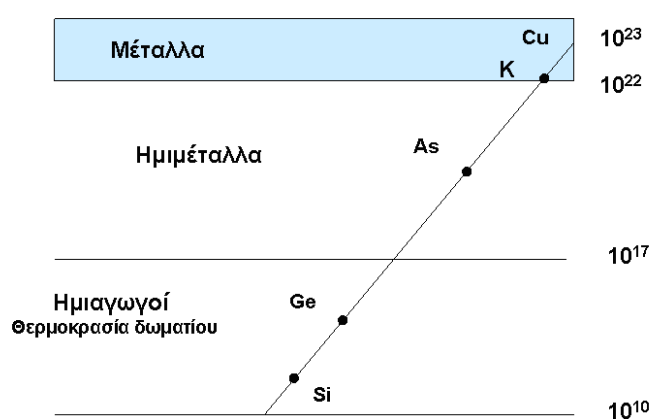
ΜΕΤΑΛΛΑ-ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΜΟΝΩΤΕΣ

1.1 Μέταλλα-Ημιαγωγοί-Μονωτές

Ως γνωστόν, τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Χωρίς ο συγγραφέας να θέλει να υπεισέλθει στη φυσική των ημιαγωγών, θεωρεί σκόπιμο να αναφέρει ορισμένα στοιχεία, βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του γεγονότος ότι η διαφορετικότητά τους αυτή επιδρά στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται, κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του *θερμικού συντελεστή της αντίστασης* από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ηλεκτρική *ειδική αντίσταση* (ρ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των 10^{-6} Ohm.cm, για δε τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm.cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση η ρ βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 10^{-2} - 10^9 Ohm.cm.

Η αντίσταση στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των φορέων που συνεισφέρουν στην αγωγή και ο οποίος είναι διαφορετικός για τις τρεις προαναφερθείσες περιπτώσεις. Αντιπροσωπευτικά δίνονται στο Σχ. 1.1 οι συγκεντρώσεις των φορέων (φορείς cm^{-3}) στις διάφορες υποκατηγορίες των στερεών.



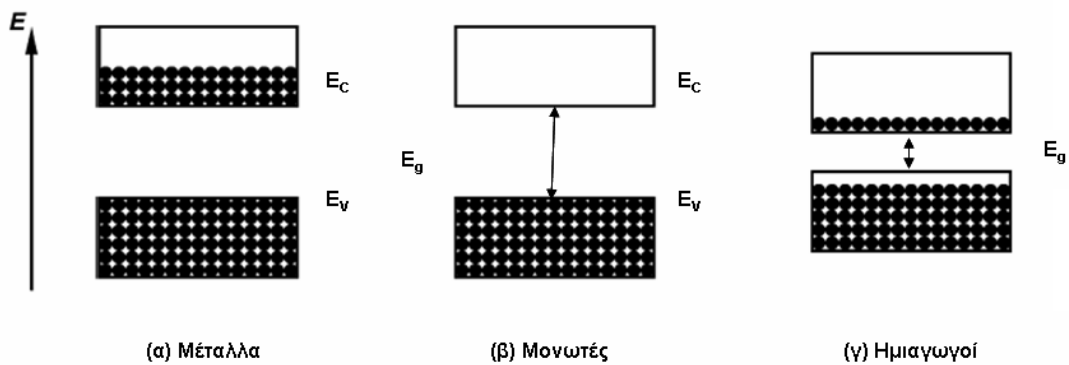
Σχήμα 1.1: Συγκεντρώσεις φορέων σε μέταλλα, ημιμέταλλα και ημιαγωγούς. Η περιοχή των ημιαγωγών μπορεί να επεκταθεί περισσότερο αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ατόμων προσμίξεως.

Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου που

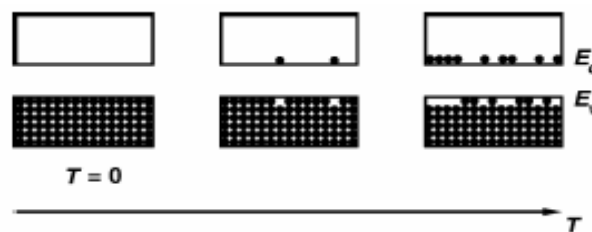
βρίσκεται στην εξωτερική στοιβάδα σθένους, κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μεταξύ του ανώτατου ενεργειακού άκρου των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών (E_V) στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και του κατώτατου ενεργειακού άκρου των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών (E_C) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται **χάσμα ζώνης** ή αλλιώς **απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα** (E_g).

Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους και καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη διαφορετική συμπεριφορά των υλικών αυτών, δίνεται δε από τη σχέση $E_g = E_C - E_V$

Όταν $E_g \ll kT$ (~ 0.025 eV), ή αλλιώς όταν μεταξύ του ανώτατου ενεργειακού άκρου της ζώνης σθένους (ΖΣ) και του κατώτατου ενεργειακού άκρου της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές, τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα **μέταλλα** (Σχ.1.2α). Σ' αυτή την περίπτωση οι *κατειλημμένες και μη κατειλημμένες* ενεργειακές καταστάσεις έχουν περίπου την ίδια ενέργεια, έτσι ώστε με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου το ηλεκτρόνιο μπορεί να μετακινείται από το ένα τροχιακό στο άλλο χωρίς ή με μια πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).

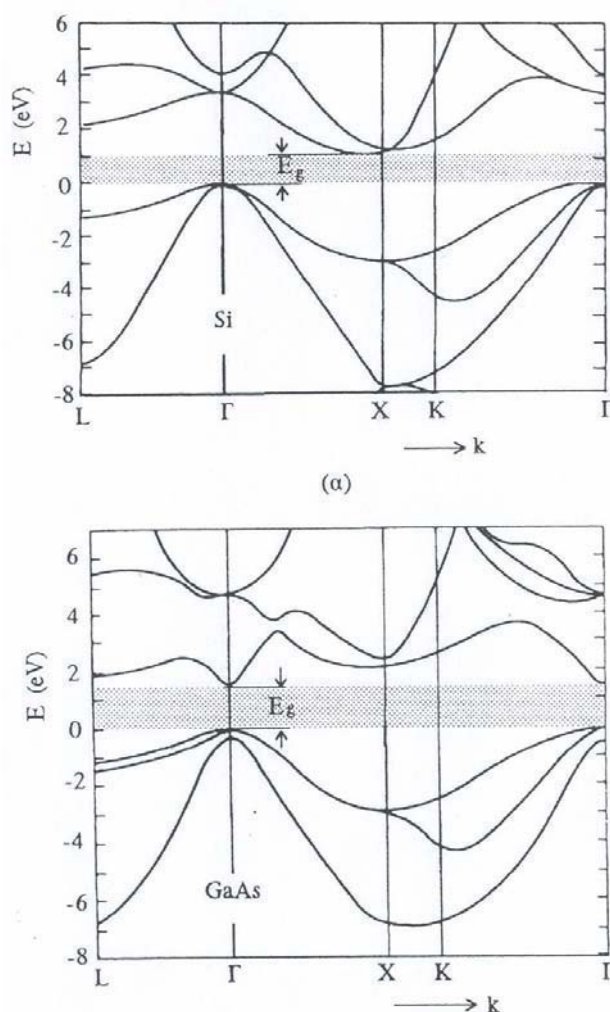


Σχήμα 1.2: Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές, σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών.



Σχήμα 1.3: Ημιαγωγός σε $T=0$ K ως μονωτής και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (π.χ. Si, $E_g = 1.1$ eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή (Σχ. 1.2γ και 1.3). Στην περίπτωση αυτή λόγω της θερμικής κίνησης λαμβάνει χώρα μερική μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ αφήνοντας πίσω μια μη κατειλημμένη θέση (κενή θέση ηλεκτρονίου), η οποία είναι θετικά φορτισμένη ονομάζεται οπή (h^+), και συνεισφέρει εξίσου στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών.



Σχήμα 1.4: Ενεργειακές ζώνες ενός ημιαγωγού με έμμεσο (Si) και άμεσο (GaAs) ενεργειακό χάσμα.

Τέλος, σε ενώσεις με $E_g \sim 4-5$ eV η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, ως αποτέλεσμα της θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, σε θερμοκρασία δωματίου είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχ.1.2β). Πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι

περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός ($T=0$ K) οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές (Σχ. 1.3).

Χημικά στοιχεία όπως το Si, Ge ή Se που δημιουργούν καθαρούς τέλειους κρυστάλλους και εμφανίζουν ημιαγωγιμες ιδιότητες ονομάζονται **ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors)** και ξεχωρίζουν από τους ημιαγωγούς που περιέχουν προσμίξεις ή ατέλειες και ονομάζονται **ημιαγωγοί προσμίξεων** ή **εξωγενείς (extrinsic semiconductors)**. Η προέλευση των φορέων αγωγιμότητας του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- , h^+) στα δύο είδη ημιαγωγών είναι διαφορετική.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς οι ατέλειες δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-) να ισούται με αυτήν των οπών (h^+), επειδή το κάθε ηλεκτρόνιο έχει παραχθεί από θερμική διέγερση από τη ζώνη σθένους. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς που βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας η συγκέντρωση των e^- (n_o) και των οπών h^+ (p_o) δίνεται κατά προσέγγιση, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, από τον τύπο:

$$n_i^2 = n_o p_o = 2.5 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (1.1)$$

Στην περίπτωση του Si ισχύει στους 25 °C

$$n_o = p_o = 1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Ένας ημιαγωγός, ο οποίος βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία και δεν δέχεται εξωτερικές επιδράσεις (ακτινοβολίες, ισχυρά πεδία, κτλ), βρίσκεται σε κατάσταση **θερμοδυναμικής ισορροπίας**. Στην κατάσταση αυτή οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών είναι σταθερές με το χρόνο και βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι όσα e^- διεγείρονται θερμικά από τη ζώνη σθένους ή τους δότες (βλέπε παρακάτω), τόσα και την εγκαταλείπουν επιστρέφοντας στην αρχική τους θέση. Το ίδιο ισχύει και για τις οπές. Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας οι ρυθμοί διέγερσης και αποδιέγερσης είναι ίσοι μεταξύ τους. Τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια παραμένουν για κάποιο χρονικό διάστημα στη ζώνη αγωγιμότητας προτού την εγκαταλείψουν και επιστρέψουν στη ζώνη σθένους. Ο μέσος όρος των χρόνων ονομάζεται **χρόνος ζωής** των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή οπών.

Η διατάραξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας λόγω εξωτερικών επιδράσεων (ηλεκτρικά πεδία, φωτισμός) αυξάνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων και οπών κατά Δn και Δp αντίστοιχα. Οι επιπλέον φορείς λόγω των εξωτερικών επιδράσεων ονομά-

ζονται *φορείς σε περίσσεια*. Όταν δε οι συγκεντρώσεις Δn και Δp , των ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα, είναι ανεξάρτητες του χρόνου τότε λέμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία και οι ρυθμοί διέγερσης και αποδιέγερσης είναι ίσοι μεταξύ τους.

Εκτός των ενδογενών ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν και τη μειοψηφία των ημιαγωγίμων υλικών, ημιαγωγιμες ιδιότητες παρουσιάζουν και πολλοί μονωτές λόγω των ατελειών που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή τους ή των προσμίξεων που υπάρχουν σ' αυτή. Επιπλέον οι ατέλειες ή οι προσμίξεις όταν υπάρχουν, μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά τις ημιαγωγιμες ιδιότητες και των ενδογενών ημιαγωγών. Η συνειδητή προσθήκη προσμίξεων σ' έναν ημιαγωγό ή μονωτή ονομάζεται **εμπλουτισμός (doping)**. Ο εμπλουτισμός είναι μια διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αντικατάσταση ενός ατόμου στο πλέγμα του μητρικού κρυστάλλου από ένα άλλο άτομο με διαφορετικό σθένος και οδηγεί σε *ημιαγωγούς n-τύπου*, όπου οι φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια, και σε *ημιαγωγούς p-τύπου* όταν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές. Τα άτομα αυτά ονομάζονται *δότες* ή *δέκτες* ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Συνήθως οι *δότες* (N_D) και οι *δέκτες* (N_A) ηλεκτρονίων σ' έναν ημιαγωγίμο κρύσταλλο είναι ουδέτερα άτομα τα οποία κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες δίνουν ή δέχονται ηλεκτρόνια. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και με ενώσεις με ενεργειακό χάσμα μέχρι και 3.5 eV.

Μια ατέλεια δότη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια και θετική όταν είναι κενή. Ο ιονισμός ενός δότη μπορεί να γραφεί



Το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο από την ατέλεια D_0 είναι η *ενέργεια ιονισμού του δότη*. Η ενεργειακή στάθμη του δότη βρίσκεται στην ενέργεια E_D , η οποία βρίσκεται σε μία απόσταση κάτω από την E_C , έτσι ώστε η ενεργειακή διαφορά $E_C - E_D$ να είναι η ενέργεια ιονισμού του δότη (Σχήμα 1.5).

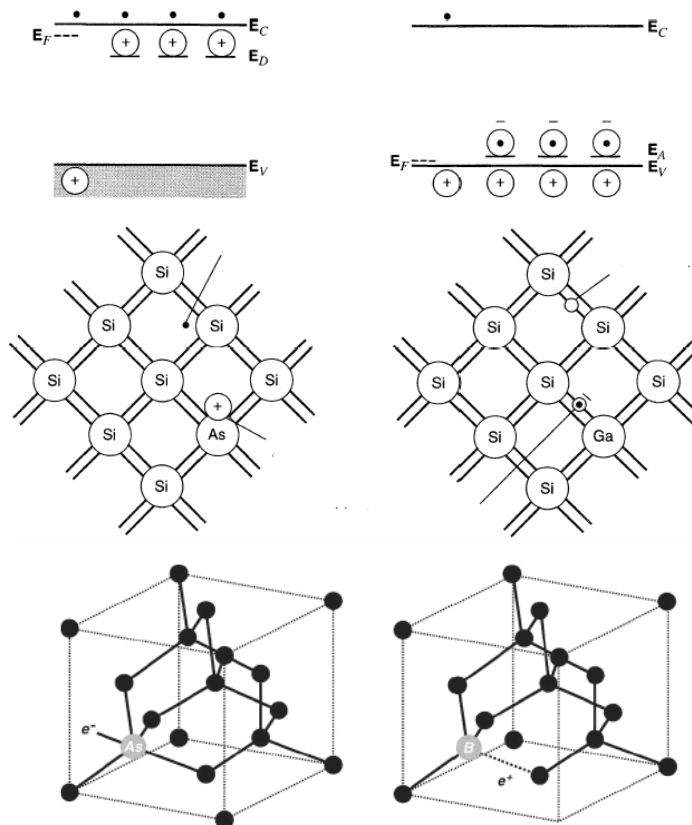
Μια ατέλεια δέκτη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από οπή (απουσία ηλεκτρονίου), και αρνητική όταν είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο. Ο ιονισμός του δέκτη μπορεί να γραφεί



Το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για να ελευθερωθεί η σπή από την ατέλεια A_0 (διέγερση ενός ηλεκτρονίου στο δέκτη από την ζώνη σθένους) είναι η *ενέργεια ιονισμού του δέκτη*. Η ενεργειακή στάθμη του δέκτη, E_A , βρίσκεται σε μια απόσταση πάνω από τη ζώνη σθένους, που αντιστοιχεί στην ενέργεια ιονισμού του δέκτη, $E_A - E_V$.

Στο Σχήμα 1.5 δίδεται η περίπτωση του ενδογενούς ημιαγωγού, Si, ο οποίος με την εμφύτευση ιόντων As και B ή Ga μετατρέπεται σε n- και p-ημιαγωγό αντίστοιχα.

Ατέλειες που διαφέρουν στο σθένος περισσότερο από μια μονάδα από το άτομο το οποίο υποκαθιστούν, δημιουργούν βαθιές στάθμες, δηλαδή στάθμες που βρίσκονται 0.1 eV ή περισσότερο μακριά από τα άκρα της ταινίας σθένους ή αγωγιμότητας, για p-τύπου ή n-τύπου ημιαγωγούς αντίστοιχα.

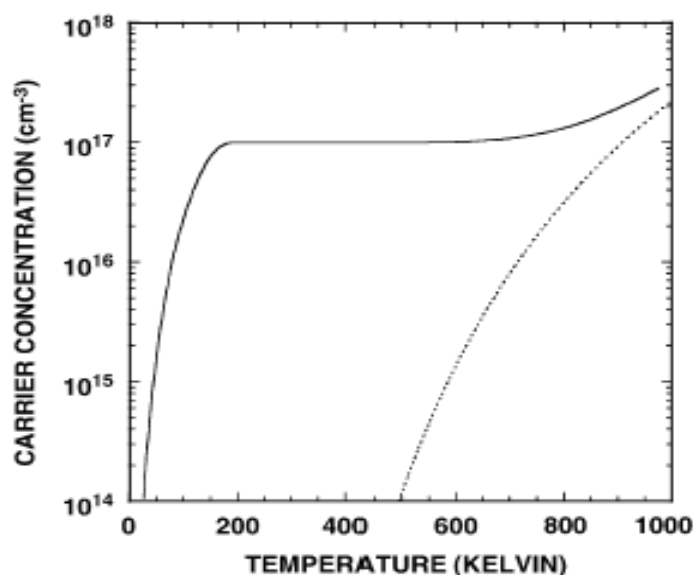


Σχήμα 1.5: Μετατροπή του ενδογενούς Si, σε n- ή p-τύπου ημιαγωγό

Η συνειδητή εμφύτευση δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό ή μονωτή (doping) μεταβάλλει πολλές χαρακτηριστικές ιδιότητες του υλικού (π.χ. αγωγιμότητα, συντελεστή απορρόφησης, κτλ.) και αποτελεί μια πολύ σημαντική διεργασία στην τεχνολογία των ημιαγωγών. Διατάξεις όπως η επαφή p-n, η επαφή Schottky, τα MOSFET κ.τ.λ. στηρίζονται στο γεγονός, ότι μέσω αυτών των διεργασιών εμφύτευσης, είναι δυνατή η μεταβολή του τύπου και του μεγέθους της

αγωγιμότητας (n- ή p-τύπου), καθώς και άλλων παραμέτρων (φωτοαγωγιμότητα, κτλ.) ενός ημιαγώγιμου υλικού.

Στο Σχήμα 1.6 δίνεται η συμπεριφορά ενός n-τύπου ημιαγωγού με αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητά του (συγκέντρωση των φορέων, ηλεκτρονίων) καθορίζεται από τους ιονισμένους δότες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η προσφερόμενη εξωτερικά ενέργεια δεν είναι αρκετή για την θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ, ενώ μπορεί να ιονίσει μερικούς από τους δότες. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας επέρχεται πλήρης ιονισμός όλων των δοτών, ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.6: Συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας (e^-) σε n-τύπου ημιαγωγό με $N_D=10^{17}$ cm^{-3} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. *Συνεχής γραμμή:* Συγκέντρωση εξωγενών φορέων. *Διακεκομμένη γραμμή:* Συγκέντρωση ενδογενών φορέων

Σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ όλοι οι δότες είναι ήδη ιονισμένοι, η επιπλέον συγκέντρωση των ηλεκτρονίων προέρχεται τώρα από τη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων, λόγω της επαρκούς θερμικής ενέργειας η οποία καθιστά δυνατή τη μετάβαση των e^- από τη ΖΣ στη ΖΑ.

Το πόσο σημαντική μπορεί να είναι η αύξηση της αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού από την προσθήκη προσμίξεων φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα. Αν σε κρύσταλλο καθαρού γερμανίου (Ge) με ειδική αντίσταση $50 \Omega \text{ cm}$ προστεθούν δότες με συγκέντρωση $N_D=4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, τότε η αγωγιμότητά του αυξάνει τόσο πολύ, ώστε η ειδική αντίστασή του γίνεται $3.5 \Omega \text{ cm}$. Δεδομένου ότι η πυκνότητα της ύλης είναι 10^{23}

άτομα ανά cm^{-3} , η προσθήκη 1 ατόμου δότη σε 10^8 άτομα Ge είναι επαρκής για αλλαγή της αγωγιμότητας κατά μία τάξη μεγέθους. Οι διατάξεις που προαναφέρθηκαν παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι η αγωγιμότητά τους μπορεί να μεταβληθεί επιλεκτικά κατά το δοκούν, μέσω προσμίξεων.

Ημιαγώγιμες ιδιότητες εμφανίζει ένα μεγάλο πλήθος χημικών ενώσεων οι οποίες, είτε παρασκευάζονται συνθετικά, είτε υπάρχουν στη φύση υπο μορφή ορυκτών. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται επιλεκτικά στοιχεία και χημικές ενώσεις με τεχνολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν ημιαγώγιμες ιδιότητες.

Πίνακας 1.1: Στοιχεία και ενώσεις με ημιαγώγιμες ιδιότητες

Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)	Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)
Στοιχεία	n-, p-Si	1.10	III-V	AlAs	2.4
	Ge	0.68		AlSb	1.5
	Se	2.10		n-, p-GaAs	1.4
	Te	0.34		n-, p-InP	1.2
I-V	a-Sn	0.08	III-VI	Al_2O_3	> 5
	KSb	0.9		Al_2S_3	4.1
	Cs_2Bi	0.5		Al_2Se_3	3.1
I-VI	Cu_2O	2.0		Al_2Te_3	2.5
	Ag_2S	0.9		p-GaS	2.5
I-VII	CuBr	2.9		p-GaSe	2.0
	AgI	2.8		p-GaTe	1.5
II-IV	Mg_2Sn	0.3		In_2O_3	3.5
	Ca_2Si	1.9		n- In_2S_3	2.0
II-V	Zn_3P_2	1.15		n- In_2Se_3	1.2
	Zn_3As_2	1.0		p-, n-InSe	1.2
II-VI	CaS	5.4		n- In_2Te_3	1.0
	MgSe	5.6		IV-IV	n-, p-SiC
	n-ZnO	3.2	IV-VI	n- TiO_2	3.0
	n-ZnS	3.7		n- SnO_2	4.3
	n-ZnSe	2.6		n-, p-SnS	1.3
	n-ZnTe	2.1		PbS	0.4
	n-CdS	2.4		n- SrTiO_3	3.2
	n-CdSe	1.7			

1.2 Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων

1.2.1 Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς

Το επίπεδο Fermi ή αλλιώς *ενέργεια Fermi* (E_F) αποτελεί μία σημαντική παράμετρο τόσο για τα μέταλλα, όσο και για τους ημιαγωγούς. Από θερμοδυναμικής απόψεως η E_F δίνει την ενέργεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Ένας ισοδύναμος ορισμός προέρχεται από τη στατιστική θερμοδυναμική, σύμφωνα με την οποία, το επίπεδο Fermi είναι η ενέργεια στην οποία η πιθανότητα μιας ενεργειακής καταστάσεως να είναι κατειλημμένη από ένα e^- είναι 1/2. Σε πρώτη προσέγγιση όλες οι ενεργειακές καταστάσεις κάτω από την ενέργεια Fermi είναι κατειλημμένες με ηλεκτρόνια, ενώ όλες οι καταστάσεις πάνω από την E_F άδειες. Η πιθανότητα πληρώσεως αυξάνει με ενέργειες μεγαλύτερες από E_F και μειώνεται με $E < E_F$, ενώ όταν $E = E_F$ η πιθανότητα είναι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, 1/2. Η συνάρτηση κατανομής, δηλαδή η πιθανότητα μία ενεργειακή κατάσταση E να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής των Fermi-Dirac

$$f = \frac{1}{1 + \frac{\exp(E - E_F)}{kT}} \quad (1.4)$$

- Στα μέταλλα το επίπεδο Fermi οριοθετεί την περιοχή των δεσμευμένων από τα αδέσμευτα ενεργειακά τροχιακά.
- Στους ημιαγωγούς η E_F βρίσκεται μέσα στα όρια του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Στην περίπτωση δε των ενδογενών ημιαγωγών η στάθμη E_F βρίσκεται σχεδόν στο μέσο του ενεργειακού χάσματος (Σχ. 1.7 και εξ. 1.5).

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1.5)$$

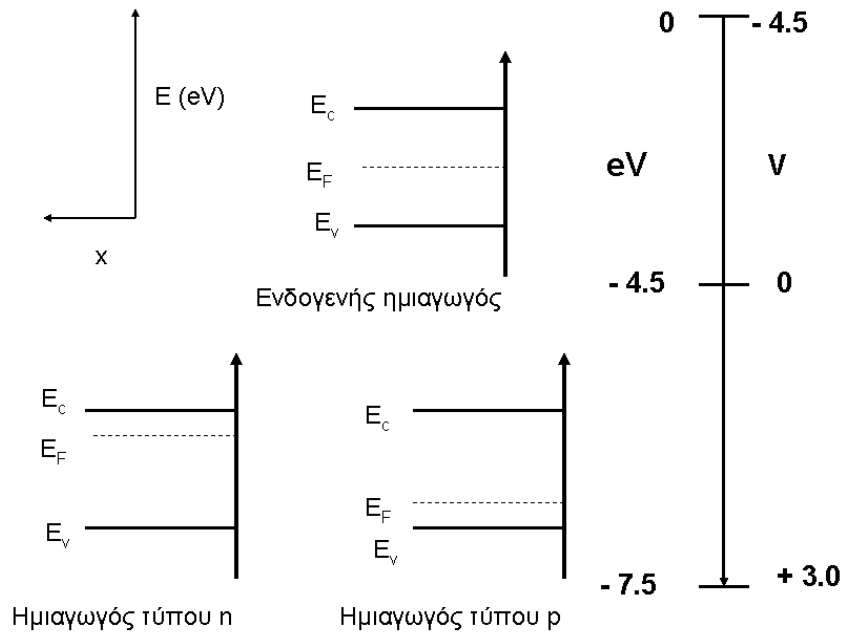
Στους ημιαγωγούς n- και p-τύπου η E_F μετατοπίζεται προς το κάτω άκρο της ΖΑ ή προς το επάνω άκρο της ΖΣ αντίστοιχα (Σχ. 1.7). Η θέση της εξαρτάται από τον αριθμό των φορέων (δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων) στον κρύσταλλο. Για την περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού ισχύει:

$$E_F = \frac{E_c - E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (1.6)$$

όπου N_D η συγκέντρωση των εξωγενών φορέων (δοτών) και

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.7)$$

N_C η ενεργή πυκνότητα καταστάσεων.



Σχήμα 1.7: Ενεργειακή κατάσταση των 3 κυριότερων ημιαγωγικών τύπων.

Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών ενός ημιαγωγικού κρυστάλλου στη ΖΑ και ΖΣ αντίστοιχα δίνονται από τις σχέσεις

$$n_o = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad \text{και} \quad p_o = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (1.8)$$

όπου N_C και N_V η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) και σθένους (ΖΣ) αντίστοιχα.

Το γινόμενο δε των συγκεντρώσεων των e^- και h^+ ισούται με

$$n_o p_o = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1.9)$$

και αποτελεί σε μία δεδομένη θερμοκρασία μέγεθος ανεξάρτητο από τη στάθμη Fermi και τον τύπο αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Οι σχέσεις 1.8 και 1.9 ισχύουν για όλων των ειδών τους ημιαγωγούς (ενδογενείς, εξωγενείς), για την περίπτωση που η $E_C - E_F$ και η $E_F - E_V$ παίρνει τιμές μερικών kT πάνω ή κάτω από την ενέργεια Fermi. Τότε ισχύει η κατανομή Boltzmann.

Στην περίπτωση των ενδογενών ημιαγωγών, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ισχύει $n_o = p_o$.

Στην ηλεκτροχημεία οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται έχουν συνήθως συγκέντρωση φορέων της τάξεως των $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$ με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi να βρίσκεται 0.1-0.2 eV κάτω από το κάτω άκρο της ΖΑ (E_C) ή πάνω από το επάνω άκρο της ΖΣ (E_V) για ημιαγωγούς τύπου n- ή p- αντίστοιχα. Από πρακτικής απόψεως είναι δυνατή η ταύτιση της E_F με την E_C ή την E_V .

Στην περίπτωση που ο αριθμός των φορέων είναι μεγαλύτερος από τον προαναφερόμενο, το E_F βρίσκεται μέσα στη στοιβάδα σθένους ή αγωγιμότητας και το υλικό χάνει τις ημιαγωγίμες ιδιότητες του (εκφυλισμένο).

Απουσία εξωτερικού πεδίου ή επιφανειακών καταστάσεων (ιδανικός κρύσταλλος) και σε κατάσταση ισορροπίας, η τιμή του E_F είναι ίδια σε όλον τον κρύσταλλο (επιφάνεια και εσωτερικό). Η κατάσταση αυτή ονομάζεται *κατάσταση flat band*.

Στο Σχ. 1.7 δίνεται η ενεργειακή κατάσταση ενός ενδογενούς, ενός n- και ενός p- ημιαγωγού, όπως θα χρησιμοποιηθεί στις παρούσες σημειώσεις.

Ως κάθετος άξονας ορίζεται η ενέργεια ως προς μια ενέργεια αναφοράς και ως οριζόντιος άξονας η απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Βάσει συνθήκης η E_F και γενικά η ενέργεια ορίζεται ως προς τη ενέργεια του e^- στο κενό.

Η E_C ορίζει το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και η E_V το επάνω άκρο της ζώνης σθένους. Το ενεργειακό χάσμα E_g ορίζεται ως η διαφορά $E_C - E_V$, ενώ η στάθμη της ενέργειας Fermi διαφέρει ανάλογα με το είδος του ημιαγωγού.

Για την περίπτωση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διαφασική επαφή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και για λόγους καθαρά πρακτικούς, είναι αποτελεσματικότερη η χρησιμοποίηση του δυναμικού αντί της ενέργειας, μια και το πρώτο αποτελεί ένα εύκολα μετρήσιμο μέγεθος. Βάσει δε της σχέσης

$$V = -e4.5(eV) - E \quad \text{ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ} \quad (1.10)$$

είναι δυνατή η συσχέτιση της κλίμακας δυναμικών (π.χ. πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΠΗΥ) με την κλίμακα της ενέργειας ως προς το κενό (Σχ. 1.7).

Η συσχέτιση αυτή μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε με ηλεκτροχημικές μεθόδους βασικές φυσικές παραμέτρους ενός ημιαγωγίμου υλικού (π.χ. E_g , E_C , E_V).

1.2.2 Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων σε οξειδοαναγωγικά συστήματα

Κατά τρόπο ανάλογο με το επίπεδο Fermi στα στερεά, μπορεί και για ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα να εισαχθεί το μέγεθος E_{redox} το οποίο δίνει την ενέργεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στο διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό ορίζεται το επίπεδο Fermi (οξειδοαναγωγική ενέργεια Fermi) των ηλεκτρονίων ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος στο διάλυμα (Σχ. 1.8).

Προς αποφυγή παρεξηγήσεων ο όρος αυτός δεν σχετίζεται με ελεύθερα e^- στο διάλυμα, αλλά χαρακτηρίζει την ύπαρξη ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος με ενέργεια E_{redox} . Συγκεκριμένα, σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα μετάβαση των e^- από το E_{redox} στο ηλεκτρόδιο, ούτε και αντίστροφα. Η μετάβαση γίνεται μόνο από τα E_{red} ή E_{ox} στη ΖΣ ή ΖΑ αντίστοιχα.

Σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπου υπάρχουν και οι δύο μορφές Red και Ox πραγματοποιείται η αντίδραση



και ισχύει ο τύπος του Nernst

$$V_{Redox} = V_{o,Redox} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} \quad (1.12)$$

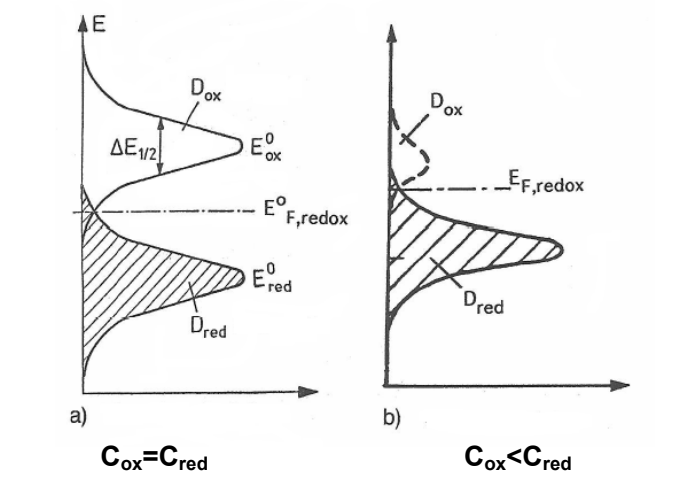
Όπου V_{Redox} το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος, ενώ για την αντίστοιχη ενέργεια Fermi ισχύει

$$E_{redox} = -eV_{redox} \quad \text{ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ} \quad (1.13)$$

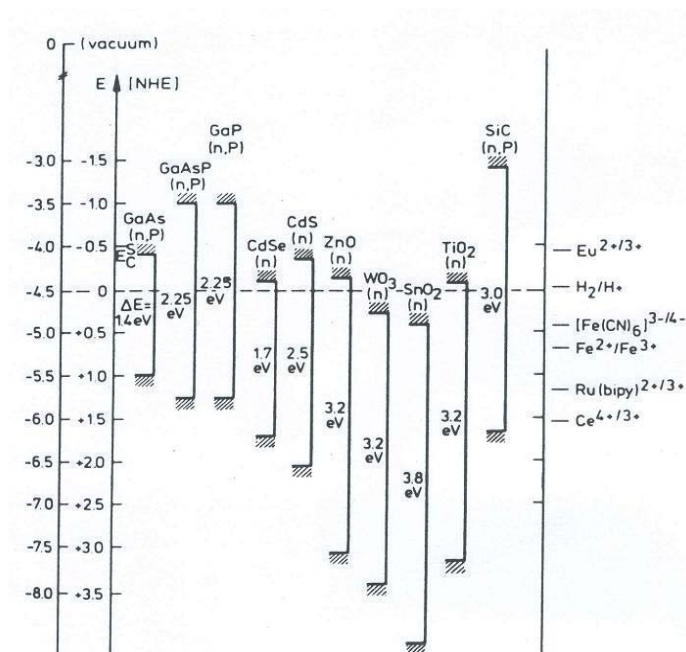
Στην περίπτωση δε που $C_{red}=C_{ox}$ η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων στο διάλυμα δίνεται από τον τύπο

$$E_{redox} = E_{o,redox} = -eV_{o,redox} \text{ ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ} \quad (1.14)$$

Στο Σχ. 1.8 δίνονται σχηματικά οι κατειλημμένες (Red) και οι μη κατειλημμένες (Ox) ενεργειακές καταστάσεις ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις των Ox και Red, ενώ στο Σχ. 1.9 η θέση των E_c , E_v , E_g και το E_{Redox} διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον από φωτοηλεκτροχημική άποψη.



Σχήμα 1.8: Ενεργειακή κατάσταση ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος



Σχήμα 1.9: Θέση της E_v , E_c , του E_g και του E_{redox} διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

1.3 Οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών περιλαμβάνουν μία ευρεία κατηγορία φαινομένων (διάθλαση, ανάκλαση, απορρόφηση), που έχουν σχέση, είτε με την αλληλεπίδραση του φωτός με τα ηλεκτρόνια μέσα στο κρύσταλλο, είτε με τη δημιουργία φωτός από τα ηλεκτρόνια του στερεού κάτω από κατάλληλες συνθήκες (φθορισμός, φωσφορισμός, κτλ.). Στις περιπτώσεις εκείνες που η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος οδηγεί σε αύξηση των e^- και των h^+ στον κρύσταλλο κατά Δn και Δp αντίστοιχα, άρα και σε αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού, έχουμε την εμφάνιση του φαινομένου της *φωτοαγωγιμότητας*, στο οποίο βασίζεται πλήθος διατάξεων όπως φωτοκύτταρα, ξηρογραφία, φωτοβολταϊκά στοιχεία, κά.

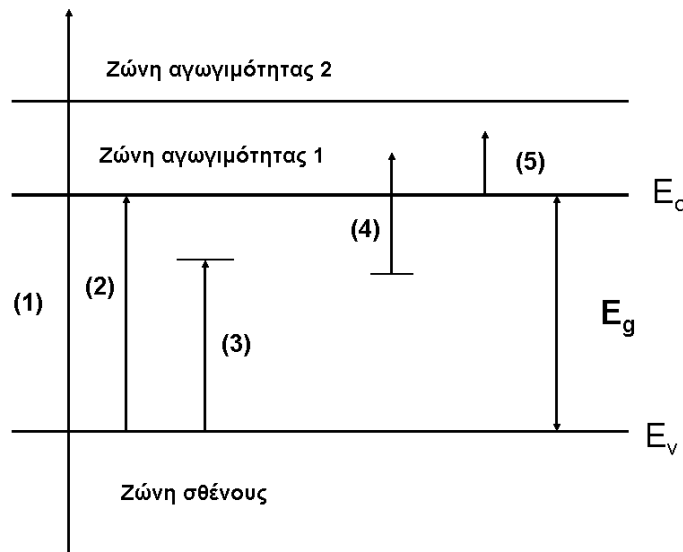
Από τα φαινόμενα αυτά, η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα ημιαγωγίμο υλικό παρουσιάζει για τους σκοπούς του παρόντος μαθήματος, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Η αλληλεπίδραση του φωτός με έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και το είδος του στερεού, οδηγεί σε 5 βασικές κατηγορίες απορρόφησης (βλέπε Σχήμα 1.10), οι οποίες αναφέρονται παρακάτω

1) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ζώνη σθένους σε υψηλότερα ευρισκόμενες ταινίες αγωγιμότητας (περίπτωση 1).

2) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ζώνη σθένους στη χαμηλότερα ευρισκόμενη ζώνη αγωγιμότητας, με μια ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια ίση με την ενέργεια που αντιστοιχεί στο E_g . Διακρίνονται δε σε *άμεσες μεταπτώσεις* όταν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και *έμμεσες μεταπτώσεις* όταν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και ένα *φωνόνιο*. Ο συντελεστής απορρόφησης ελαττώνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, καθώς η ενέργεια του φωτονίου πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια του E_g (περίπτωση 2, βλέπε Σχ. 1.12).

3) Οπτική διέγερση που παράγει ένα συζευγμένο ζεύγος e^-/h^+ , γνωστό ως *εξιτόνιο*, που απαιτεί λιγότερη ενέργεια από εκείνη για να παραχθεί ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής. Το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα μεταφοράς ενέργειας μέσα στον κρύσταλλο, χωρίς όμως μεταφορά φορτίου. Ο διαχωρισμός αυτών των ζευγών σε ελεύθερους φορείς μπορεί να γίνει θερμικά, εκτός και αν γίνει επανασύνδεσή τους με ταυτόχρονη εκπομπή φωτεινής ενέργειας χαμηλότερου μήκους κύματος (περίπτωση 3). Το συζευγμένο ζεύγος e^-/h^+ μπορεί να παραλληλισθεί με τα *ζεύγη ιόντων* σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπου τα ανιόντα και κατιόντα βρίσκονται σε μία απόσταση και αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο το οποίο δεν μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.

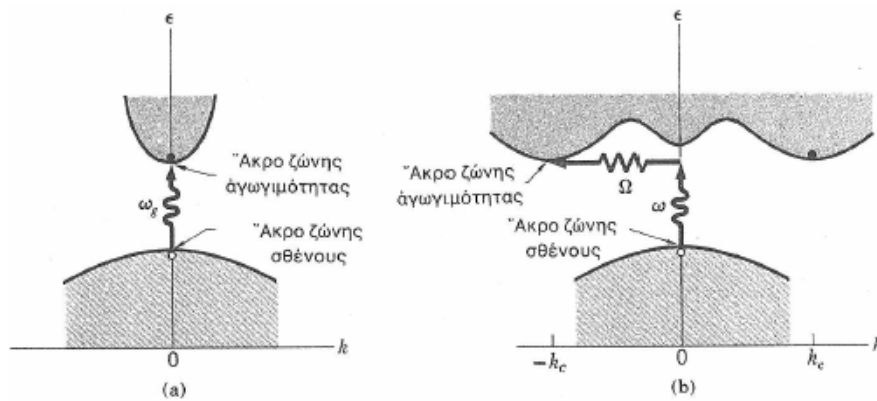


Σχήμα 1.10: Χαρακτηριστικοί τύποι οπτικών μεταπτώσεων στο μοντέλο της επίπεδης ταινίας (ζώνης).

4) Στην περίπτωση ύπαρξης ατελειών στον ημιαγωγίμο κρύσταλλο με στάθμες ενέργειας ευρισκόμενες μέσα στο ενεργειακό του χάσμα, η απορρόφηση φωτός ενέργειας μικρότερης από το E_g προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας από τις στάθμες των ατελειών που είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια (περίπτωση 4).

5) Απορρόφηση φωτονίων από ελεύθερους φορείς (δότες, δέκτες) προκαλώντας μια μετάπτωση σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στην ίδια ζώνη ή και σε υψηλότερες (περίπτωση 5).

Εξ αυτών μας ενδιαφέρει η περίπτωση 2, δηλαδή η μετάπτωση από τη ΖΣ στη ΖΑ. Αν η διαδικασία απορρόφησης περιλαμβάνει ένα φωτόνιο ονομάζεται *άμεση μετάπτωση* και λαμβάνει χώρα με την κατανάλωση της ελάχιστης δυνατής ενέργειας, ενώ στην περίπτωση που η απορρόφηση ενός φωτονίου συνοδεύεται με εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωνονίου η μετάπτωση ονομάζεται *έμμεση* (Σχήμα 1.11). Βάσει αυτής της ιδιότητας οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε αυτούς με *άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα* (*direct και indirect energy gap*).



Σχήμα 1.11: Σχηματική παράσταση άμεσης (α) και έμμεσης (β) μετάπτωσης από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Ο απλούστερος τρόπος για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων ενός ημιαγωγού είναι η μέτρηση του φάσματος απορρόφησής του,

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l) \quad (1.15)$$

όπου I και I_0 η ένταση της προσπίπτουσας και εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας αντίστοιχα και l το πάχος του δείγματος. Ο συντελεστής α ονομάζεται *συντελεστής οπτικής απορρόφησης*, είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για ένα ημιαγωγικό υλικό, ενώ η τιμή $1/\alpha$ δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο.

Ισχύει

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (1.16)$$

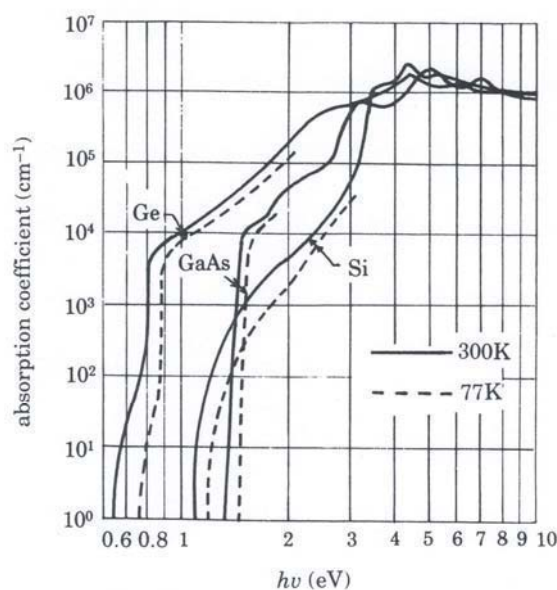
Με

$$n = \frac{1 + 2^{3/2}}{12\pi} \frac{\mu_0 c e^2 m_c^{1/2}}{b h^2} E_g$$

όπου ν η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και n ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4 ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση).

Ο συντελεστής A , περιέχει εκτός των διαφόρων φυσικών σταθερών και χαρακτηριστικά μεγέθη του συγκεκριμένου ημιαγωγού.

Σε ημιαγωγούς άμεσης μετάπτωσης ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης, α , λαμβάνει μεγάλες τιμές με αποτέλεσμα η διείσδυση του φωτός στον κρύσταλλο να είναι μικρή (0.1 έως 5 μm). Αντιθέτως, στους ημιαγωγούς έμμεσης μετάπτωσης ο α είναι πολύ μικρότερος και οι αντίστοιχες τιμές α^{-1} λαμβάνουν υψηλές τιμές (π.χ. για το Si με $E_g=1.12$ eV και έμμεσο ενεργειακό χάσμα το $\alpha^{-1} \sim 0.1$ mm). Στο Σχήμα 1.12 δίνεται η εξάρτηση του α από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

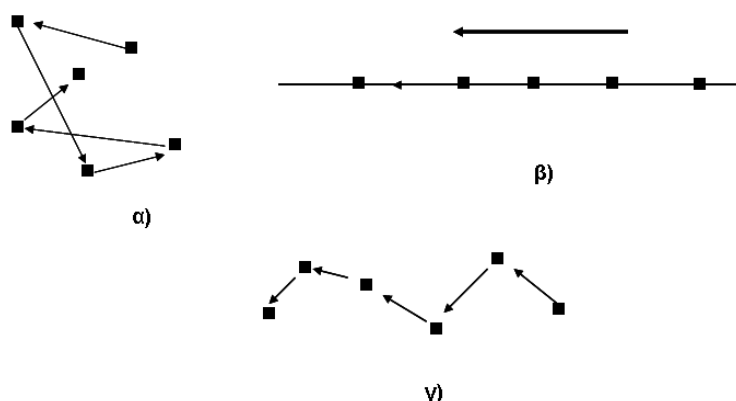


Σχήμα 1.12: Εξάρτηση του συντελεστή οπτικής απορρόφησης, α , διαφόρων ημιαγωγών, από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

1.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών

Αν θεωρήσουμε έναν ημιαγωγίμο κρύσταλλο n-τύπου στον οποίο δεν εφαρμόζεται εξωτερικά ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε η κίνηση των ηλεκτρονίων οφείλεται στην τυχαία θερμική τους κίνηση, η οποία διακόπτεται από συγκρούσεις, αποτέλεσμα των οποίων είναι να μην υπάρχει μετατόπιση των ηλεκτρονίων, άρα και αδυναμία αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος (Σχ.1.13α).

Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του ημιαγωγού προσδίδει στα ηλεκτρόνια εκτός από την τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής διέγερσης, επίσης μία συνιστώσα κίνηση κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου (Σχ.1.13β), η ταχύτητα της οποίας ονομάζεται *ταχύτητα ολίσθησης*. Αποτέλεσμα του συνδυασμού της θερμικής και της κίνησης λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, είναι η μετατόπιση των ηλεκτρονίων στη μονάδα του χρόνου, γεγονός το οποίο εξωτερικεύεται ως αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος (Σχ. 1.13γ).



Σχήμα 1.13: Κίνηση ενός ηλεκτρονίου απουσία πεδίου (α) παρουσία πεδίου (β) και παρουσία θερμικής κίνησης και ηλεκτρικού πεδίου (γ).

Το ρεύμα που ρέει διαμέσου ενός n-τύπου ημιαγωγού κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου (διαφορά δυναμικού V) δίδεται από την εξίσωση 1.17

$$I = n\mu_n \frac{A}{l} Vq \quad (1.17)$$

όπου A και l η διατομή και το μήκος του ημιαγωγού αντίστοιχα, μ_n η *ευκινησία των ηλεκτρονίων* (ως ευκινησία ορίζεται η ταχύτητα τους ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου) και n ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Η ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών σε έναν ημιαγώγιμο κρύσταλλο είναι σταθερές του υλικού και κυμαίνονται θεωρητικά μεταξύ $1-1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμές κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές των ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ($\sim 10^{-4}-10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Λόγω όμως των σκεδάσεων (συγκρούσεων) μέσα στον κρύσταλλο οι πραγματικές τους τιμές είναι πολύ μικρότερες των θεωρητικά υπολογιζόμενων.

Από τον νόμο του Ohm γνωρίζουμε ότι

$$R = \sigma \frac{l}{A} \quad (1.18)$$

όπου σ η *ειδική αγωγιμότητα* του ημιαγωγού.

Από τις σχέσεις 1.17 και 1.18 καταλήγουμε σε μία σχέση η οποία δίνει την ειδική αγωγιμότητα σ ($=\rho^{-1}$) του ημιαγωγού ως συνάρτηση του αριθμού των ηλεκτρονίων και της ευκινησίας τους στον κρύσταλλο.

$$\sigma = qn\mu_n \quad (1.19)$$

όπου n και μ_n η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και η ευκινησία τους αντίστοιχα.

Ανάλογα για p-τύπου ημιαγωγούς, ισχύει

$$\sigma = qp\mu_p \quad (1.20)$$

όπου p και μ_p η συγκέντρωση των οπών και η ευκινησία τους αντίστοιχα.

Γενικά για ημιαγωγούς που περιέχουν προσμίξεις δοτών και δεκτών ταυτόχρονα, ισχύει

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \quad (1.21)$$

Κεφάλαιο

2

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ –
ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ- ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ**

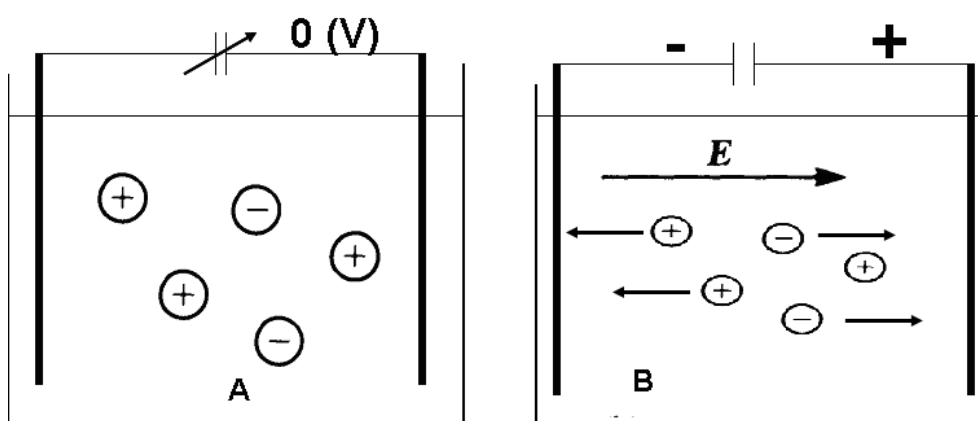
2.1 Ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος

Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθούν συνοπτικά μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες της υγρής φάσης και πιο συγκεκριμένα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Ο αναγνώστης που επιθυμεί την εμβάθυνση στο πεδίο της ηλεκτροχημείας έχει τη δυνατότητα εύρεσης σημαντικών βιβλίων που άπτονται του πεδίου της κλασσικής Ηλεκτροχημείας και Φυσικής Ηλεκτροχημείας, από την ελληνική και τη διεθνή βιβλιογραφία, τα οποία παρατίθενται στο τέλος ως βιβλιογραφικές αναφορές (Παράρτημα 1).

Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου ενός αγωγού οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα σημείο υψηλού αρνητικού δυναμικού σε ένα σημείο με χαμηλότερο δυναμικό. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στους ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, ημιαγωγοί) γίνεται, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, με την μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του αγωγού, χωρίς τα άτομα ή τα ιόντα να λαμβάνουν μέρος σ' αυτή τη διεργασία.

Αντιθέτως, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στην υγρή κατάσταση γίνεται με τη βοήθεια φορτισμένων σωματιδίων, των ιόντων, τα οποία ονομάζονται *κατίοντα* και *ανιόντα*. Σ' αυτή την περίπτωση όμως, η μεταφορά φορτίου συνοδεύεται και με μεταφορά μάζας. Οι διεργασίες αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε συστήματα όπου συμμετέχει και η υγρή φάση είναι πολυπλοκότερες αυτής των ηλεκτρονικών αγωγών και συνοδεύονται συχνά και με μεταβολές στη χημική σύσταση πολλών από τα συστατικά τους.

Για την ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.1, χρειάζονται εκτός των ιόντων στην υγρή φάση, δύο ηλεκτρονικοί αγωγοί, ως επί το πλείστον μέταλλα, τα οποία ονομάζονται ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) και των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση αγωγής του ρεύματος. Επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση είναι και η ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου προερχόμενου από εξωτερική πηγή τάσης, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η μετακίνηση των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Απουσία πεδίου, όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρονικών αγωγών, η κίνηση των ιόντων είναι τυχαία και δεν συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 2.1: Κίνηση των ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα: (A) απουσία ηλεκτρικού πεδίου, (B) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Τα στάδια που κατά κύριο λόγο είναι υπεύθυνα για την αγωγή του ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι τα ακόλουθα

- Μετακίνηση των ιόντων από το εσωτερικό του διαλύματος στην περιοχή του ηλεκτροδίου
- Απόδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια
- Ηλεκτρονική αγωγή με την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο κατά τον κλασσικό τρόπο.

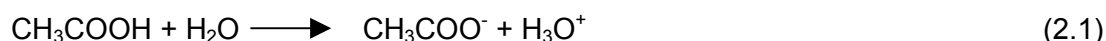
2.2 Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό ενός διαλύματος γίνεται με τη βοήθεια των ιόντων.

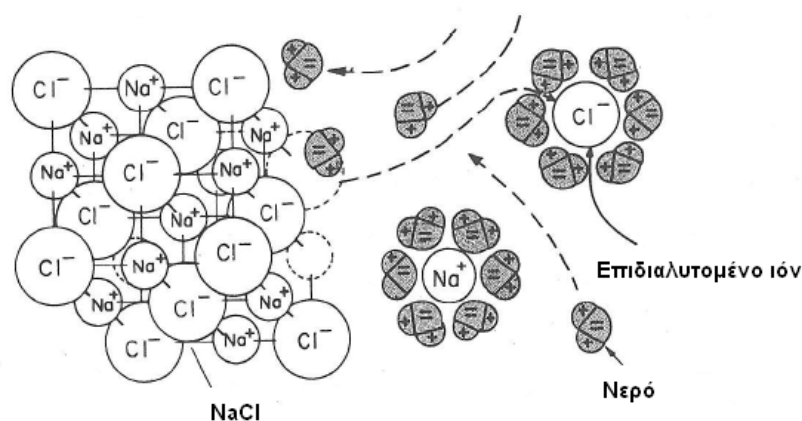
Οι ουσίες οι οποίες ιονίζονται και απελευθερώνουν κατιόντα και ανιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο και είναι υπεύθυνες για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος ονομάζονται *ηλεκτρολύτες* ή *ηλεκτρολυτικές ουσίες*. Κατά κύριο λόγο ανήκουν στις κατηγορίες των ανόργανων ή οργανικών οξέων και βάσεων και στα άλατα. Διακρίνονται σε *γνήσιους* και σε *εν δυνάμει ηλεκτρολύτες*, ανάλογα αν τα ιόντα προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ουσίας ή δημιουργούνται από χημικές δράσεις αυτής με το ηλεκτρολυτικό μέσο. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των ιόντων ονομάζεται *ηλεκτρολυτική διάσπαση* και ανάλογα με τον τρόπο που αυτή γίνεται διακρίνονται σε *ηλεκτρολυτικά διαλύματα* και *ηλεκτρολυτικά τήγματα*.

Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, που αποτελούν και τη σημαντικότερη κατηγορία, αυτά προκύπτουν από τη διάλυση ενός ηλεκτρολύτη σε

ηλεκτρολυτικά μέσα (νερό, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κτλ.). Η διάλυση του ηλεκτρολύτη οφείλεται, στην μεν περίπτωση των γνήσιων ηλεκτρολυτών, στην υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τα ιόντα στο πλέγμα του (Σχήμα 2.2), ενώ στην περίπτωση των εν δυνάμει ηλεκτρολυτών, στην αντίδραση του διαλυτικού μέσου με τον ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται και στην εξίσωση 2.1.



Στην περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, η διάλυση οφείλεται στην παρεμβολή του διαλύτη ανάμεσα στα ιόντα του πλέγματος, τα οποία λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη (π.χ. νερό), ελαττώνουν την ηλεκτροστατική έλξη τους με αποτέλεσμα την χαλάρωση του χημικού δεσμού που τα κρατά στο πλέγμα. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται ταυτόχρονα με τη δέσμευση μορίων του διαλύτη γύρω από το κεντρικό ιόν. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *επιδιαλύτωση* και δημιουργεί ένα ενιαίο και σταθερό ενεργειακά είδος το οποίο αποτελείται από το κεντρικό ιόν και την *πρωτεύουσα σιβάδα επιδιαλύτωσης* (βλέπε Σχ. 2.2).



Σχήμα 2.2: Διάλυση και επιδιαλύτωση ενός γνήσιου ηλεκτρολύτη (NaCl).

Επιπλέον οι ηλεκτρολύτες ανάλογα με το βαθμό διάστασής τους, διακρίνονται σε *ισχυρούς* και σε *ασθενείς*. Ισχυροί ηλεκτρολύτες στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων είναι τα άλατα και τα ισχυρά ανόργανα οξέα και οι ισχυρές ανόργανες βάσεις, ενώ στους ασθενείς ηλεκτρολύτες ανήκουν τα οργανικά οξέα και βάσεις, οι φαινόλες, τα ασθενή ανόργανα οξέα κτλ. Η διάκριση αυτή όμως είναι σχετική και εξαρτάται άμεσα από το διαλυτικό μέσο.

Η δημιουργία φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος στα τήγματα οφείλεται στην υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ιόντων.

2.3 Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Και στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, σε αναλογία με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να περιγραφεί με τον γνωστό νόμο του Ohm, ο οποίος ισχύει για τους ηλεκτρονικούς αγωγούς και ο οποίος δίνει τη πτώση τάσης V που παρατηρείται κατά τη διέλευση του ρεύματος, I , από έναν αγωγό.

$$V = RI \quad (2.2)$$

R (Ohm) είναι η αντίσταση που προβάλλει το διάλυμα στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.3)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του διαλύματος και l , A τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αγωγού (μήκος, διατομή).

Ορίζοντας ως $\sigma = \rho^{-1}$ την ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος καταλήγουμε στον τύπο

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2.4)$$

όπου σ η ειδική αγωγιμότητα, R η ωμική αντίσταση, l το μήκος και A η διατομή του αγωγού.

Για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ο νόμος του Ohm ισχύει όταν

- ο αριθμός των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου δυναμικού (δε λαμβάνει χώρα διάσπαση της ουσίας) και
- η ταχύτητα κίνησης των φορέων του ρεύματος είναι ανάλογη της βαθμίδας του δυναμικού

Σε αντίθεση όμως με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από την πυκνότητα και την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον αγωγό (βλέπε Κεφ. 1), στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων η αγωγιμότητα εξαρτάται και από το είδος του ηλεκτρολύτη, το φορτίο των ιόντων που απελευθερώνονται, καθώς και από τη συγκέντρωσή του.

Σε αντιστοιχία με τα προαναφερθέντα για τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η ειδική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος που περιέχει έναν 1:1 ηλεκτρολύτη δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\sigma = F \sum z_i C_i u_i \quad (2.5)$$

όπου z το σθένος του ιόντος, C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και u η λεγόμενη *ευκινησία* των ιόντων στο διάλυμα. Η ευκινησία και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ορίζεται ως ο λόγος της ορικής ταχύτητας με την οποία κινούνται τα ιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Διαφορετικές ευκινησίες λόγω διαφορετικότητας των ιόντων σημαίνει και διαφορετική συνεισφορά του κάθε ιόντος στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Ιόντα με τη μεγαλύτερη ευκινησία θα μεταφέρουν το μεγαλύτερο κλάσμα ρεύματος. Το κλάσμα της ολικής ποσότητας ρεύματος που μεταφέρει ένα είδος ιόντος ονομάζεται *αριθμός μεταφοράς*, t και δίνεται από την παρακάτω σχέση για τα κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα.

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (2.6)$$

Για λόγους συγκρισιμότητας των διαφόρων ηλεκτρολυτικών αγωγών είναι αναγκαία η εισαγωγή ενός μεγέθους μέτρησης της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων το οποίο να περιλαμβάνει τις προαναφερθείσες ιδιαιτερότητες.

Για το λόγο αυτό ορίζεται η *ισοδύναμη αγωγιμότητα*, Λ , ως μέγεθος το οποίο επιτρέπει τη σύγκριση των διαφόρων ηλεκτρολυτών ανεξαρτήτως συγκέντρωσης και σθένους

$$\Lambda = 1000 \frac{\sigma}{Cz} \quad (2.7)$$

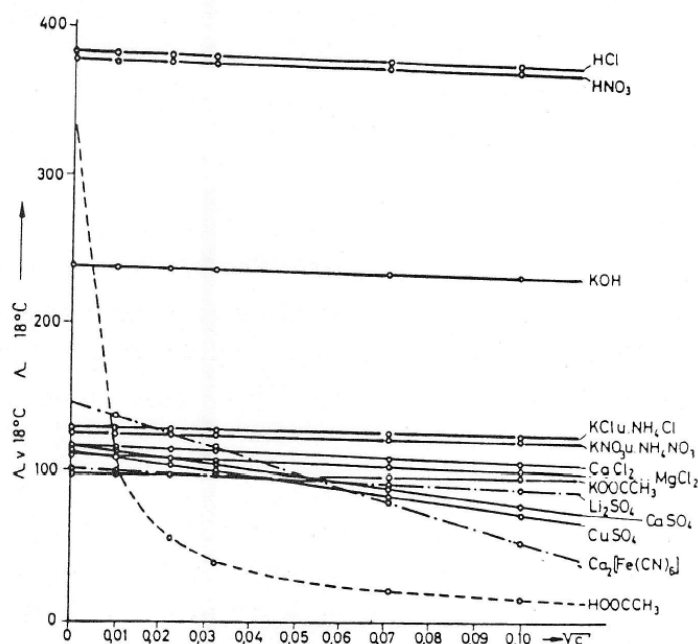
όπου σ η ειδική αγωγιμότητα των επί μέρους ιόντων του ηλεκτρολύτη ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{grequin}^{-1}$), C η συγκέντρωση και z το σθένος τους.

Η μελέτη της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση αποδεικνύει ότι η ελάττωσή της οδηγεί σε αύξηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας, Λ . Η μέγιστη δε τιμή που λαμβάνει η Λ σε συνθήκες άπειρης αραιώσης ονομάζεται *ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης*, συμβολίζεται με Λ_0 και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε ηλεκτρολυτική ουσία.

Η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει την εξάρτηση της Λ από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, δίνεται από τον τύπο του Onsager

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C} \quad (2.8)$$

όπου A και B συντελεστές που περιέχουν χαρακτηριστικές παραμέτρους του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρολυτικού μέσου (σθένος, διηλεκτρική σταθερά, κτλ).



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας διαφόρων ηλεκτρολυτικών ουσιών από την συγκέντρωση σύμφωνα με την εξίσωση 2.8.

Ο λόγος της αύξησης της αγωγιμότητας ενός διαλύματος με μείωση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οφείλεται στο γεγονός ότι εξασθενούν τα λεγόμενα *επιβραδυντικά* φαινόμενα και ελαχιστοποιείται η επίδραση τους στην ωμική συμπεριφορά του διαλύματος. Υπό τον όρο *επιβραδυντικά φαινόμενα* εννοούνται αυτό της *ασυμμετρίας*, το *ηλεκτροφορητικό φαινόμενο* και το *φαινόμενο δημιουργίας ζευγών ιόντων*. Τα τρία αυτά φαινόμενα σε συνθήκες άπειρης αραιώσης

εκμηδενίζονται με αποτέλεσμα την ευκολότερη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα.

Σημαντική είναι επίσης και η διαφορά μεταξύ ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών. Ενώ στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες η διάσταση είναι πλήρης, στους ασθενείς η αραίωση οδηγεί σε αύξηση της διάστασής τους και επομένως σε αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος (βλέπε Σχ. 2.3).

Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες η τροποποιημένη εξίσωση Onsager δίνεται από την εξίσωση 2.9

$$\Lambda = \alpha \left(\Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{\alpha C} \right) \quad (2.9)$$

όπου α ο βαθμός διάστασης του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Σε διάλυμα με περισσότερα είδη ιόντων, κάθε ιόν συνεισφέρει ανεξαρτήτως των άλλων στη συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος. Σύμφωνα δε με το νόμο της ανεξαρτησίας των ιόντων του Kohlrausch, η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός άλατος σε συνθήκες άπειρης αραίωσης, ισούται με το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων άπειρης αραίωσης των επί μέρους κατιόντων και ανιόντων.

$$\Lambda_o = \nu_+ \lambda_+^o + \nu_- \lambda_-^o \quad (2.10)$$

όπου ν_+ και ν_- οι αριθμοί των κατιόντων και ανιόντων στη μονάδα του χημικού τύπου. Οι λόγοι λ_+/Λ_o και λ_-/Λ_o λέγονται επίσης *αριθμοί μεταφοράς των ιόντων* (t) και παριστάνουν το κλάσμα του ρεύματος που άγεται από κάθε ιόν (Λ_o ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης του ηλεκτρολύτη).

2.4 Συντελεστής ενεργότητας- Ιονική ισχύς

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών, λόγω των διαφόρων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη στο ηλεκτρολυτικό μέσο, περιγράφονται επίσης με δύο πολύ γνωστές παραμέτρους, τον *συντελεστή ενεργότητας των ιόντων* και την *ιονική ισχύ ενός διαλύματος*.

Η συμπεριφορά των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη παραπέμπει στην εκδοχή ότι η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα είναι μικρότερη από την προβλεφθείσα, γεγονός που οφείλεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις (π.χ. επιβραδυντικά φαινόμενα κτλ.) οι οποίες επιτρέπουν μέρος μόνο της συγκέντρωσης των ιόντων να συμβάλλει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στην πραγματικότητα υπάρχει μία ενεργή

συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη η οποία ονομάζεται *ενεργότητα*, a , και η οποία συνδέεται με την συγκέντρωση C με την παρακάτω σχέση

$$a_i = f_i C_i \quad (2.11)$$

όπου f_i ο *συντελεστής ενεργότητας* του εκάστοτε ιόντος ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ του 0 και 1. Χαμηλές τιμές σημαίνουν μεγάλη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις υψηλές τιμές του.

Επιπλέον, ο Lewis εισήγαγε και μία άλλη σημαντική παράμετρο, η οποία λαμβάνει υπόψιν της και το σθένος των ιόντων και η οποία ονομάζεται *ιονική ισχύς* του διαλύματος και δίνεται από τον παρακάτω τύπο

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (2.12)$$

Στην περίπτωση των πολύ αραιών διαλυμάτων οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων είναι πολύ μικρές και η ιονική ισχύς τείνει στο 0, ενώ σε πυκνά διαλύματα η ιονική ισχύς παίρνει υψηλές τιμές. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιονική ισχύς τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά.

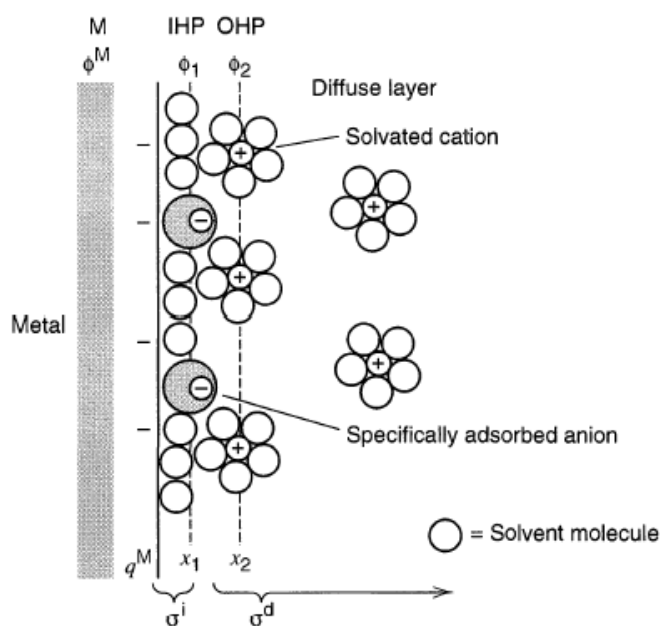
2.5 Ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, το δεύτερο στάδιο για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος σε έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό είναι η μεταφορά φορτίου από το εσωτερικό του διαλύματος σε έναν ως επί το πλείστον μεταλλικό αγωγό, διεργασία η οποία συνοδεύεται και με ηλεκτροχημικές δράσεις. Η μεταφορά φορτίου από το διάλυμα στον ηλεκτρονικό αγωγό ή αντιστρόφως αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτροχημικά συστήματα και συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες που έχει η περιοχή που βρίσκεται μεταξύ του μεταλλικού ή ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου και του διαλύματος.

Γενικά η περιοχή που δημιουργείται μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων ονομάζεται *διαφασική περιοχή* και παρουσιάζει ιδιότητες τελείως διαφορετικές από αυτές που ισχύουν στο εσωτερικό των επιμέρους φάσεων. Η περιοχή συνεπαφής που το πάχος της είναι αυτό μιας μονοατομικής στοιβάδας ονομάζεται *διεπιφάνεια*. Στην επιστήμη της Ηλεκτροχημείας το ενδιαφέρον εστιάζεται περισσότερο στις διαφασικές περιοχές οι οποίες δημιουργούνται κατά την εμβάπτιση ενός μεταλλικού

ηλεκτροδίου, τελευταία δε και ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου, σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και οι οποίες έχουν την ιδιαιτερότητα να είναι ηλεκτρικά φορτισμένες. Σ' αυτή τη περίπτωση η διαφασική περιοχή ονομάζεται *ηλεκτρική ή ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα* και αποτελεί περιοχή η οποία καθορίζει πρακτικά τη συμπεριφορά του συστήματος μέταλλο/ηλεκτρολύτης ή του αντίστοιχου ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης. Για τον λόγο αυτό έντονη ήταν και είναι η προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση της δομής και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σ' αυτή, χωρίς ακόμη να υπάρχει πλήρης αποδοχή μιας και μόνο θεωρίας.

Η εμβάπτιση του μεταλλικού ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση, ως επί το πλείστον στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, ενός φορτίου που οφείλεται συνήθως στην περίσσεια των ηλεκτρονίων στο μέταλλο, το οποίο μετά την αποκατάσταση της ηλεκτρονικής ισορροπίας είναι ίσο με το αντίστοιχο θετικό φορτίο από τη πλευρά του διαλύματος, που δημιουργείται σαν αποτέλεσμα της παρουσίας ιόντων και διπόλων του διαλύτη προσροφημένων στην επιφάνειά του.

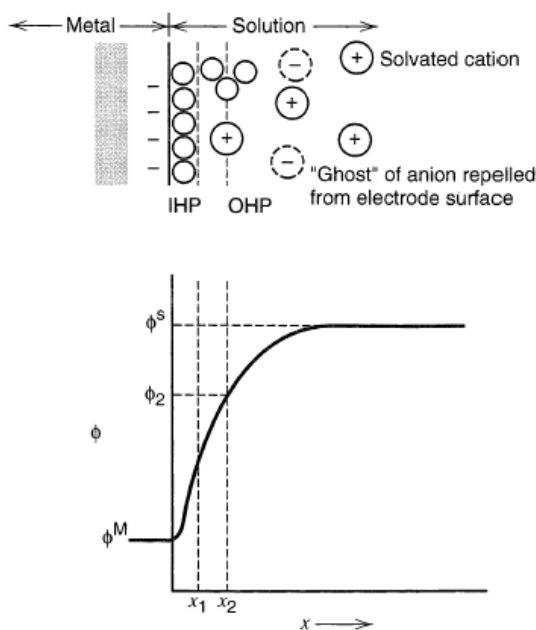


Σχήμα 2.4: Πρότυπο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στην επαφή μέταλλο/ηλεκτρολύτης, όταν το μέταλλο είναι αρνητικά φορτισμένο.

Στην περίπτωση των μεταλλικών ηλεκτροδίων το ενδιαφέρον εστιάζεται κατά κύριο λόγο στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, λόγω του γεγονότος ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων από την πλευρά του μετάλλου είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο διάλυμα, με αποτέλεσμα η αποκατάσταση

ισορροπίας να μην επηρεάζει σημαντικά τη κατανομή του φορτίου στο μέταλλο (βλέπε Σχ. 2.5).

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις σχετικά με τη δομή της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, στην πλευρά του διαλύματος η υπάρχουσα στοιβάδα αποτελείται από περισσότερα του ενός στρώματα (Σχήμα 2.4, 2.5). Σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια του διαλύτη (νερό) και από ειδικά προσροφημένα συστατικά του διαλύματος (ουδέτερα μόρια, μη επιδιαλυτωμένα ιόντα κτλ.), τα οποία και καθορίζουν το πάχος της εν λόγω στοιβάδας, η οποία ονομάζεται *εσωτερική στοιβάδα ή εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP)*. Μετά από την εσωτερική στοιβάδα Helmholtz υπάρχει ένα στρώμα που αποτελείται από εφυδατωμένα (επιδιαλυτωμένα) ιόντα, κυρίως αντίθετου φορτίου από αυτό του μεταλλικού ηλεκτροδίου, τα οποία δημιουργούν την *εξωτερική στοιβάδα Helmholtz (OHP)*. Η εσωτερική και εξωτερική στοιβάδα Helmholtz δημιουργούν μαζί τη λεγόμενη *σταθερή διπλοστοιβάδα* (βλέπε Σχ. 2.4). Πέραν αυτής και προς το εσωτερικό του διαλύματος εκτείνεται μία τρισδιάστατη περιοχή αποτελούμενη από ιόντα με φορτίο αντίθετο αυτού του ηλεκτροδίου, η οποία ονομάζεται *διάχυτη διπλοστοιβάδα ή στοιβάδα Gouy-Chapman*, και το πάχος της μπορεί να φθάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms. Η περίσσεια φορτίου σ'αυτή την περιοχή συνεχώς ελαττώνεται όσο πλησιάζουμε το εσωτερικό του διαλύματος (bulk) όπου ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας.



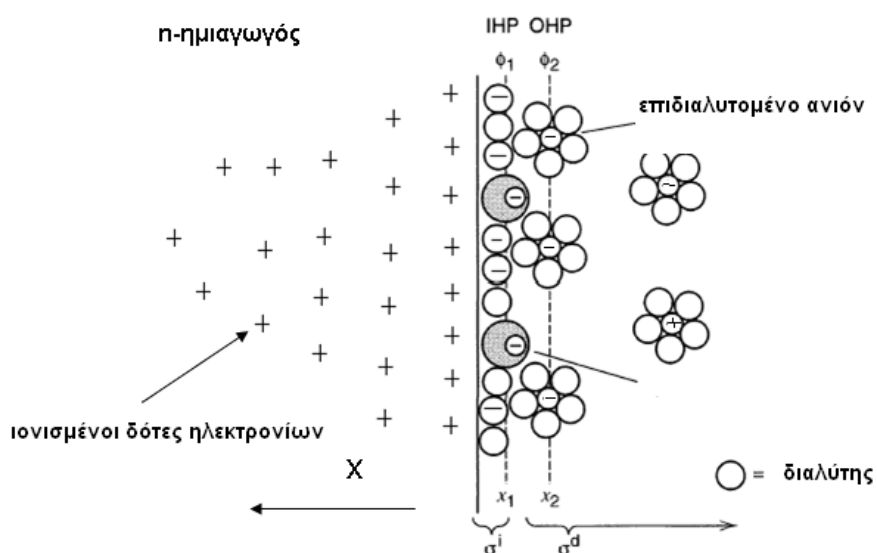
Σχήμα 2.5: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση από τη διαφασική περιοχή μετάλλου-ηλεκτρολύτη.

Από ηλεκτρική άποψη η προαναφερθείσα ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα

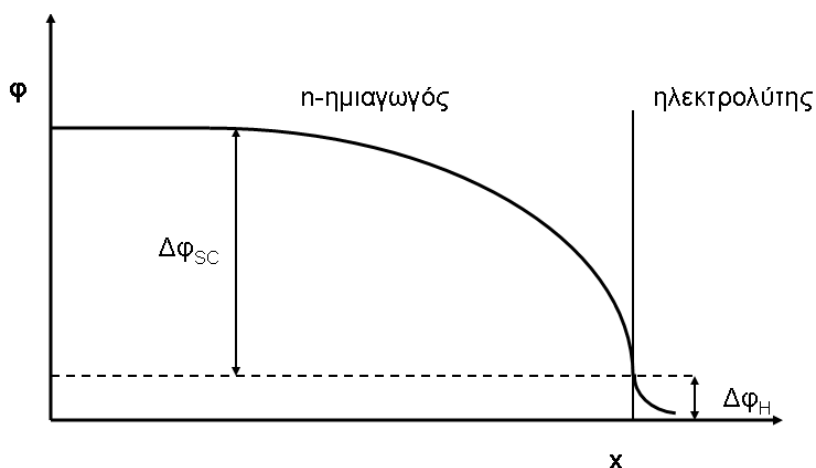
μπορεί να προσομοιωθεί με έναν ηλεκτρικό πυκνωτή, ο οποίος έχει σαν διηλεκτρικό μέσο τα μόρια του διαλύτη και σπλισμούς από τη μία μεριά τη μεταλλική επιφάνεια και από την άλλη τα εξωτερικά όρια της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Με τον τρόπο αυτό η μελέτη της χωρητικότητας του συστήματος, C , μας επιτρέπει να διευκρινίσουμε τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας που δημιουργείται μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Σε αντιστοιχία με τα προαναφερθέντα, η εμφάνιση ενός ημιαγωγίου ηλεκτροδίου σε κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, δημιουργεί επίσης μία ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα, η οποία όμως λόγω της κατά τάξεις μεγέθους μικρότερες συγκεντρώσεις φορέων στον ημιαγωγό, σε σύγκριση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, εκτείνεται όχι μόνο στην περιοχή του ηλεκτρολύτη, αλλά και σε σημαντικό βαθμό και στο εσωτερικό του ημιαγωγού (Σχήμα 2.6). Για ημιαγωγία ηλεκτρόδια με προσμίξεις της τάξεως των 10^{15} - 10^{17} cm^{-3} και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη της τάξεως των 0.1-1 M η έκταση της διαφασικής περιοχής από την πλευρά του ημιαγωγού είναι τουλάχιστον δεκαπλάσια αυτής του ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.7). Ο τρόπος μελέτης της είναι ίδιος με αυτόν στην περίπτωση των μετάλλων.

Στην φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών ενδιαφέρον παρουσιάζει κατά κύριο λόγο η διαφασική περιοχή που εκτείνεται στο εσωτερικό του ημιαγωγού, η λεγόμενη στοιβάδα απογύμνωσης, στην οποία οφείλονται πολλές από τις χαρακτηριστικές φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ημιαγωγίων υλικών.



Σχήμα 2.6: Πρότυπο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στην επαφή n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης (κατάσταση απογύμνωσης).



Σχήμα 2.7: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση στη διαφασική περιοχή n-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. $\Delta\phi_{sc}$: στοιβάδα απογύμνωσης, $\Delta\phi_H$: στοιβάδα Helmholtz.

Στο σημείο αυτό ο συγγραφέας θα ήθελε να δώσει σε αδρές γραμμές τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και συγκεκριμένα στην υγρή φάση. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, μία σε βάθος θεώρηση των φαινομένων που άπτονται της ηλεκτρολυτικής αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί ο αναγνώστης να βρει στη βιβλιογραφία που επισυνάπτεται στο τέλος του κεφαλαίου.

Η εμβάπτιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα φέρνει σε επαφή δύο διαφορετικές φάσεις (στερεό-υγρό) οι οποίες σε περίπτωση ύπαρξης ηλεκτρονικής ισορροπίας, δημιουργούν μεταξύ τους μία περιοχή η οποία ονομάζεται στο γενικό της ορισμό *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*.

Στο Σχήμα 2.1 δίνεται ένα απλό ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό ο οποίος περιέχει διαλυμένη την ηλεκτρολυτική ουσία σε πλήρη διάσταση και από δύο μεταλλικές ράβδους οι οποίες ονομάζονται ηλεκτρόδια. Η εφαρμογή ενός κατάλληλου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με σύνδεση των ηλεκτροδίων στους πόλους μιας πηγής έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα, έτσι ώστε τα κατιόντα να οδεύουν από το εσωτερικό προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και τα ανιόντα αντίστοιχα προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Η κίνηση αυτή των ιόντων ονομάζεται *ιονική μεταφορά* και είναι η διεργασία η οποία είναι υπεύθυνη για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος από το εσωτερικό του διαλύματος έως τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου δεινάζει τη δομή της διπλοστοιβάδας σταδύο ηλεκτρόδια, αλλάζει όμως τη συγκέντρωση των ιόντων σ' αυτή, τα οποία λόγω των ηλεκτρικών δυνάμεων μετακινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Τα ιόντα αυτά μπορούν να

πλησιάζουν την επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου σε απόσταση ίση ή μεγαλύτερη από το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz. Η απαγορευτική αυτή αρχή έχει σαν αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια τα οποία προσλαμβάνονται ή αποβάλλονται από τα αντίστοιχα ιόντα να κινούνται εντός του διαλύματος κατά μία διαδρομή ίση τουλάχιστον με το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz. Η συγκεκριμένη μεταφορά φορτίου αποτελεί την σημαντικότερη διεργασία αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και καθορίζει τις ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα επί μέρους ηλεκτρόδια. Η πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων από τα ιόντα όμως έχει σαν αποτέλεσμα την διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ του εσωτερικού του διαλύματος και της διπλοστοιβάδας, ως προς τις συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων. Η διαταραχή αυτή (διαφορά συγκεντρώσεων) αναιρείται με την είσοδο στην περιοχή ομοειδών ιόντων που καταλαμβάνουν τις θέσεις αυτών που έχουν ήδη αντιδράσει. Η διεργασία καθορίζεται από τη διάχυση, η οποία είναι και υπεύθυνη για τη μεταφορά του φορτίου από τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας έως τη θέση αντίδρασης (πρόσληψη ή απόδοση των ηλεκτρονίων).

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να πούμε ότι σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται από το εσωτερικό του διαλύματος έως της παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μέσω της ιονικής μεταφοράς, κατόπιν με τη διάχυση και τελικώς με την πρόσληψη ή αποβολή των ηλεκτρονίων από τα ιόντα, ή γενικότερα από ηλεκτροενεργές ουσίες.

2.6 Γαλβανικά Στοιχεία-Ημιστοιχεία

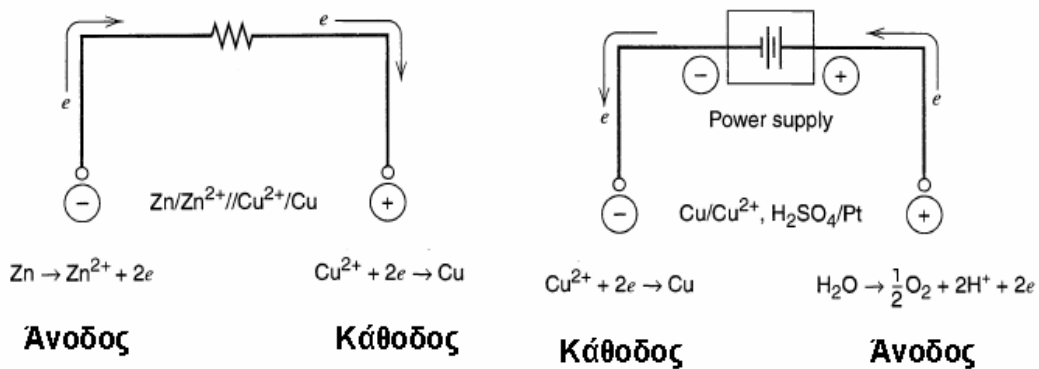
Ηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία είναι δυνατή η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και η οποία υπόκειται στους νόμους του Faraday (βλέπε σ. 40) ονομάζονται *γαλβανικά ή ηλεκτρολυτικά στοιχεία*.

Γαλβανικά στοιχεία ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα στα οποία μετά από σύνδεση των ηλεκτροδίων εξωτερικά με έναν ηλεκτρονικό αγωγό λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα χημικές (ηλεκτροχημικές) δράσεις, οι οποίες μετατρέπουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (Σχήμα 2.8 Α). Πρόκειται για στοιχεία τα οποία έχουν ευρεία πρακτική εφαρμογή και στα οποία ανήκουν οι επαναφορτιζόμενες ή μη μπαταρίες και τα στοιχεία καύσης.

Ηλεκτρολυτικά στοιχεία, από την άλλη πλευρά, ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα στα οποία η εφαρμογή ενός εξωτερικού δυναμικού μεγαλύτερο από το δυναμικό ισορροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη χημικών

αντιδράσεων (Σχήμα 2.8 Β). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ηλεκτροχημική σύνθεση διαφόρων χημικών ενώσεων.

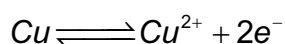
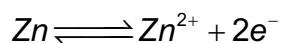
Κάθε ηλεκτροχημικό σύστημα ανεξαρτήτως αν ανήκει στα γαλβανικά ή στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία αποτελείται από δύο επι μέρους συστήματα μετάλλου/ηλεκτρολύτη τα οποία ονομάζονται *ημιστοιχεία* ή *ηλεκτρόδια*. Τα δύο αυτά συστήματα έρχονται σε ηλεκτρική επαφή εξωτερικά μέσω ηλεκτρονικών αγωγών και εσωτερικά μέσω ενός πορώδους διαφράγματος το οποίο επιτρέπει την ηλεκτρική επαφή, εμποδίζει όμως την ανάμειξη των διαλυμάτων. Μπορεί όμως η επαφή των δύο ημιστοιχείων να είναι και άμεση όταν χρησιμοποιείται κοινός ηλεκτρολύτης.



Σχήμα 2.8: Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού (Α) και ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου (Β).

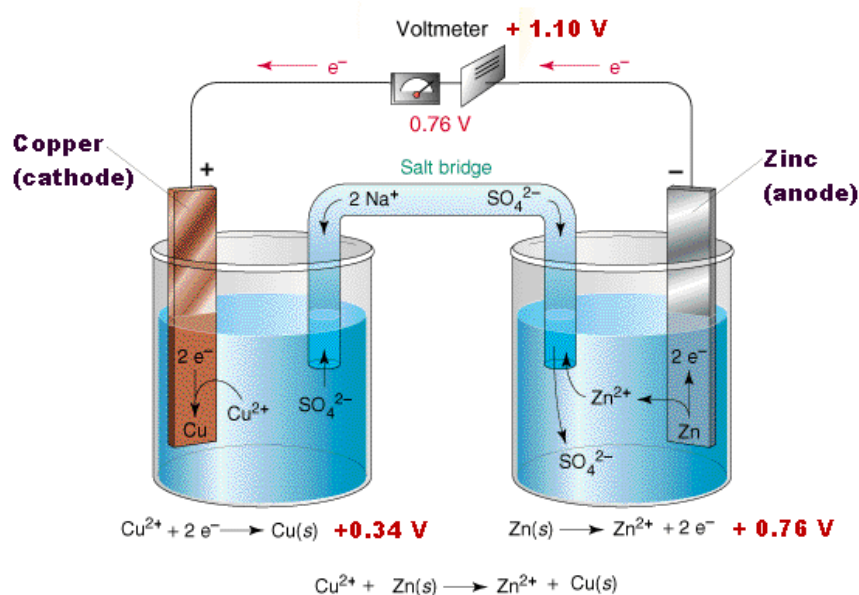
Στο Σχ. 2.9 δίνεται το στοιχείο DANIEL, η λειτουργία του οποίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου για διδακτικούς σκοπούς. Όπως φαίνεται και από το Σχ. 2.9 αποτελείται από τα ημιστοιχεία Zn/Zn^{+2} (SO_4^{-2}) και Cu/Cu^{+2} (SO_4^{-2}).

Κατά την εμβάπτιση των δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων στα αντίστοιχα διαλύματα δημιουργείται μεταξύ των μετάλλων και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μία ηλεκτροχημική ισορροπία, η οποία εκφράζεται από τις εξισώσεις



Οι επί μέρους δράσεις ορίζονται ως *ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου* και έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του μετάλλου. Λόγω δε του γεγονότος ότι η ηλεκτροδιάλυση του Zn είναι ισχυρότερη αυτής του Cu,

η ποσότητα του αρνητικού φορτίου που συσσωρεύεται στο ηλεκτρόδιο του Zn είναι μεγαλύτερη αυτής του Cu.

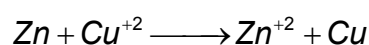


Σχήμα 2.9: Σχηματική παράσταση του γαλβανικού στοιχείου Daniel

Η σύνδεση των δύο ημιστοιχείων εξωτερικά με έναν ηλεκτρονικό αγωγό έχει σαν αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρονίων από την περιοχή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων (Zn) προς την περιοχή μικρότερων συγκεντρώσεων (Cu) φορτίου με απώτερο στόχο την άρση της ανισορροπίας φορτίου στο σύστημα.

Η απομάκρυνση ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου από το ηλεκτρόδιο του Zn διαταράσσει την ισορροπία η οποία εκφράζεται από την εξίσωση ηλεκτροδιάλυσης του Zn με αποτέλεσμα την περαιτέρω ηλεκτροδιάλυση του. Στην περίπτωση του ημιστοιχείου Cu/Cu²⁺ η δράση είναι αντίστοιχη, μόνο που σχετίζεται με την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού. Η διεργασία αυτή εξωτερικεύεται ως ροή του ηλεκτρικού ρεύματος από το ηλεκτρόδιο του Zn το οποίο είναι και το αρνητικό ηλεκτρόδιο, προς το ηλεκτρόδιο του Cu ηλεκτρικό ρεύμα που μπορεί να αξιοποιηθεί. Οι δράσεις αυτές δεν είναι στιγμιαίες, αλλά μπορούν να συνεχισθούν για όσο χρονικό διάστημα υπάρχει μεταλλικός Zn που μπορεί να ηλεκτροδιαλυθεί και ιόντα Cu²⁺ που μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν.

Στην πραγματικότητα η συνολική δράση που επιτελείται είναι η παρακάτω αντίδραση οξειδοαναγωγής

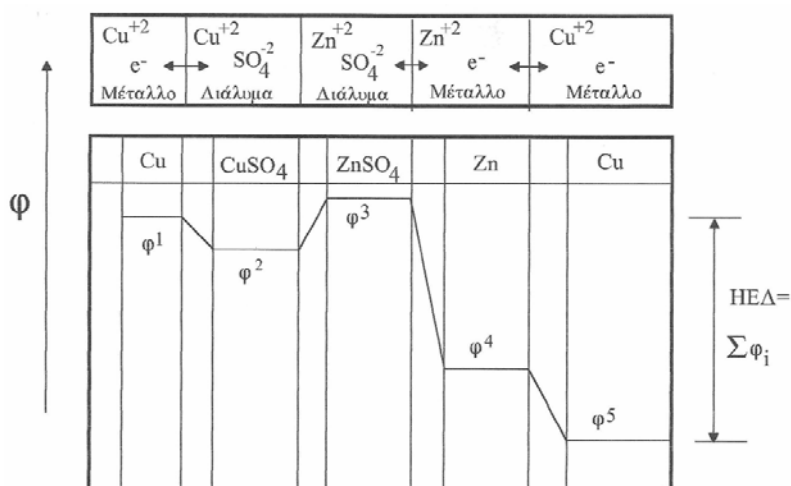


η οποία λαμβάνει χώρα και κατά την επαφή ενός διαλύματος CuSO_4 με τον μεταλλικό Zn , με μόνη τη διαφορά ότι σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά φορτίου δε μπορεί να αξιοποιηθεί εξωτερικά.

Η δυνατότητα διαχωρισμού της οξείδωσης από την αναγωγή μας επιτρέπει να αξιοποιήσουμε εξωτερικά το παραχθέν ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο δημιουργείται κατά την οξείδωση και την αναγωγή του Zn και του Cu αντίστοιχα. Στον ίδιο τρόπο λειτουργίας βασίζονται πρακτικά όλα τα γαλβανικά στοιχεία, ανεξαρτήτως των χημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στα επί μέρους ημιστοιχεία. Στις περιπτώσεις εκείνες που μπορεί να διαχωριστεί η οξείδωση από την αναγωγή, το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

Η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, οφείλεται στην ύπαρξη ανισορροπίας ως προς το υπάρχον ηλεκτρικό φορτίο στα δύο επί μέρους ημιστοιχεία και αποτελεί απόδειξη ύπαρξης διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους.

Σε αυτή την περίπτωση αν οι πόλοι του γαλβανικού στοιχείου συνδεθούν εξωτερικά με ένα βολτόμετρο άπειρης αντίστασης, μπορεί να μετρηθεί μία διαφορά δυναμικού η οποία είναι χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται *ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ)*. Στην περίπτωση του στοιχείου DANIEL η τιμή της HEΔ είναι $\sim 1.1 \text{ V}$. Η μέτρηση της HEΔ ενός γαλβανικού στοιχείου γίνεται με τη μέθοδο αντιστάθμισης του Poggendorf, αντί της χρήσης ενός βολταμέτρου, για την αποφυγή διαταραχής της ηλεκτροχημικής ισορροπίας.



Σχήμα 2.10: Πτώση τάσης στις επιμέρους διαφασικές περιοχές του στοιχείου Daniel.

Η HEΔ ενός γαλβανικού στοιχείου είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους πτώσεων τάσης στις διάφορες διεπιφάνειες που σχηματίζονται κατά τη

δημιουργία του στοιχείου (βλέπε Σχ. 2.10). Από αυτές τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα κατέχει η πτώση τάσης στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (φ^1 - φ^2 και φ^3 - φ^4) και ονομάζεται *απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου*. Το απόλυτο δυναμικό ενός ημιστοιχείου, αν και μεγάλης σπουδαιότητας, είναι μέγεθος που δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί, λόγω του γεγονότος ότι για τη μέτρησή του είναι αναγκαία και η ύπαρξη ενός δεύτερου ηλεκτροδίου (ημιστοιχείου), με αποτέλεσμα να είναι δυνατή μόνο η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού του στοιχείου και όχι το δυναμικό του ημιστοιχείου. Για το λόγο αυτό, βάσει σύμβασης, τα απόλυτα δυναμικά των ημιστοιχείων μετρούνται ως προς ένα ημιστοιχείο αναφοράς, το απόλυτο δυναμικό του οποίου ορίζεται αυθαίρετα ως μηδέν. Το ημιστοιχείο αυτό είναι το **πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)**, η λειτουργία του οποίου παρουσιάζεται στις επόμενες σελίδες. Η εισαγωγή του ηλεκτροδίου αναφοράς για τη μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου είναι μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας, διότι μας επιτρέπει να συγκρίνουμε τα δυναμικά των διαφόρων ημιστοιχείων ως προς την οξειδωτική και αναγωγική ικανότητα τους. Τα δυναμικά των ημιστοιχείων που μετρούνται ως προς το **πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)** ονομάζονται τώρα *κανονικά δυναμικά των ημιστοιχείων*.

Κανονικό δυναμικό ημιστοιχείου ονομάζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού, ενεργότητας ιόντων ίση με τη μονάδα, με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό κατά σύμβαση είναι ίσο με το μηδέν.

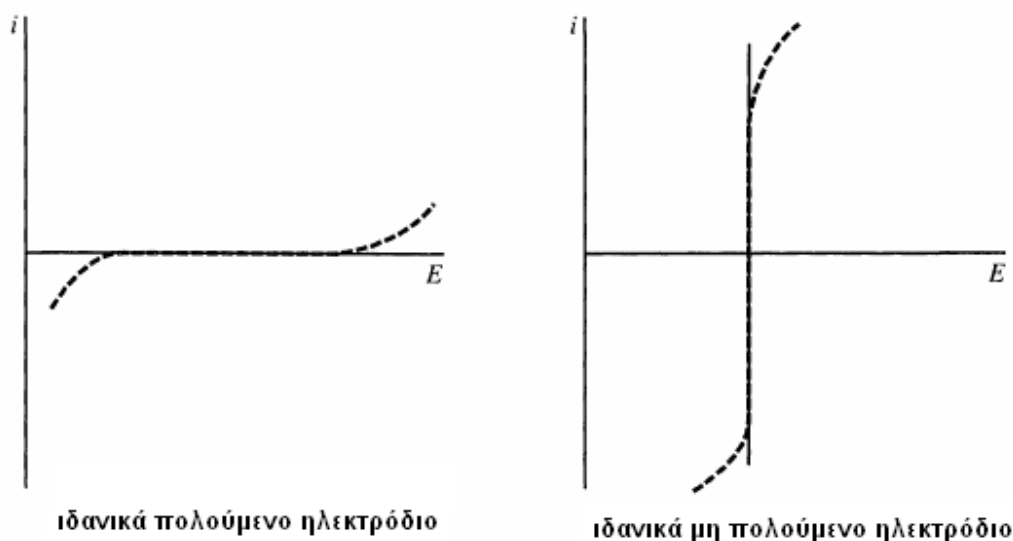
Ο προσδιορισμός αυτός μας επιτρέπει τη δημιουργία της λεγόμενης *ηλεκτροχημικής σειράς των ημιστοιχείων*, μέρος της οποίας παρατίθεται στο Παράρτημα 3. Βάσει αυτής της σειράς, όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό του ημιστοιχείου τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση του να οξειδώνεται, ενώ αντίστοιχα το μεγάλο θετικό δυναμικό είναι υπεύθυνο για την αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων) του. Η ηλεκτροχημική σειρά των ημιστοιχείων είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο με τη βοήθεια του οποίου μπορούμε να κάνουμε του κατάλληλους συνδυασμούς για τη δημιουργία αποτελεσματικών γαλβανικών στοιχείων.

2.7 Ημιστοιχεία

Τα ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια από τα οποία αποτελείται ένα γαλβανικό στοιχείο, είναι από θερμοδυναμική άποψη συνδυασμοί δύο ή περισσότερων φάσεων, με την προϋπόθεση ότι η μία ακραία φάση είναι ηλεκτρονικός και η άλλη ηλεκτρολυτικός αγωγός. Με τον γενικό αυτό ορισμό, δύο τέτοιες φάσεις ευρισκόμενες σε

ηλεκτρική επαφή, ανάμεσα στις οποίες γίνεται μία δράση μεταφοράς φορτίου, αποτελούν ένα ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο). Τα ημιστοιχεία διακρίνονται ανάλογα με την φύση και τη χημική σύσταση των φάσεων τους σε ημιστοιχεία $1^{ου}$ και $2^{ου}$ είδους καθώς και σε οξειδοαναγωγικά ημιστοιχεία. Παρακάτω θα αναφερθούμε στο πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου και στα ηλεκτρόδια του καλομέλανα και του $Ag/AgCl$, λόγω της σπουδαιότητάς τους ως ηλεκτροδίων αναφοράς για ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Στα κλασικά βιβλία της Ηλεκτροχημείας ο αναγνώστης μπορεί να βρεί πλήθος άλλων ημιστοιχείων που εντάσσονται στις τρεις προαναφερθείσες κατηγορίες.

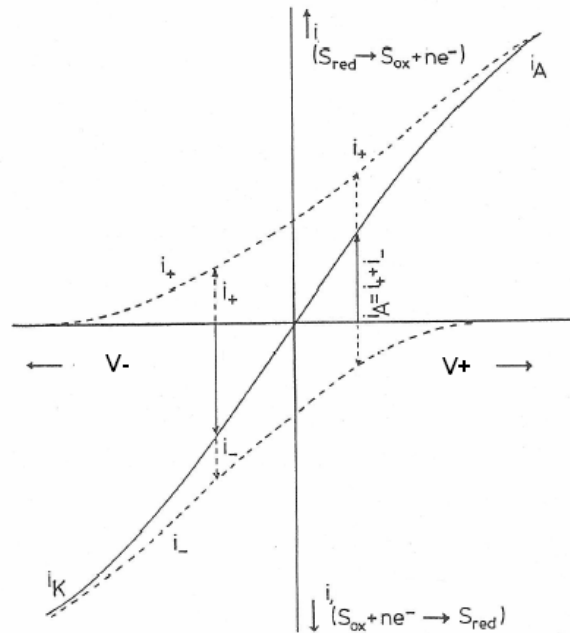
Ιδιαίτερη σημασία επίσης στην ηλεκτροχημεία και ειδικότερα στις ηλεκτροδιακές δράσεις έχει η διάκριση των ηλεκτροδίων σε *ιδανικώς πολούμενα* και *ιδανικώς μη πολούμενα* ηλεκτρόδια. Η διάκριση αυτή γίνεται βάση της επίδρασης του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσω της διαφασικής περιοχής. Έτσι ορίζονται ως ιδανικώς πολούμενα εκείνα τα ηλεκτρόδια στα οποία η διέλευση και της μικρότερης δυνατής ποσότητας ηλεκτρισμού προκαλεί σημαντική μεταβολή του δυναμικού του (βραδύτατη κινητική, μη αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές δράσεις), ενώ αντιθέτως ιδανικώς μη πολούμενα ηλεκτρόδια είναι εκείνα στα οποία η διέλευση του ρεύματος δεν μεταβάλλει τη θέση του δυναμικού τους (ταχύτατη κινητική, αντιστρεπτότητα των ηλεκτροχημικών δράσεων) (Σχ. 2.11).



Σχήμα 2.11: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού πόλωσης ενός ιδανικά πολούμενου και ενός ιδανικά μη πολούμενου ηλεκτροδίου.

Είναι προφανές ότι πρόκειται για δύο ακραίες καταστάσεις σχετικά με τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της διαφασικής περιοχής μετάλλου-

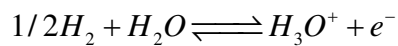
ηλεκτρολύτη. Στην πραγματικότητα η απόκριση των περισσοτέρων συστημάτων βρίσκεται μεταξύ των δύο προαναφερθέντων περιπτώσεων και η συσχέτιση του ρεύματος με το δυναμικό πόλωσης είναι της μορφής που δίνεται στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12: Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού πόλωσης ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου

2.7.1 Ημιστοιχεία αερίων-Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

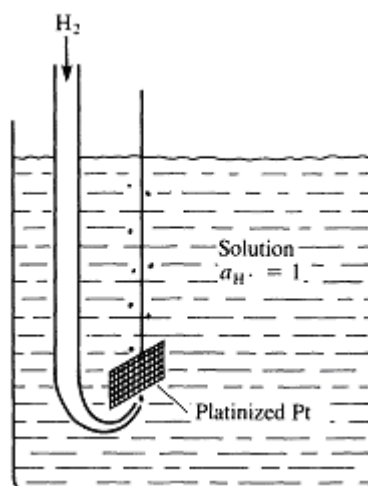
Το πιο γνωστό ημιστοιχείο αερίου, του οποίου ο ρόλος στην Ηλεκτροχημεία είναι σημαντικότερος, είναι το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.13, αποτελείται από έλασμα λευκόχρυσου σε επαφή με διάλυμα HCl ενεργότητας H^+ , $\alpha = 1$. Ταυτόχρονα διαβιβάζεται στην επιφάνεια του Pt καθαρό H_2 με σταθερή πίεση 1 atm. Το H_2 προσροφάται στην επιφάνεια του Pt και διασπάται σε άτομα τα οποία παρουσία του νερού στο διάλυμα μετατρέπονται σε H_3O^+ . Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι



Το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από τη σχέση

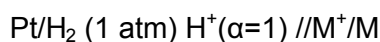
$$V = V^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{H_3O^+}}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (2.13)$$

Για πίεση 1 atm και $\alpha_{H_3O^+} = 1$ ισχύει $V=V^o$



Σχήμα 2.13: Σχηματική παράσταση του Πρότυπου Ηλεκτροδίου του Υδρογόνου

Υπό αυτές τις συνθήκες, βάσει σύμβασης, το δυναμικό V_0 θεωρείται μηδέν και το ηλεκτρόδιο ονομάζεται **πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)**. Αποτελεί το ηλεκτρόδιο ως προς το οποίο μετρούνται τα δυναμικά όλων των ημιστοιχείων. Για την εύρεσή τους δημιουργείται στοιχείο όπου το μελετούμενο αποτελεί το ένα ημιστοιχείο και το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου το δεύτερο, όπως φαίνεται παρακάτω



Το κανονικό δυναμικό των ημιστοιχείων είναι θετικό ή αρνητικό ανάλογα αν συνδυαζόμενο με το ΠΗΥ αποτελεί τον θετικό ή τον αρνητικό πόλο του στοιχείου.

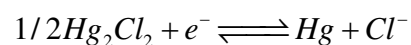
2.7.2 Ημιστοιχεία Μετάλλου-Δυσδιαλύτου άλατος

Μία άλλη κατηγορία σημαντικών ημιστοιχείων είναι αυτή των *ημιστοιχείων μετάλλου-δυσδιαλύτου άλατος*. Τα ημιστοιχεία αυτά, τα οποία ανήκουν στη κατηγορία των *ηλεκτροδίων δευτέρου είδους* αποτελούνται από ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε επαφή με κάποιο δυσδιάλυτο άλας του, το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει το ανιόν του δυσδιάλυτου άλατος.

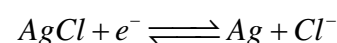
Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) και το ηλεκτρόδιο του αργύρου-χλωριούχου αργύρου ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$).

Στο Σχ. 2.14 δίνεται σχηματικά το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl , ενώ οι εξισώσεις 2.14 και 2.15 δίνουν την εξάρτηση των δυναμικών των δύο προαναφερθέντων ημιστοιχείων από τη συγκέντρωση του

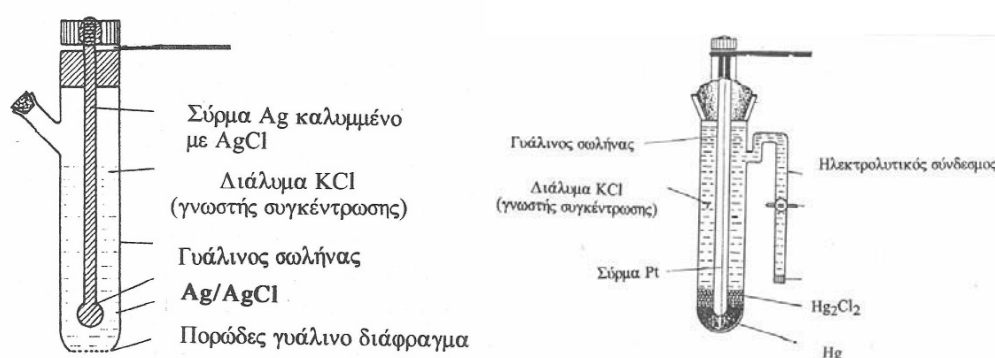
ανιόντος, ως προς το ΠΗΥ, θεωρώντας ότι οι ενεργότητες των στερεών φάσεων είναι ίσες με την μονάδα.



$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (2.14)$$



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (2.15)$$



Σχήμα 2.14: Σχηματική παράσταση του κορεσμένου ηλεκτροδίου του καλομέλανα

Και τα δύο ημιστοιχεία βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην ηλεκτροχημεία, ως ηλεκτρόδια αναφοράς, για μετρήσεις διαφοράς δυναμικού, αντικαθιστώντας το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, το οποίο είναι περισσότερο δύσχρηστο από αυτά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν είναι ότι το δυναμικό τους είναι σταθερό και μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια ως προς το ΠΗΥ.

Στην περίπτωση του καλομέλανα η χρησιμοποίηση κορεσμένου διαλύματος KCl δίνει το ηλεκτρόδιο αναφοράς με την ονομασία *κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα*, του οποίου το δυναμικό ως προς το ΠΗΥ στους 25°C είναι ίσο με 0.242 V. Η αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου Ag/AgCl είναι 0.222 V.

Στο Σχήμα 2.15 δίνεται η συσχέτιση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων Zn/Zn⁺², Fe^{+2/+3} καθώς και του κανονικού ηλεκτροδίου του καλομέλανα ως προς το κανονικό δυναμικό του υδρογόνου που αποτελεί σημείο αναφοράς για τα ηλεκτροχημικά συστήματα, καθώς και η συσχέτιση αυτών των δυναμικών με την αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων στο διάλυμα (ενέργεια Fermi).

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0.763	-1.00	3.7	-3.7
NHE	0	-0.242	4.5	-4.5
SCE	0.242	0	4.7	-4.7
$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	0.77	0.53	5.3	-5.3
	E vs. NHE (volts)	E vs. SCE (volts)	E vs. vacuum (volts)	E_F (Fermi energy) (eV)

Σχήμα 2.15: Δυναμικά οξειδοαναγωγής και οι αντίστοιχες ενέργειες Fermi των ημιστοιχείων $\text{Fe}^{+2/+3}$, Zn/Zn^{+2} και κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (SCE) ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΕ)

2.8 Νόμοι της ηλεκτρολύσεως του Faraday

1^{ος} Νόμος του Faraday: Η μάζα m μιας ουσίας η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, κατά τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της ποσότητας ηλεκτρισμού $Q=It$ που διέρχεται από το ηλεκτροχημικό σύστημα.

$$m = \frac{1}{F} ItA$$

2^{ος} Νόμος του Faraday: Οι μάζες των ηλεκτροαναγόμενων και ηλεκτροοξειδούμενων ουσιών από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογες των χημικών γραμμοϊσοδυνάμων τους. Συνεπώς, για την οξείδωση ή αναγωγή ενός γραμμοϊσοδυνάμου απαιτείται η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται σταθερά του Faraday, συμβολίζεται με F και ισούται με 96493 C. Πρόκειται για την ποσότητα ηλεκτρισμού $6.023 \cdot 10^{23}$ (N) ηλεκτρονίων.

$$1 \text{ Faraday (F)} = N_a e = 96493 \text{ Cmol}^{-1}$$

Κεφάλαιο

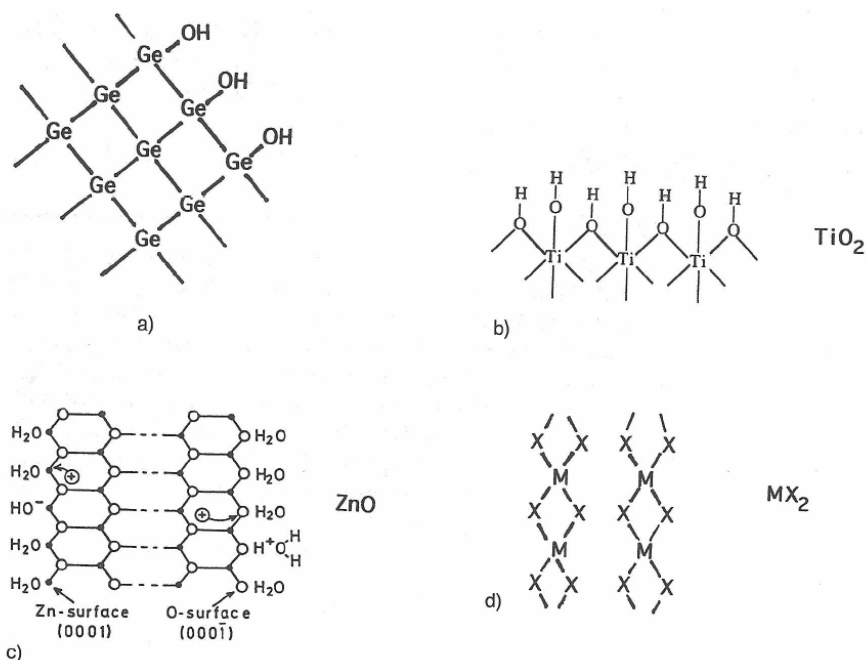
3

**Η ΕΠΑΦΗ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ/ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ
ΑΠΟΥΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΩΤΟΣ**

3.1 Η Επαφή Ημιαγωγού/Ηλεκτρολύτη Απουσία Φωτός

Στα προηγούμενα δύο κεφάλαια δόθηκαν ορισμένα στοιχεία που αφορούν τις ιδιότητες των ημιαγωγίμων στοιχείων και ενώσεων, καθώς και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με τις ιδιότητες που εμφανίζει ένας ημιαγωγός όταν έλθει σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, απουσία και παρουσία κατάλληλου φωτισμού.

Όταν ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός έλθει σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να λάβει χώρα προσρόφηση μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια του στερεού ως αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών έλξεων ή και δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ του στερεού και των συστατικών του διαλύματος. Στην περίπτωση των ημιαγωγών είναι πολύ συνηθισμένη η δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού με υδροξυλιόντα ως αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης τους με το H_2O . Στο σχήμα 3.1 δίνεται ενδεικτικά η επιφανειακή δομή των εμβαπτισμένων σε υδατικά διαλύματα ηλεκτροδίων του Ge, του ZnO και του TiO_2



Σχήμα 3.1: Επιφανειακή δομή ημιαγωγίμων υλικών ευρισκόμενων σε επαφή με υδατικό διάλυμα.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο φάσεων και τη δημιουργία μιας διαφασικής περιοχής με χαρακτηριστικές ιδιότητες, οι οποίες είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για την συμπεριφορά του διαφασικού συστήματος.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στην περίπτωση ενός ημιαγωγού, η διαφασική περιοχή που δημιουργείται κατά την εμβάπτισή του σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ονομάζεται, όπως και στη περίπτωση της επαφής μετάλλου/ηλεκτρολύτη, *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*, παρουσιάζει όμως ιδιότητες τελείως διαφορετικές από αυτές στην περίπτωση του μετάλλου. Η διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός, ότι η συγκέντρωση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- ή h^+) στους ημιαγωγούς είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη αυτής των μετάλλων (10^{15} - 10^{18} cm^{-3} για τους ημιαγωγούς, 10^{22} cm^{-3} για τα μέταλλα) και ότι απαιτείται μια ενέργεια ενεργοποίησης ($E > E_g$) πολύ μεγαλύτερη για τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (ΖΣ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Επιπλέον στην περίπτωση των ημιαγωγών πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων όπου συμμετέχουν οι φορείς που βρίσκονται στη ζώνη σθένους και αυτών στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μετέχουν σε αναγωγικές, ενώ οι οπές της ζώνης σθένους σε οξειδωτικές αντιδράσεις.

Στη διαφορετική αυτή συμπεριφορά οφείλονται και τα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν τα φωτοβολταϊκά, φωτοηλεκτροχημικά και φωτοκαταλυτικά στοιχεία, τα οποία εμφανίζονται μόνο στα ημιαγωγικά υλικά και αποτελούν και αντικείμενο μελέτης του παρόντος βιβλίου.

Στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, οι σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν τη συμπεριφορά του συστήματος είναι το ηλεκτρικό πεδίο και η συγκέντρωση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- , h^+) στα διάφορα σημεία του χώρου. Η περιοχή αυτή ονομάζεται *περιοχή φορτίων χώρου* (*space charge region*), εισάγει την αναγκαία ασυμμετρία στο σύστημα και έτσι επιτυγχάνεται η μεταφορά φορτίου.

Θεωρούμε ως δεδομένο, ότι σε κάθε φάση (στερεή, υγρή) υπάρχει ένα γνωστό ηλεκτροχημικό δυναμικό το οποίο χαρακτηρίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων (E_F , E_{redox}) και ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, όταν το ηλεκτροχημικό δυναμικό τους είναι το ίδιο σε κάθε σημείο του.

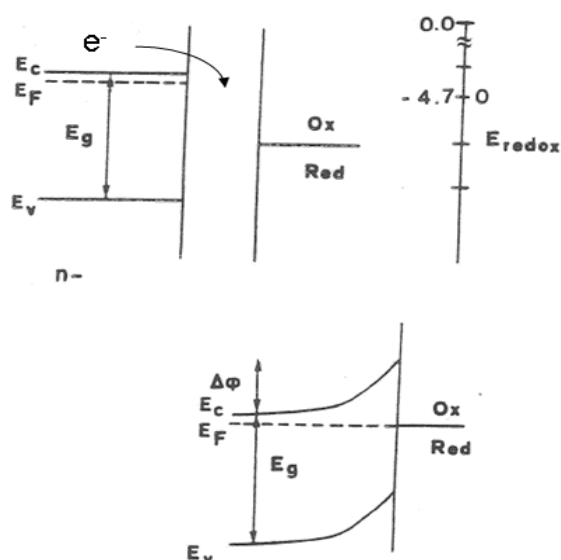
Όταν δύο τέτοιες φάσεις, στις οποίες τα ηλεκτρόνια έχουν διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό ή αλλιώς διαφορετική ενέργεια Fermi, έρθουν σε επαφή μεταξύ τους, επέρχεται μεταφορά φορτίου από τη μία φάση στην άλλη, μέχρις ότου τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους εξισωθούν. Τότε θεωρούμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε ηλεκτροχημική ισορροπία.

Μια τέτοια κατάσταση θα περιγράψουμε παρακάτω χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την επαφή ενός ημιαγωγού n-τύπου με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα το

οποίο περιέχει το οξειδοαναγωγικό σύστημα Ox/Red. Η διαφασική αυτή περιοχή καθορίζει κατά κύριο λόγο, όλες τις ηλεκτροχημικές/ φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες και εφαρμογές του συστήματος.

Έστω ότι έρχεται σε επαφή ένας n-τύπου ημιαγωγός με το οξειδοαναγωγικό σύστημα Redox απουσία φωτισμού. Όπως θα δούμε παρακάτω ο φωτισμός της διαφασικής περιοχής, με φως κατάλληλου μήκους κύματος, εισάγει μία νέα παράμετρο η οποία αλλάζει πλήρως την συμπεριφορά του. Στο διάλυμα η ενέργεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος ή αλλιώς η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων, δίνεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του Redox σύμφωνα με τις εξ. 1.12 , 1.13 και το σχήμα 3.2. Στον ημιαγωγό η αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι η ενέργεια Fermi (βλέπε Σχ. 3.2). Μεταξύ των δύο φάσεων λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίων) μέχρις ότου επέλθει από-κατάσταση της ισορροπίας μεταξύ τους και ισχύει $E_F = E_{redox}$.

Στην πραγματικότητα, λόγω της πολύ μεγαλύτερης πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε ένα πυκνό ηλεκτρολυτικό διάλυμα από ότι στον ημιαγωγό, η μεταφορά φορτίου πρακτικά δεν μεταβάλλει τη θέση της ενέργειας E_{redox} του οξειδοαναγωγικού συστήματος στο διάλυμα, ενώ αντιθέτως επιφέρει σημαντική αλλαγή της θέσης του E_F στον ημιαγωγό. Αλλιώς μπορούμε να πούμε ότι κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα σχετικά πυκνό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, η πτώση τάσης κατά τη δημιουργία της ηλεκτροχημικής ισορροπίας εμφανίζεται πρακτικά στην πλευρά του ημιαγωγού.



Σχήμα 3.2: Η επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό σύστημα Ox/Red απουσία φωτός πριν και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Στην ιδανική περίπτωση όπου η συγκέντρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι αρκούντως υψηλή και δε λαμβάνουν χώρα διάφορες άλλες διεργασίες κατανάλωσης φορτίου (π.χ. ύπαρξη επιφανειακών καταστάσεων, χημικές αντιδράσεις κτλ.) και η μοναδική ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται μεταξύ του ημιαγωγού και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, η εμφανιζόμενη πτώση τάσης $\Delta\phi_{sc}$ είναι αυτή μεταξύ του εσωτερικού του ημιαγωγού και της επιφάνειάς του. Αυτή η πτώση τάσης είναι ίση με $E_F - E_{redox}$ πριν από την επαφή και σχηματικά συνοδεύεται με κάμψη των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού στη περιοχή των φορτίων χώρου. Στο σχήμα 3.2 δίνεται γραφικά η ενεργειακή κατάσταση ενός συστήματος n-ημιαγωγού/ ηλεκτρολύτη για την περίπτωση που λαμβάνει χώρα μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο Ox/red σύστημα με αποτέλεσμα την απογύμνωση της επιφάνειας του ημιαγωγού από τα ηλεκτρόνια. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται *κατάσταση απογύμνωσης*, οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια E_F πριν την επαφή των δύο φάσεων είναι αρνητικότερη της E_{redox} και αποτελεί την πιο ενδιαφέρουσα περίπτωση, στην οποία στηρίζονται όλες οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών.

Η ηλεκτρονική ισορροπία μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, ανάλογα με τη θέση που κατέχουν οι E_F και E_{redox} , οδηγεί σε 4 καταστάσεις ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων, που δίδονται στο Σχ. 3.3 για έναν n-τύπου ημιαγωγό. Οι περιπτώσεις αυτές είναι:

(α) *Κατάσταση Flat Band ($E_F = E_{redox}$)*

Η διαφανική περιοχή μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη είναι ηλεκτρικά ουδέτερη και το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση flat band. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων έχει την ίδια τιμή στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

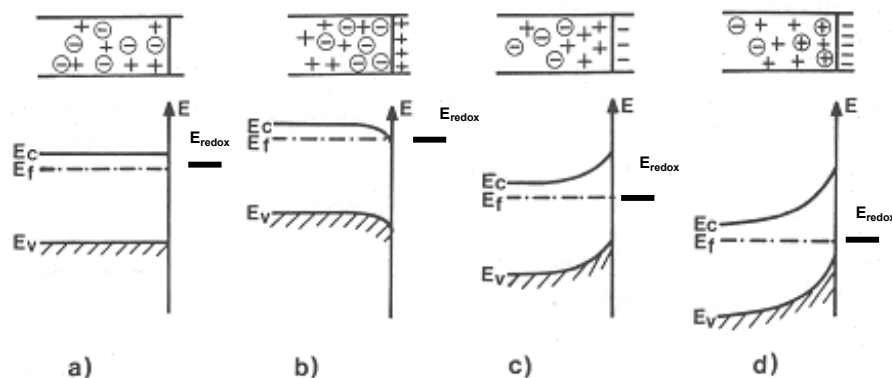
(β) *Κατάσταση συσσώρευσης, accumulation layer ($E_F < E_{redox}$)*

Η E_{redox} είναι αρνητικότερη αυτής του E_F πριν την επαφή με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίων από το οξειδοαναγωγικό σύστημα στον ημιαγωγό. Έτσι η περιοχή φορτίων χώρου του ημιαγωγού είναι αρνητικά φορτισμένη και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο.

(γ) *Κατάσταση απογύμνωσης, depletion layer ($E_F > E_{redox}$)*

Η E_F είναι αρνητικότερη αυτής του E_{redox} πριν την επαφή με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίων από τον ημιαγωγό στο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Η περιοχή φορτίων χώρου του ημιαγωγού είναι απογυμνωμένη από e^- και το φορτίο της καθορίζεται από τους ιονισμένους φορείς (δότες στην περίπτωση των n-τύπου

ημιαγωγών). Για τη συγκεκριμένη μελέτη η κατάσταση απογύμνωσης αποτελεί την πλέον ενδιαφέρουσα περίπτωση και με αυτή θα ασχοληθούμε παρακάτω.



Σχήμα 3.3: Περιοχή φορτίων χώρου στην επαφή n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης.

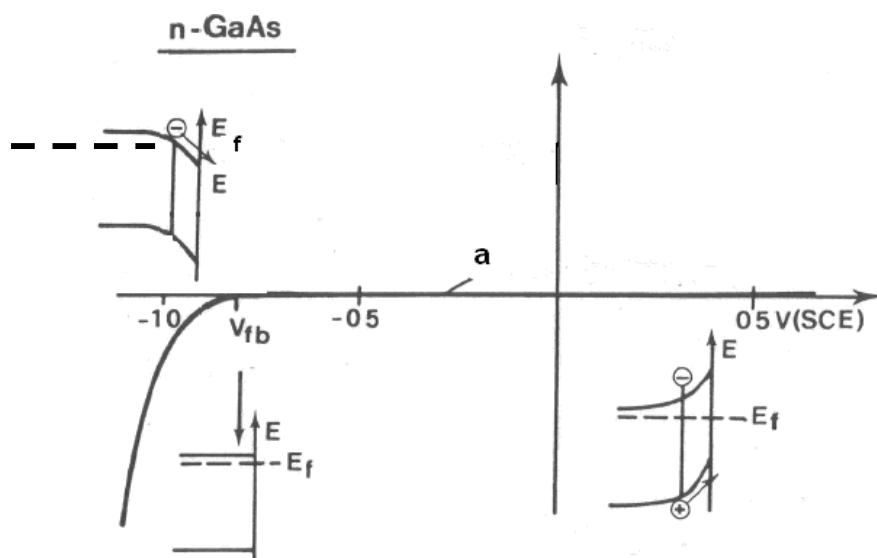
(δ) Κατάσταση αντιστρεπτότητας, *inversion layer* ($E_F \gg E_{redox}$)

Σ' αυτή την περίπτωση, η στάθμη της ενέργειας Fermi μετατοπίζεται στην περιοχή της ζώνης σθένους με αποτέλεσμα να επέρχεται εκφυλισμός του ημιαγωγού. *Εκφυλισμένοι ημιαγωγοί* ονομάζονται εκείνα τα υλικά τα οποία ενώ ανήκουν στους ημιαγωγούς η συμπεριφορά τους είναι περισσότερο μεταλλική, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων e^- ή p^+ ως αποτέλεσμα του υψηλού βαθμού προσμίξεων στον κρύσταλλο. Στους εκφυλισμένους ημιαγωγούς η στάθμη της ενέργειας Fermi βρίσκεται εντός της ζώνης σθένους ή της ζώνης αγωγιμότητας για n-τύπου και p-τύπου ημιαγωγούς αντίστοιχα. Διακρίνονται οι εξής δύο περιπτώσεις: (α) Σε n-ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα, η συγκέντρωση των οπών γίνεται μεγαλύτερη αυτής των ηλεκτρονίων και η επιφάνεια του ημιαγωγού αποκτά ιδιότητες ημιαγωγού p-τύπου. Αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης είναι η δυνατότητα ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και της ζώνης σθένους του ημιαγωγού, (β) Η δεύτερη περίπτωση αφορά τους ημιαγωγούς με μεγάλο E_g (> 2 eV), στους οποίους λόγω του μεγέθους του E_g η συγκέντρωση των οπών δεν αποκτά την απαιτούμενη τιμή που αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi. Η απουσία τόσο ηλεκτρονίων, όσο και οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού οδηγεί στη λεγόμενη *βαθεία απογύμνωση* (deep depletion).

Ένας φαινομενολογικός τρόπος κατανόησης των 4 καταστάσεων ισορροπίας μπορεί να γίνει από τις ποτενσιοστατικές μετρήσεις του ρεύματος ως προς το δυναμικό πόλωσης της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη. Η εφαρμογή εξωτερικά μιας διαφοράς δυναμικού (δυναμικό πόλωσης), ως προς ένα δυναμικό

αναφοράς (π.χ. πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΠΗΥ), σε ένα ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο ρυθμίζει τη θέση του δυναμικού που αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi και μας επιτρέπει έτσι να καταγράψουμε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις σε μία καμπύλη ρεύματος- δυναμικού (I/V).

Στο Σχ. 3.4 δίνεται η καμπύλη I/V για ένα ηλεκτρόδιο n-τύπου GaAs που βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα απουσία φωτός. Παρατηρούμε από την καμπύλη $I-V$, ότι ξεκινώντας από δυναμικά αρνητικότερα του V_{FB} το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει διαμέσου της ετεροεπαφής με όμοιο τρόπο όπως και στα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζει την προαναφερθείσα κατάσταση συσσώρευσης. Η τιμή δυναμικού όπου το ρεύμα μηδενίζεται μπορεί κατά προσέγγιση να θεωρηθεί ως το δυναμικό που αντιστοιχεί στην κατάσταση flatband. Σε δυναμικά θετικότερα αυτής της τιμής ο ημιαγωγός βρίσκεται στην κατάσταση απογύμνωσης και γι' αυτό το λόγο δεν είναι δυνατή η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του ηλεκτροδίου. Σε υψηλότερα δυναμικά, ο ημιαγωγός μεταπίπτει στην κατάσταση αντιστρεπτότητας και υπάρχει δυνατότητα ροής του ρεύματος. Ακριβώς ανάλογη, κάνοντας τις κατάλληλες τροποποιήσεις, είναι και η συμπεριφορά ενός ημιαγωγού p-τύπου.



Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος δυναμικού απουσία φωτισμού ενός n-τύπου μονοκρυσταλλικού ηλεκτροδίου του GaAs.

Έστω ότι έχουμε έναν n-ημιαγωγό σε επαφή με ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα του οποίου η E_F είναι αρνητικότερη της E_{Redox} . Τα ηλεκτρόνια τα οποία φεύγουν από έναν n-ημιαγωγό αφήνουν πίσω τους θετικά φορτισμένους δότες (N_D), οι οποίοι έχουν συγκεκριμένη θέση στον κρύσταλλο. Η περίσσεια θετικού φορτίου που δημιουργείται στην επιφάνεια του ΗΜ δημιουργεί με το επιπλέον φορτίο (αρνητικό) από την πλευρά

του ηλεκτρολύτη ένα δίπολο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διαφορά δυναμικού κατά μήκος της ετεροεπαφής και η οποία κατά κύριο λόγο, θεωρώντας ένα αρκούντως υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα, εμφανίζεται από τη πλευρά του ημιαγωγού. Η περιοχή αυτή όπως ήδη αναφέρθηκε ονομάζεται περιοχή φορτίων χώρου (space charge region), η οποία κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες βρίσκεται σε κατάσταση απογύμνωσης. Το μήκος της εξαρτάται από τον αριθμό των ιονισμένων δοτών (N_D) στον κρύσταλλο.

Η ακριβής κατανομή του φορτίου και του δυναμικού στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που βρίσκεται σε επαφή με κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μπορεί να εξαχθεί με τη βοήθεια της ηλεκτροστατικής θεωρίας και των νόμων της στατιστικής κατανομής των ηλεκτρονίων, με την επίλυση της εξίσωσης του Poisson.

Η σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού δυναμικού, $\Delta\phi_{sc}(x)$, και της πυκνότητας φορτίου σε κάθε σημείο της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού δίνεται από την εξίσωση Poisson

$$\frac{d^2\Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = -\rho(x)/\epsilon\epsilon_0 \quad (3.1)$$

Επιπλέον σε κάθε σημείο x του ημιαγωγού η πυκνότητα φορτίου ρ δίνεται από τη σχέση

$$\rho(x) = e[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (3.2)$$

όπου N_D , N_A η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών και δεκτών αντίστοιχα στον κρύσταλλο και x η απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού προς το εσωτερικό του. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών $n(x)$ και $p(x)$ αντίστοιχα, εξαρτάται άμεσα από την απόσταση x και δίνεται, όπως ήδη αναφέρθηκε (κεφάλαιο 1, εξ. 1.8) από τις ακόλουθες μαθηματικές σχέσεις, οι οποίες ακολουθούν τη κατανομή Boltzmann.

$$n(x) = N_C \exp\left(-\frac{E_c(x) - E_F}{kT}\right) \quad (3.3)$$

$$p(x) = N_V \exp\left(\frac{E_v(x) - E_F}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Η εξάρτηση τους από την πτώση τάσης $\Delta\phi_{sc}(x)$, σε κάθε σημείο x της περιοχής φορτίων χώρου, μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του ημιαγωγού μπορεί να δοθεί από

$$n(x) = n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \quad (3.5)$$

$$p(x) = p_o \exp\left(\frac{\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \quad (3.6)$$

όπου n_o , p_o οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών στο εσωτερικό του ημιαγωγού.

Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των e^- και των p^+ στην επιφάνεια του ημιαγωγού δίνονται από

$$n_s = n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) \quad (3.7)$$

$$p_s = p_o \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right) \quad (3.8)$$

όπου $\Delta\phi_{sc}$ η πτώση τάσης μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του ημιαγωγού. Η εξίσωση Poisson λαμβάνει τη μορφή

$$\frac{d^2\Delta\phi_{sc}(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_o} \left[n_o - p_o - n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) + p_o \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{sc}(x)}{kT}\right) \right] \quad (3.9)$$

θεωρώντας ότι

- στο εσωτερικό του ημιαγωγού ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας $N_D + p_o = n_o + N_A$ και ότι
- οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας είναι σταθερές στην επιφάνεια του ημιαγωγού και μεταβάλλονται με την απόσταση x προς το εσωτερικό του.

Η λύση αυτής της εξίσωσης μετά από την ολοκλήρωσή της δίνει την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, E , σε κάθε σημείο x και για όλα τα σημεία μας δίνει το ενεργειακό διάγραμμα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα. Φαινομενολογικά αυτό εξωτερικεύεται με την κάμψη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του. Η κάμψη αυτή εξαρτάται από την συγκέντρωση των φορέων n_s , p_s στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οδηγεί στις τέσσερις προαναφερθείσες καταστάσεις.

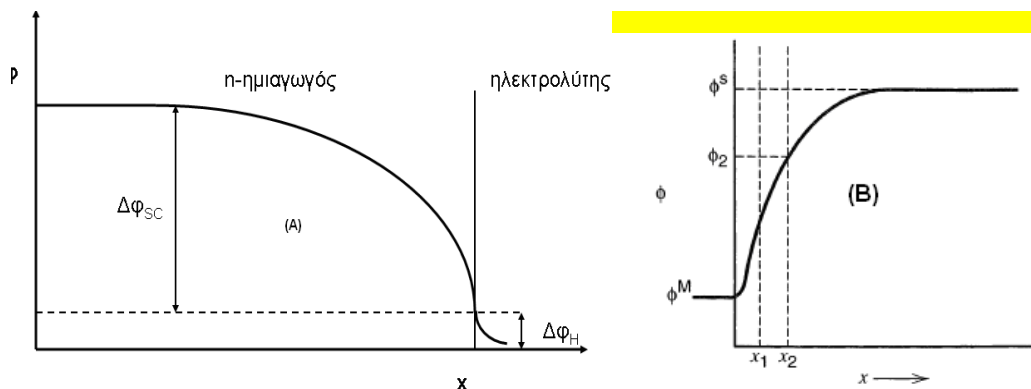
Στην επιφάνεια του ημιαγωγού ($x=0$) η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E_s παίρνει την μορφή

$$E_s = \frac{d(\Delta\phi_{SC})}{dx} = \frac{kT}{eL_o} \left[\frac{p_o}{n_i} \left(\exp\left(\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{n_o}{n_i} \left(\exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) - 1 \right) \right] \quad (3.10)$$

όπου $n_i = n_o p_o$ και L_o το μήκος Debye, $L_o = \left(\frac{\epsilon\epsilon_o kT}{2n_i e^2} \right)^{1/2}$. Το μήκος Debye (L_o) δίνει το

εύρος της περιοχής φορτίων χώρου, όταν το δυναμικό μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του ημιαγωγού είναι 1 V.

Στο Σχ. 3.5 δίνεται η κατανομή του δυναμικού στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, καθώς και στην αντίστοιχη μετάλλου/ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.5: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας με την απόσταση από τη διαφασική περιοχή n-ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη (A) και μετάλλου-ηλεκτρολύτη (B).

3.2 Διαφορική Χωρητικότητα, Εξίσωση Mott-Schottky

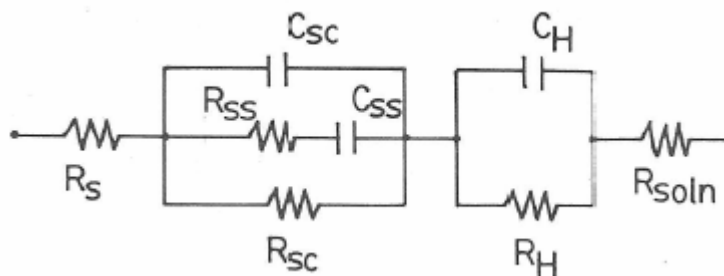
Όπως σε κάθε επαφή μεταξύ ενός ηλεκτρονικού και ενός ηλεκτρολυτικού αγωγού, έτσι και την περίπτωση της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο φάσεων με αποτέλεσμα την δημιουργία της διαφασικής περιοχής. Στην περιοχή αυτή επέρχεται συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων και συνεπώς δημιουργούνται ηλεκτρικά πεδία τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση μιας ηλεκτρεγερτικής δύναμης. Στην περίπτωση που δεν λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε ανταλλαγή φορτίου μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, η δημιουργούμενη διπλοστοιβάδα μπορεί να προσομοιωθεί με ένα απλό μοντέλο επίπεδων πυκνωτών.

Οι τρεις περιοχές από τις οποίες απαρτίζεται η διαφασική περιοχή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός ηλεκτρολύτη (περιοχή φορτίων χώρου, στοιβάδα Helmholtz, διάχυτη στοιβάδα) μπορούν να προσομοιωθούν με τρεις παράλληλους πυκνωτές, οι οποίοι βρίσκονται συνδεδεμένοι σε σειρά.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Goy}} \quad (3.11)$$

Όπου C_{SC} , C_H , και C_{Goy} η διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου, στοιβάδας Helmholtz και διάχυτης στοιβάδας, αντίστοιχα.

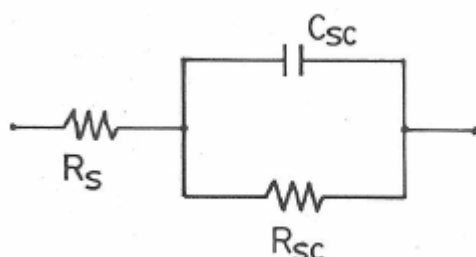
Το ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης στη γενική του μορφή, δίνεται στο Σχ. 3.6. Όπου C_{SC} , R_{SC} είναι η αντίσταση και η χωρητικότητα του ημιαγωγού, C_H και R_H η αντίσταση και η χωρητικότητα της στοιβάδας Helmholtz και R_S και R_{SOLN} οι αντιστάσεις της ωμικής επαφής μετάλλου-ημιαγωγού και διαλύματος αντίστοιχα. Το C_{SS} , R_{SS} εκφράζει τη χωρητικότητα και την αντίσταση των λεγόμενων επιφανειακών καταστάσεων. Πρόκειται για τις ατέλειες (παγίδες e^- και h^+) που παρουσιάζει ο ημιαγωγικός κρύσταλλος στην επιφάνειά του σε πραγματικές συνθήκες, οι οποίες ενεργειακά εκφράζονται από καταστάσεις μεταξύ της στοιβάδας σθένους και αγωγιμότητας και οι οποίες συνεισφέρουν στη συνολική χωρητικότητα και αντίσταση του συστήματος.



Σχήμα 3.6: Ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτη.

Στην περίπτωση σχετικά πυκνών διαλυμάτων, η χωρητικότητα της διάχυτης διπλοστοιβάδας έχει τόσο μεγάλες τιμές που μπορεί να παραβλεφθεί, ενώ η χωρητικότητα της στοιβάδας Helmholtz κυμαίνεται μεταξύ 10-100 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Οι αντιστάσεις R_{SOLN} και R_H μπορούν επίσης να παραβλεφθούν λόγω του ότι οι τιμές τους σε σχέση με την αντίσταση R_{SC} του ημιαγωγού είναι πολύ μικρές. Έτσι για την μελέτη της διαφασικής περιοχής προσεγγιστικά χρησιμοποιείται το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 3.7. Μετρήσεις λοιπόν τιμών χωρητικότητας μικρότερες από τις

προαναφερόμενες μπορούν να αποδοθούν στη χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού.



Σχήμα 3.7: Ισοδύναμο κύκλωμα της διαφασικής περιοχής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης για πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα απουσία επιφανειακών καταστάσεων.

Η εξίσωση 3.11 λαμβάνει τη μορφή

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} \quad (3.12)$$

Η διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού ορίζεται ως

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{d\Delta\phi_{sc}} \quad (3.13)$$

η αναλυτική έκφραση της οποίας έχει μια πολύ πολύπλοκη μορφή. Q_{sc} είναι η πυκνότητα φορτίου της περιοχής φορτίων χώρου και $\Delta\phi_{sc}$ η πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας και εσωτερικού του ημιαγωγού αντίστοιχα.

Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, η χωρητικότητα δίνεται με τον ίδιο τύπο, όπως στη περίπτωση της διάχυτης διπλοστοιβάδας αραιών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (Gouy) και ισούται:

$$C_{sc} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 e^2 n_0}{kT} \right)^{1/2} \cosh\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{2kT}\right) \quad (3.14)$$

ενώ η αντίστοιχη σχέση για εξωγενείς ημιαγωγούς είναι

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_D e} \left(\Delta\phi_{sc} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.15)$$

Στη τελευταία αυτή σχέση μπορεί κανείς πολύ εύκολα να φθάσει ως εξής: Σύμφωνα με τη θεωρία του Schottky το μήκος της περιοχής φορτίων χώρου του ημιαγωγού (μήκος Debye, L) εξαρτάται από την πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας και εσωτερικού του ημιαγωγού ($\Delta\phi_{SC}=V-V_{FB}$), άρα και του δυναμικού πόλωσης (V). Η εξάρτηση αυτή δίνεται από τον παρακάτω τύπο

$$L = L_o \sqrt{V - V_{FB} - \frac{kT}{e}} \quad (3.16)$$

όπου

$$L_o = \left(\frac{\epsilon\epsilon_o kT}{e^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

Το L_o ; όπως ήδη αναφέρθηκε είναι μία σταθερά του ημιαγωγού και μπορεί να θεωρηθεί ως το μήκος Debye για πτώση τάσης μεταξύ επιφάνειας και εσωτερικού του ημιαγωγού ίση με 1 V.

Επιπλέον ορίζοντας ότι η περιοχή φορτίων χώρου μπορεί να προσομοιωθεί με επίπεδο πυκνωτή απόστασης οπλισμών ίσο με L ισχύει

$$C_{sc} = \frac{\epsilon\epsilon_o}{L} \quad (3.18)$$

Ο συνδυασμός των εξ. 3.16 και 3.18 οδηγεί στη σχέση

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_o N_D e} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.19)$$

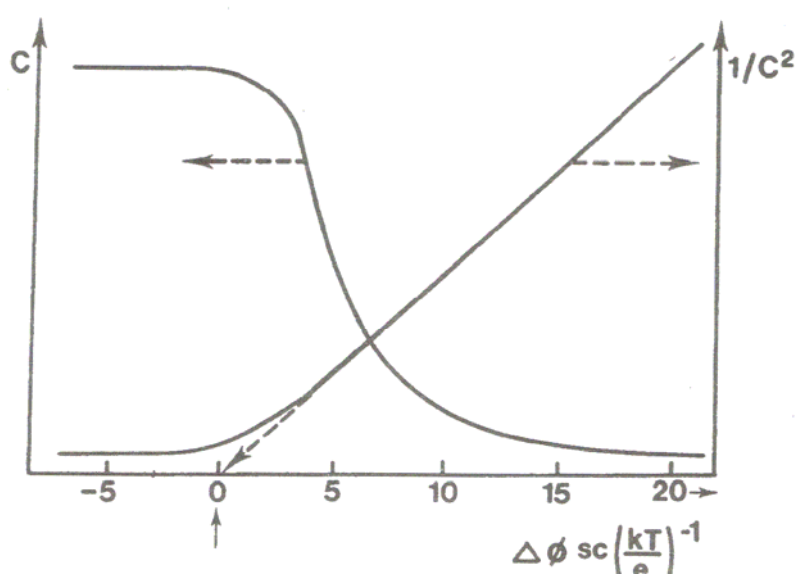
η οποία ονομάζεται **εξίσωση Mott-Schottky** και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες σχέσεις για το χαρακτηρισμό ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων.

Παρατηρούμε ότι μεταξύ της διαφορικής χωρητικότητας και του δυναμικού πόλωσης του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου υπάρχει μία απλή σχέση. Η εξίσωση Mott-Schottky ισχύει μόνο για τις περιοχές δυναμικού όπου η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας στην επιφάνεια είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο εσωτερικό του ημιαγωγού ($n_o > n_s$ για n-τύπου ημιαγωγούς και $p_o > p_s$ για p-τύπου), ή αλλιώς όλοι οι φορείς είναι ιονισμένοι και επιπλέον δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις.

Από πειραματικές μετρήσεις έχειδειχθεί ότι το δυναμικό πόλωσης στο ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο μεταβάλλει μόνο τη διαφορική χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου, ενώ αφήνει αμετάβλητη τη χωρητικότητα της στοιβάδας Helmholtz, όταν η συγκέντρωση των δοτών ή δεκτών στον ημιαγωγό είναι μικρότερη από 10^{20} cm^{-3} .

Από το Σχ. 3.8 φαίνεται ότι, όταν το δυναμικό πόλωσης του ηλεκτροδίου φέρνει τον ημιαγωγό στην κατάσταση συσσώρευσης (συμπεριφορά παρόμοια με ενός μετάλλου), η χωρητικότητα είναι ανεξάρτητη του $\Delta\phi_{\text{sc}}$ και κατ' επέκταση του V . Αντιθέτως υπάρχει μια έντονη εξάρτηση του C_{sc} από το $\Delta\phi_{\text{sc}}$ (ή V) όταν το ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο βρίσκεται στη κατάσταση απογύμνωσης. Η εξίσωση Mott-Schottky ισχύει μόνο για την περιοχή δυναμικών, στην οποία ο ημιαγωγός βρίσκεται στην κατάσταση απογύμνωσης.

Η σπουδαιότητα της εξίσωσης Mott-Schottky οφείλεται στο γεγονός ότι μπορούν πολύ εύκολα να προσδιορισθούν ορισμένα φυσικά μεγέθη των ημιαγωγίμων υλικών (βλέπε κεφάλαιο 5).



Σχήμα 3.8: Εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας ενός ημιαγωγού n-τύπου από την πτώση τάσης μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού του.

3.3 Η Επαφή Ημιαγωγού/Ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του φωτός

Έστω ένας ημιαγωγός n-τύπου ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο οποίο υπάρχει το κατάλληλο Redox, ούτως ώστε στη

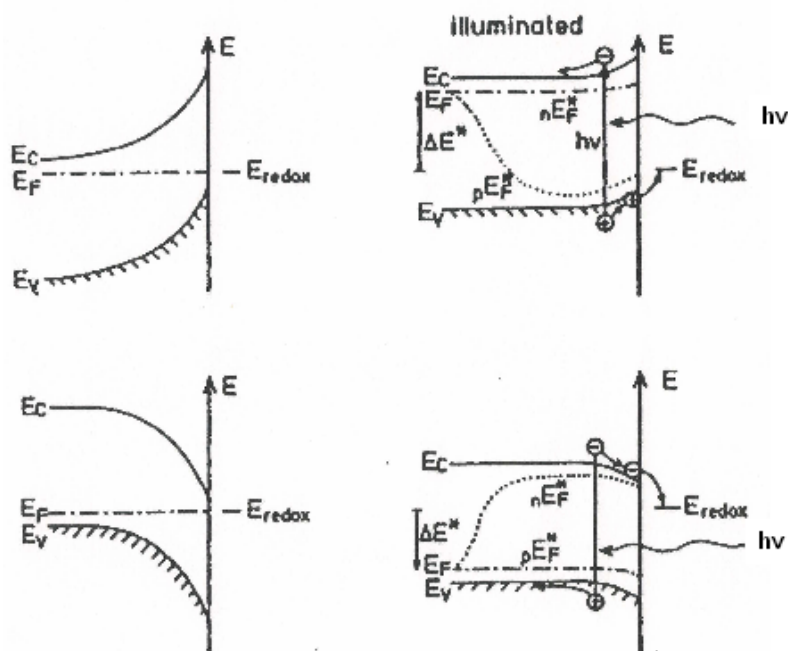
διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη να επικρατεί η κατάσταση απογύμνωσης. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η κατάσταση απογύμνωσης μπορεί να δημιουργηθεί και με την εφαρμογή εξωτερικά ενός δυναμικού ως προς ένα δυναμικό αναφοράς (π.χ. ΠΗΥ). Στην περίπτωση των ημιαγωγών n-τύπου αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός ανοδικού δυναμικού, ενώ αντίθετως στην περίπτωση των ημιαγωγών p-τύπου χρειάζεται ένα καθοδικό δυναμικό.

Η απορρόφηση από τον ημιαγωγό, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, μονοχρωματικής ακτινοβολίας ίσης ή μεγαλύτερης από την ενέργεια που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα ($h\nu > E_g$) έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση και μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που μένουν είναι θετικά φορτισμένες, ονομάζονται οπές (h^+) και αποτελούν, υπό συνθήκες φωτισμού, το δεύτερο είδος αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στον κρύσταλλο (Σχήμα 3.9). Απουσία πεδίου (κατάσταση flatband) οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς επανασυνδέονται, ενώ παρουσία αυτού κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις και έτσι συνεισφέρουν στην αγωγή του ρεύματος στο εσωτερικό του κρυστάλλου.

Το φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της διαφασικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη ονομάζεται φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο και είναι το πρώτο φωτοβολταϊκό φαινόμενο που παρατηρήθηκε από τον άνθρωπο και συγκεκριμένα από τον Bequerel το 1839. Λόγω όμως έλλειψης των κατάλληλων γνώσεων από τη φυσική της στερεάς κατάστασης και της ηλεκτροχημείας των διεπιφανειών, ήταν αδύνατη η επεξήγηση του φαινομένου σ' εκείνη την πρώιμη εποχή. Σημαντική ήταν η συμβολή μετά το 1950 διακεκριμένων ηλεκτροχημικών όπως οι Garrett & Brattain (1955), Dewald (1960), Gerischer (1960), Pleskov (1967), Bard κ.ά., οι οποίοι στηριζόμενοι στις νέες γνώσεις των προαναφερθέντων επιστημονικών πεδίων μπόρεσαν να δώσουν ικανοποιητικές εξηγήσεις του φαινομένου. Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εξωτερικεύεται ως *φωτόρρευμα* ($I_{\text{φως}}$) ή ως *φωτοδυναμικό* ($V_{\text{φως}}$). Στο φαινόμενο αυτό βασίζονται όλα τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μετατροπής της φωτεινής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική, ανεξάρτητα από το είδος της επαφής (p-n επαφή, ημιαγωγός/μέταλλο, ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης). Στο κεφάλαιο 6 θα δωθούν πιο αναλυτικά οι τρεις διαφορετικοί τρόποι εμφάνισης του φωτοβολταϊκού φαινομένου.

Ένας πιο γενικός ορισμός είναι ο εξής: Ως **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** ορίζεται το φαινόμενο εκείνο κατά το οποίο, ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή σε

συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια συνήθως είναι κάποιο ημιαγωγίμο υλικό.

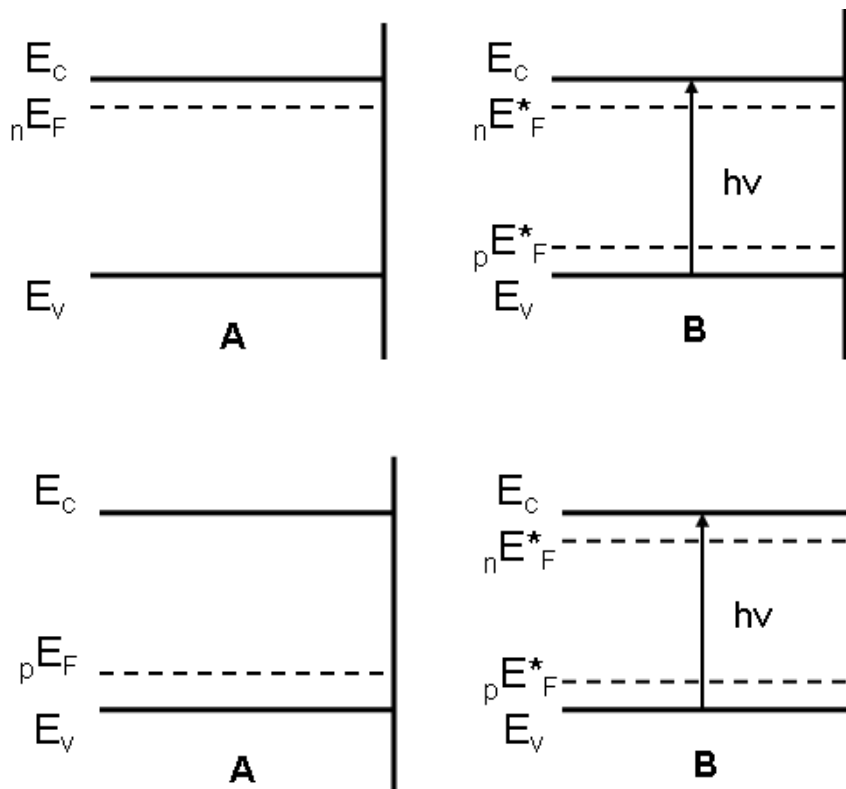


Σχήμα 3.9: Επαφή ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία και παρουσία φωτός.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της μη φωτιζόμενης επαφής, η συμπεριφορά του συστήματος τώρα καθορίζεται από τους φορείς μειονότητας (e^- στην περίπτωση των p-τύπου ημιαγωγών και των h^+ στην περίπτωση των n-τύπου ημιαγωγών), μια και η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας (e^- στους n-τύπου και h^+ στους p-τύπου) με τον φωτισμό δε μεταβάλλεται σημαντικά.

Τα ζεύγη e^-/h^+ που δημιουργούνται στη διαφασική περιοχή, διαχωρίζονται λόγω του υπάρχοντος ηλεκτρικού πεδίου. Στη περίπτωση ενός n-ημιαγωγού που βρίσκεται σε κατάσταση απογύμνωσης, τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, οι δε οπές στην επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές (φορείς μειονότητας) αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Απουσία ηλεκτρικού πεδίου στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (κατάσταση flat band) τα ζεύγη επανασυνδέονται, μετατρέποντας την απορροφούμενη ενέργεια σε θερμότητα ή σε φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερου μήκος κύματος (χαμηλότερης ενέργειας). Αλλά και παρουσία πεδίου η επανασύνδεση είναι δυνατή, όταν η ακτινοβολία είναι ιδιαίτερα ισχυρή και απορροφάται στο εσωτερικό του κρυστάλλου, όπου δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο (βλέπε Κεφ. 1).

Στο Σχ. 3.9 δίδεται η ενεργειακή κατάσταση της επαφής n- και p-ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη απουσία και παρουσία φωτός. Για τον n-τύπου ημιαγωγό, η αύξηση της συγκέντρωσης των οπών κατά το φωτισμό είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ($p \gg p_0$), σε σχέση με τη συγκέντρωση τους στο σκοτάδι. Το γεγονός αυτό κάνει αναγκαία την εισαγωγή μιας ενέργειας Fermi (pE_F) που θα ορίζει την ενεργειακή κατάσταση των οπών (ηλεκτροχημικό δυναμικό των οπών) στον κρύσταλλο και η οποία είναι διαφορετική από αυτή των ηλεκτρονίων (nE_F). Αντιθέτως η ενέργεια Fermi των e^- και μετά τον φωτισμό παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη ($nE_F = E_F$) μια και τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια δεν μεταβάλλουν σημαντικά την συνολική συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο ($n \sim n_0$). Δηλαδή υπό συνθήκες φωτισμού είναι αναγκαία η εισαγωγή στο ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγίμου υλικού 2 διαφορετικών ενεργειών Fermi, οι οποίες θα προσδιορίζουν ξεχωριστά την ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων και των οπών.



Σχήμα 3. 10: Ενεργειακή κατάσταση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος σε έναν n-τύπου και έναν p-τύπου ημιαγωγό, απουσία και παρουσία φωτός. (*) Διεγερμένη κατάσταση.

Για έναν n-ημιαγωγό που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στο σκοτάδι, ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$E_f = E_c + kT \ln \frac{n_o}{N_c} = E_v - kT \ln \frac{p_o}{N_v} \quad (3.20)$$

$$n_o p_o = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (3.21)$$

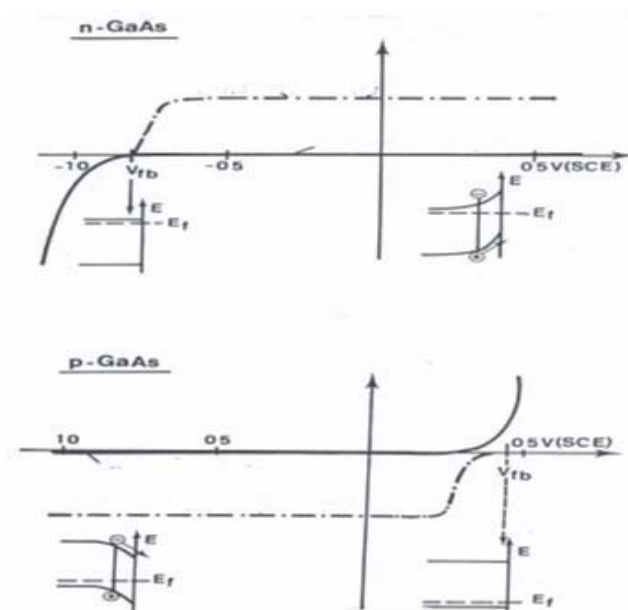
ενώ υπό την επίδραση του φωτός επέρχεται διαχωρισμός της ενέργειας Fermi για τους δύο διαφορετικούς τύπους φορέων, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις

$${}_n E_F^* = E_v + kT \ln \frac{n}{N_c} \quad (3.22)$$

$${}_p E_F^* = E_v - kT \ln \frac{p}{N_v} \quad (3.23)$$

όπου $n = n_o + \Delta n$ και $p = p_o + \Delta p$ ο συνολικός αριθμός των e^- και των h^+ κατά τον φωτισμό. Δn και Δp είναι τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα.

Μακροσκοπικά το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της επαφής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτη εξωτερικεύεται ως φωτόρρευμα ($I_{\text{φως}}$) ή ως φωτοδυναμικό ($V_{\text{φως}}$). Στις συγκεκριμένες σημειώσεις τα $I_{\text{φως}}$ και $V_{\text{φως}}$ ορίζονται ως η διαφορά του μετρούμενου ρεύματος ή δυναμικού πριν και μετά το φωτισμό. Τα δύο αυτά μεγέθη είναι χαρακτηριστικά για τον κάθε συνδυασμό ημιαγωγού/ ηλεκτρολύτη (redox) και εξαρτώνται τόσο από τις ιδιότητες του ημιαγωγίμου υλικού, όσο και από αυτές του ηλεκτρολύτη και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που υπάρχει διαλυμένο σ' αυτόν.



Σχήμα 3.11: Καμπύλη ρεύματος δυναμικού πόλωσης ενός n-GaAs και ενός p-GaAs ηλεκτροδίου απουσία και παρουσία φωτός.

Η χαρακτηριστική καμπύλη I/V ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου απουσία και παρουσία φωτισμού για έναν n- και έναν p-τύπου ημιαγωγό δίνεται στο Σχ. 3.11. Παρατηρούμε ότι για δυναμικά πόλωσης θετικότερα από το δυναμικό στην κατάσταση flat band, τα ρεύματα που ρέουν στη διαφασική περιοχή είναι πάρα πολύ μικρά, λόγω της στοιβάδας απογύμνωσης που δημιουργείται στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Ο φωτισμός μιας τέτοιας διεπιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πολύ μεγάλων ρευμάτων στην ανοδική περιοχή (ανόρθωση της επαφής) ως αποτέλεσμα της μετάβασης των οπών στην διεπιφάνεια και της πρόσληψης τους από κάποια αναγωγική ουσία στο διάλυμα.

Το συνολικό ρεύμα I που καταγράφεται εξωτερικά είναι το αλγεβρικό άθροισμα του προϋπάρχοντος ρεύματος στο σκοτάδι, I_{Dark} και του εμφανιζόμενου φωτορεύματος, $I_{\phi\omega\varsigma}$.

$$I = I_{dark} + I_{\phi\omega\varsigma}$$

Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, στους ημιαγωγούς η ανταλλαγή φορτίου μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οξειδοαναγωγικού συστήματος στο διάλυμα μπορεί να γίνει τόσο μέσω της ζώνης σθένους, όσο και της ζώνης αγωγιμότητας, ανάλογα με τις θέσεις των ενεργειών Fermi στον ημιαγωγό και στο οξειδοαναγωγικό σύστημα (Σχήμα 3.9).

Στην απλή περίπτωση όπου στους n-τύπου ημιαγωγούς η μεταφορά φορτίου στο σκοτάδι γίνεται μέσω της ΖΑ (από τον ημιαγωγό στο redox), το ρεύμα που διέρχεται μέσω της διεπιφάνειας δίνεται από την εξ. 3.24

$$j_n = j_{n,o} \left[\frac{C_{red}}{C_{red,o}} - \frac{C_{ox}}{C_{ox,o}} \frac{n_s}{n_o} \right] \quad (3.24)$$

$j_{n,o}$: το ρεύμα ανταλλαγής μεταξύ του redox και της ζώνης αγωγιμότητας.

C_{red}^o , C_{ox}^o : οι συγκεντρώσεις του red και ox στο διάλυμα.

C_{red} , C_{ox} : Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των C_{red}^o , C_{ox}^o ως αποτέλεσμα ηλεκτροδιακών δράσεων λόγω της διέλευσης του ρεύματος.

και $n_s = n_o \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right)$ η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια.

Αντίστοιχες σχέσεις μπορούν να εξαχθούν αν θεωρήσουμε έναν p-τύπου ημιαγωγό στον οποίον η ανταλλαγή φορτίου γίνεται μεταξύ του redox και της ΖΣ.

$$j_p = j_{p,o} \left[\frac{C_{red} p_s}{C_{red,0} p_o} - \frac{C_{ox}}{C_{ox,o}} \right] \quad (3.25)$$

$J_{p,o}$: το ρεύμα ανταλλαγής μεταξύ του redox και της ζώνης σθένους.

και $p_s = p_o \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right)$ η συγκέντρωση των οπών στην επιφάνεια

Για την περίπτωση εφαρμογής ενός εξωτερικού δυναμικού (ποτενσιοστατικά) και κάνοντας τις παραδοχές ότι (α) οι συγκεντρώσεις των ox και red δεν μεταβάλλονται, $C_{ox}^o = C_{ox}$, $C_{red}^o = C_{red}$, και (β) το εφαρμοζόμενο δυναμικό αφορά μόνο την περιοχή φορτίων χώρου του ημιαγωγού (στοιβάδα Helmholtz σταθερή) οι εξισώσεις 3.24 και 3.25 απλοποιούνται σε

$$j_n = j_{n,o} \left[1 - \exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) \right] \quad (3.26)$$

$$j_p = j_{p,o} \left[\exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.27)$$

η : υπέρταση

Στο σχήμα 3.11 η καμπύλη α αντιστοιχεί στην εξίσωση 3.26 (3.24) και δίνει την εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό πόλωσης για έναν n-τύπου ημιαγωγό και η καμπύλη β την αντίστοιχη εξάρτηση για έναν ημιαγωγό p-τύπου, σύμφωνα με την εξίσωση 3.27 (3.25).

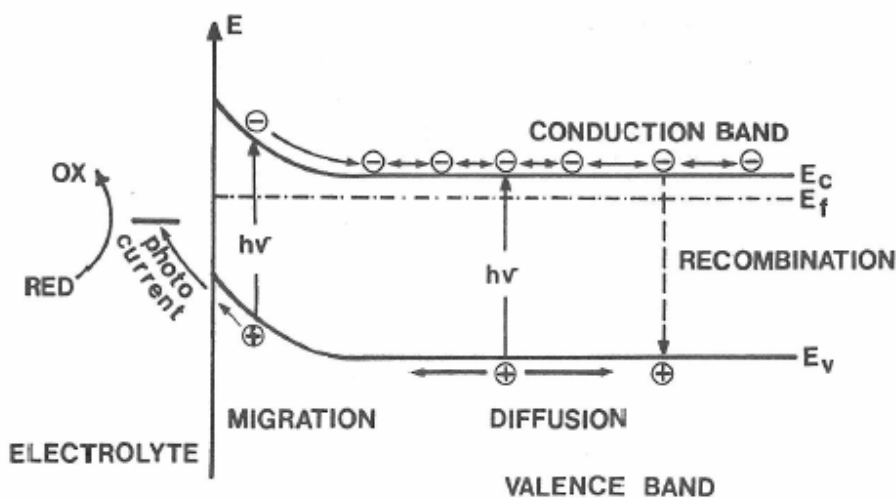
Ο φωτισμός του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός φωτορεύματος το οποίο οφείλεται εξολοκλήρου στην αύξηση κατά τάξεις μεγέθους των φορέων μειοψηφίας. Το φωτόρευμα όμως μπορεί να καταγραφεί μόνο στην περίπτωση που εντός του διαλύματος υπάρχει κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα το οποίο μπορεί να δημιουργήσει τη στοιβάδα απογύμνωσης στη διαφασική περιοχή και κατόπιν να αντιδράσει με αυτούς τους φορείς. Ένας άλλος τρόπος είναι η εφαρμογή εξωτερικά ενός ηλεκτρικού πεδίου (δυναμικό πόλωσης) για την δημιουργία της στοιβάδας απογύμνωσης. Παρουσία σταθερού φωτισμού το φωτόρευμα εξαρτάται από την πτώση τάσης στην διαφασική περιοχή, άρα και από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και μπορεί να φθάσει σε συνθήκες κορεσμού όταν η περιοχή των φορτίων χώρου από την πλευρά του ημιαγωγού είναι τόσο εκτεταμένη ώστε όλα τα φωτόνια να απορροφώνται και να μετατρέπονται σε ζεύγη e^-/h^+ . Στην περίπτωση

αυτή είναι δυνατή και μετατροπή της φωτεινής σε ηλεκτρική ενέργεια (κβαντική απόδοση) κατά 100%. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως η επανασύνδεση των φορέων μεταξύ τους ή η παγίδευση των φορέων μειωσιφίας από επιφανειακές καταστάσεις οδηγούν σε σημαντική μείωση της απόδοσης.

Η εξάρτηση του εμφανιζόμενου φωτορεύματος $I_{\text{φως}}$ από το δυναμικό πολώσεως του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η πλέον αποδεκτή θεωρία είναι αυτή που βασίζεται στη θεωρία του Gartner, την οποία ανέπτυξε για την επαφή Schottky (ημιαγωγός/μέταλλο) και η οποία ισχύει και για τις επαφές ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης.

Η θεωρία του Gartner ισχύει όταν:

- (α) η διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη είναι ελεύθερη από επιφανειακές καταστάσεις,
- (β) όλα τα φωτόνια που απορροφώνται στην εντός της στοιβάδας απογύμνωσης περιοχή Debye μετατρέπονται σε ζεύγη e^-/h^+ και συνεισφέρουν στο φωτόρευμα, και
- (γ) από τα φωτόνια που απορροφώνται στην περιοχή που ονομάζεται ζώνη διάχυσης, L_p (diffusion layer, quasi neutrale) στο φωτόρευμα συνεισφέρουν μόνον εκείνα τα οποία μέσω διάχυσης φθάνουν στη περιοχή Debye (βλέπε Σχ. 3.12). Αυτό ισχύει λόγω της παραδοχής ότι οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς, e^- , h^+ , στη διάρκεια ζωής τους μπορούν να μετακινηθούν μόνο κατά ένα διάστημα ίσο με το μήκος της ζώνης διάχυσης. Όλα τα ζεύγη $e^- - h^+$ που δημιουργούνται εκτός αυτών των δύο περιοχών δεν συνεισφέρουν καθόλου στη εμφάνιση του $I_{\text{φως}}$.



Σχήμα 3.12: Αλληλεπίδραση του φωτός με την διαφασική περιοχή ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης.

Θεωρώντας ως δεδομένες αυτές τις παραδοχές, για το συνολικό φωτόρευμα που εμφανίζεται σε έναν ημιαγωγό n-τύπου, ισχύει

$$I_{\phi\omega\zeta} = I_D + I_{diff} \quad (3.28)$$

όπου

$$I_D = eI_o [\exp(-\alpha L) - 1] \quad (3.29)$$

η συνεισφορά της ζώνης Debye στο συνολικό φωτόρευμα

$$L = L_o (V - V_{FB})^{1/2} \quad (3.30)$$

και

$$I_{diff} = \frac{eI_o \alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha L) \quad (3.31)$$

η συνεισφορά της ζώνης διάχυσης στο συνολικό φωτόρευμα.

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω εξισώσεων μας δίνει την εξίσωση *Gartner*

$$I_{\phi\omega\zeta} = eI_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (3.32)$$

I_o ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας

L μήκος της ζώνης Debye

L_p Μήκος της ζώνης διάχυσης (quasi neutrale) με $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$

D_p συντελεστής διάχυσης των οπών

τ_p χρόνος συντονισμού (relaxation time) των οπών

α συντελεστής οπτικής απορρόφησης του ημιαγωγού

Το L_p αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του ημιαγωγού και διαχωρίζει τη ζώνη απογύμνωσης από το εσωτερικό του κρυστάλλου. Στη περιοχή αυτή ισχύει

(α) $\Delta p = \Delta n$

(β) οι φωτοδημιουργούμενες οπές φθάνουν στη ζώνη Debye μέσω διάχυσης.

Χαρακτηριστικό επίσης μέγεθος αποτελεί και ο συντελεστής απορρόφησης α , του οποίου η τιμή $1/\alpha$ δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο.

Ισχύει δε όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1

$$\alpha = n \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (3.33)$$

όπου

$$n = \frac{1 + 2^{3/2} \frac{\mu_o c e^2 m_c^{1/2}}{b h^2} E_g}{12\pi} \quad (3.34)$$

ν , η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και n , ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4 ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση).

Από την εξίσωση 3.32 φαίνεται ότι το $I_{\phi\omega\varsigma}$ εξαρτάται, εκτός από την ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, επιπλέον από τα μεγέθη L , L_p , I_o , και α . Στην περίπτωση που $1/\alpha < L$ το φωτόρευμα είναι ανεξάρτητο από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν $1/\alpha > L$.

Εκτός του φωτορεύματος σημαντικό επίσης μέγεθος αποτελεί και το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ($V_{\phi\omega\varsigma}$), το οποίο δίνει τη (φωτο) ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (βλέπε κεφάλαιο 6). Ως φωτοδυναμικό $V_{\phi\omega\varsigma}$ ορίζουμε τη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται, απουσία και παρουσία φωτός μεταξύ των πόλων ενός γαλβανικού στοιχείου, στο οποίο το ένα ηλεκτρόδιο είναι ημιαγωγός.

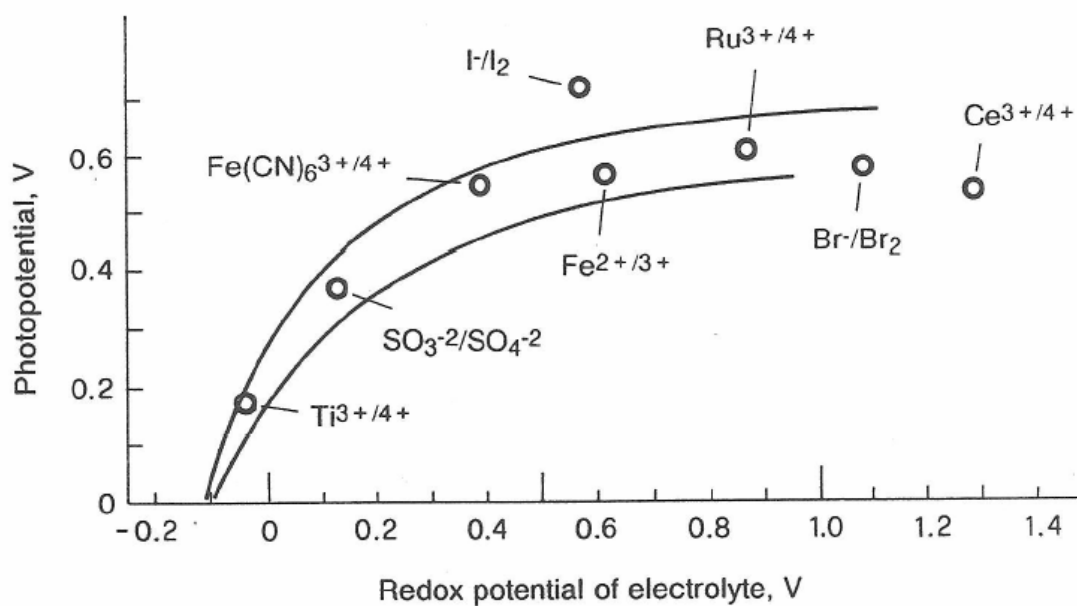
$$V_{\phi\omega\varsigma} = V_{dark} - V_{photo} \quad (3.35)$$

Η διαφορά αυτή δυναμικού εξαρτάται από το δυναμικό που αντιστοιχεί στη θέση της ενέργειας Fermi στον ημιαγωγό και από το δυναμικό ισορροπίας του οξειδο-αναγωγικού συστήματος. Στο σχήμα 3.13 δίνονται τιμές φωτοδυναμικού ανοικτού κυκλώματος ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου παρουσία διαφορετικών οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

Το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$V_{\phi\omega\varsigma} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_{\phi\omega\varsigma}}{j_o} \quad (3.36)$$

όπου j_o το ρεύμα ανταλλαγής $j_{n,o}$ ή $j_{p,o}$ για n- και p-τύπου ημιαγωγούς αντίστοιχα (βλέπε εξ. 3.26 και 3.27).



Σχήμα 3.13: Εξάρτηση του φωτοδυναμικού ανοικτού κυκλώματος από το E_{redox} των ημιστοιχείων.

Κεφάλαιο

4

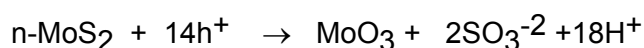
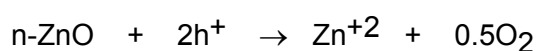
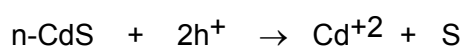
**ΔΙΑΒΡΩΣΗ/ΦΩΤΟΔΙΑΒΡΩΣΗ
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ**

4. Διάβρωση-Φωτοδιάβρωση

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 7, σχετίζεται με την διάβρωση και τη φωτοδιάβρωση των ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων. Η διέλευση ενός καθοδικού ή ανοδικού ρεύματος από την επαφή ΗΜ/ηλεκτρολύτης έχει σαν αποτέλεσμα την διάσπαση πολλών ημιαγωγίμων υλικών. Για την καθοδική διάβρωση υπεύθυνα είναι τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e^-), ενώ για την ανοδική οι οπές της ζώνης σθένους (h^+). Υψηλά καθοδικά δυναμικά οδηγούν, σε περιπτώσεις όπως αυτές του ZnO ή του CdS, σε αναγωγή και απόθεση του μετάλλου, ενώ με τα υψηλά ανοδικά δυναμικά τα ημιαγωγίμα ηλεκτρόδια διασπώνται απελευθερώνοντας ιόντα, τα οποία καταλήγουν στο διάλυμα ή δημιουργούν μονωτικά στρώματα στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Στον επόμενο πίνακα δίνονται παραδείγματα διάσπασης ενώσεων με ημιαγωγίμες ιδιότητες που βρίσκονται σε επαφή με υδατικό διάλυμα, με συμμετοχή των ηλεκτρονίων της ΖΑ ή των οπών της ΖΣ.

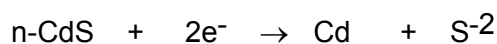
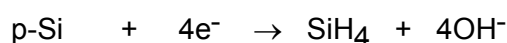
άνοδος

διάσπαση ημιαγωγών p-τύπου ή φωτοδιάσπαση ημιαγωγών n-τύπου



κάθοδος

διάσπαση ημιαγωγών n-τύπου ή φωτοδιάσπαση ημιαγωγών p-τύπου



Αποτέλεσμα της εμφάνισης των προϊόντων της διάσπασης είναι η σημαντική μείωση των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των αντίστοιχων ημιαγωγών.

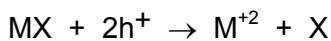
Οι Gerischer και Mindt πρότειναν τρόπους μελέτης της ηλεκτροχημικής και φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης/οξειδωσης των ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στους μηχανισμούς, όπου συμμετέχουν τα ηλεκτρόνια και οι οπές.

Παρατήρησαν ότι η λύση του δεσμού σε έναν ημιαγωγό δημιουργεί *ρίζες* ως ενδιάμεσα προϊόντα και ότι η πολικότητα του χημικού δεσμού είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος του μηχανισμού αντίδρασης. Πρότειναν δε θερμοδυναμικά και κινητικά κριτήρια, τα οποία δίνουν τη δυνατότητα να ελεχθεί η διάσπαση/φωτοδιάσπαση του ημιαγωγού.

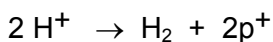
Ο Gerischer εισήγαγε επίσης την ενέργεια Fermi ($E_{dec,p}$, $E_{dec,n}$) που αντιστοιχεί στο ανοδικό και καθοδικό δυναμικό διάσπασης ($V_{dec,p}$, $V_{dec,n}$). Από τη σύγκριση των θέσεων των προαναφερθέντων δυναμικών, με τις θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας (ZA) και σθένους (ZS), είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τη σταθερότητα ενός ημιαγωγού. Η σύγκριση αυτή είναι δυνατή λόγω της παραδοχής ότι πρόκειται για ηλεκτροχημικές διεργασίες. Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τα δυναμικά οξειδωτικής και αναγωγικής διάσπασης, αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη του ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου.

Ο προσδιορισμός του καθοδικού και ανοδικού δυναμικού διάσπασης ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει κατανοητός με τα παρακάτω παραδείγματα.

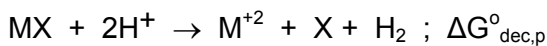
για την ανοδική διάσπαση με συμμετοχή των οπών ισχύει



Ενώ για την αντίστοιχη καθοδική δράση



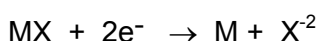
Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο γαλβανικό στοιχείο είναι



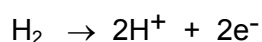
όπου $\Delta G^{\circ}_{dec,p}$ η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης με συμμετοχή των οπών.

$$V_{dec,p} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{dec,p}}{RT} + (V^{\circ}_{\text{ΠΗΥ}}) \quad (4.1)$$

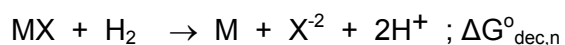
για την καθοδική διάσπαση με συμμετοχή των ηλεκτρονίων ισχύει ανάλογα



Ενώ για την αντίστοιχη ανοδική δράση



Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο γαλβανικό στοιχείο είναι



$$V_{\text{dec},n} = -\frac{\Delta G_{\text{dec},n}^{\circ}}{RT} + (V_{\text{ΠΗΥ}}^{\circ}) \quad (4.2)$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ενός γαλβανικού στοιχείου δίνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου (ΠΗΥ).

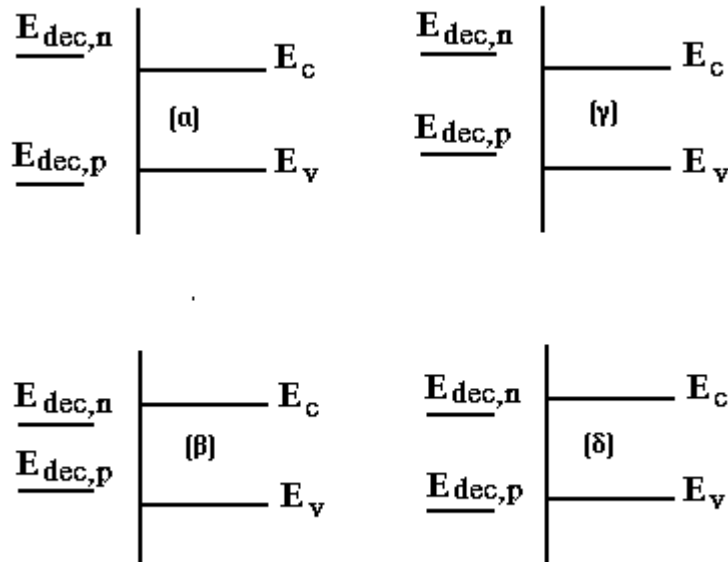
Ο προσδιορισμός των $E_{\text{dec},p}$, $E_{\text{dec},n}$, γνωρίζοντας τα $V_{\text{dec},p}$, $V_{\text{dec},n}$, γίνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$E = -e \cdot 4.5 \cdot V \text{ (eV)} \quad (4.3)$$

Θεωρώντας ότι η σύσταση του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη είναι σταθερή, η μόνη μεταβλητή του συστήματος είναι η ελεύθερη ενέργεια των ηλεκτρονίων και των οπών και εξαρτάται από τη θέση της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα. Γνωρίζοντας τις θέσεις αυτές για ένα συγκεκριμένο ημιαγωγό, καθώς και τη θέση που αντιστοιχεί στο δυναμικό διάσπασης ($E_{\text{dec},p}$, $E_{\text{dec},n}$), μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των e^- και p^+ στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού που βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Η οποιαδήποτε διατάραξη αυτής της ισορροπίας προκαλεί ροή ηλεκτρονίων ή οπών μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη, δηλαδή κάποια ηλεκτροχημική αντίδραση. Γνωρίζοντας λοιπόν τις θέσεις των E_V , E_C , $E_{\text{dec},p}$ και $E_{\text{dec},n}$ για ένα συγκεκριμένο ημιαγωγό που βρίσκεται σε ισορροπία με κάποιο οξειδοαναγωγικό σύστημα, μπορούν να εξαχθούν από θερμοδυναμικής σκοπιάς συμπεράσματα για τη σταθερότητα του.

Στο Σχ. 4.1 δίνονται οι 4 δυνατές περιπτώσεις συνδυασμού των E_C , E_V , $E_{\text{dec},p}$ και $E_{\text{dec},n}$, βάσει των οποίων μπορεί να γίνει θερμοδυναμική αναφορά στη διάβρωση/σταθερότητα ενός ημιαγωγικού υλικού.

Η διάβρωση παρουσία φωτός υπόκειται στους ίδιους κανόνες, μόνο που η σύγκριση γίνεται μεταξύ της ενέργειας Fermi (quasi Fermi energy), που αντιστοιχεί στις φωτοδημιουργούμενες οπές στην περίπτωση των ημιαγωγών n-τύπου ή στα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στους ημιαγωγούς p-τύπου.



Σχήμα 4.1: Ενεργειακά κριτήρια σταθερότητας ενός ημιαγωγού στην ηλεκτρολυτική διάσπαση: (α) σταθερός, (β) ασταθής, (γ) καθοδικά σταθερός, (δ) ανοδικά σταθερός.

(α) σταθερός

$$E_{dec,n} < E_c \text{ και } E_{dec,p} > E_v$$

(β) ασταθής

$$E_{dec,n} > E_c \text{ και } E_{dec,p} < E_v$$

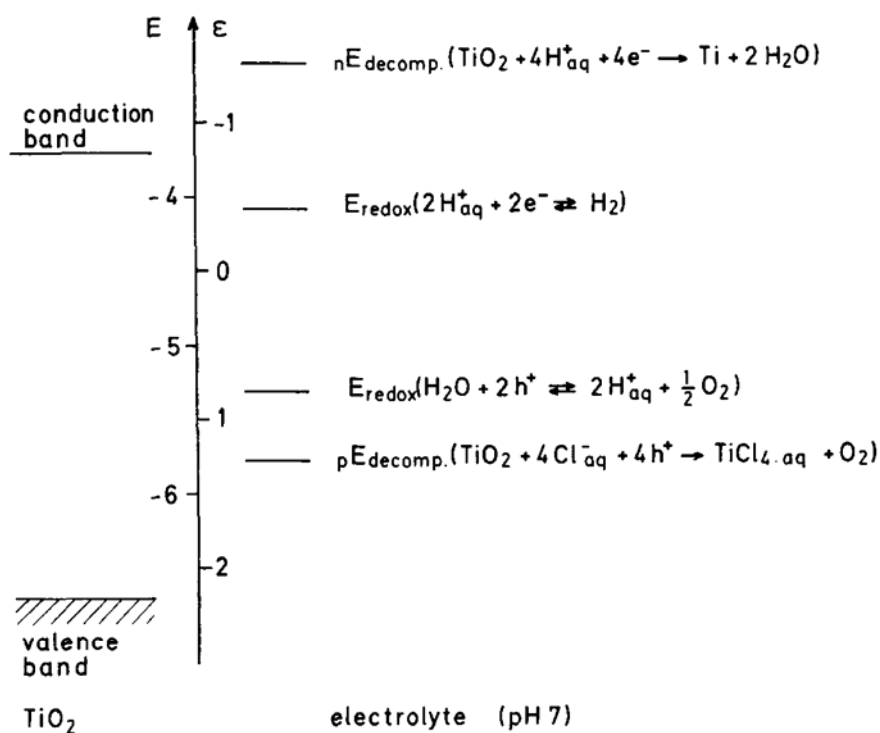
(γ) καθοδικά σταθερός, ανοδικά ασταθής

$$E_{dec,n} < E_c \text{ και } E_{dec,p} < E_v$$

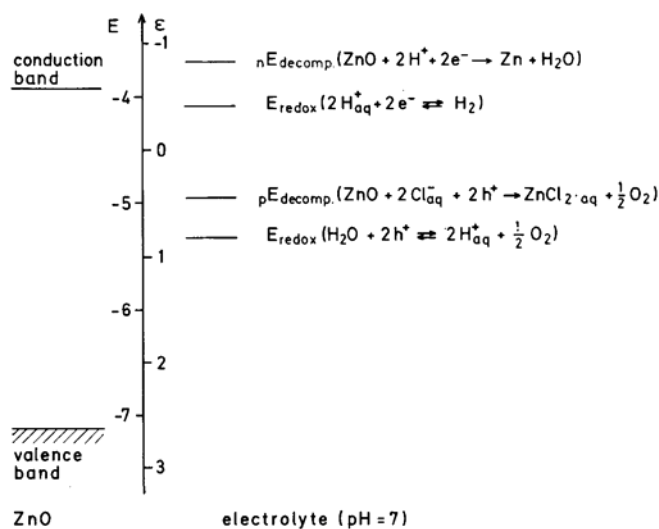
(δ) ανοδικά σταθερός, καθοδικά ασταθής

$$E_{dec,n} > E_c \text{ και } E_{dec,p} > E_v$$

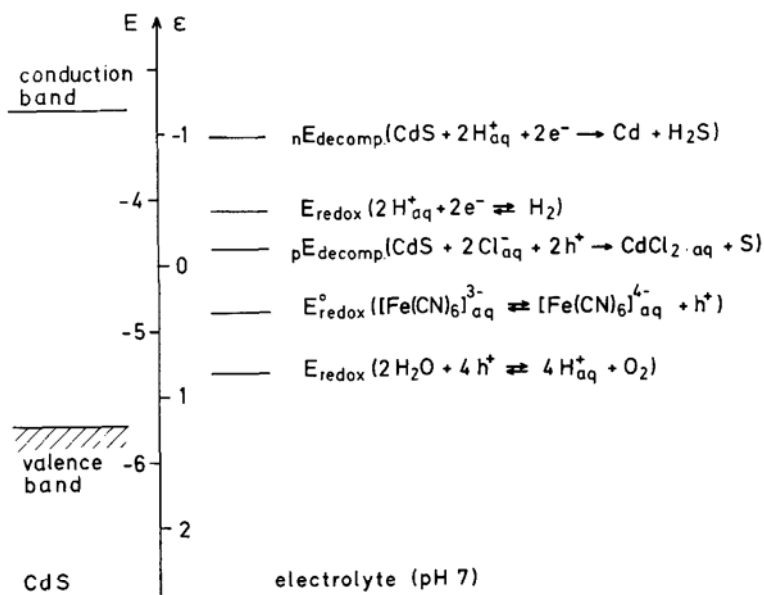
Η συμπεριφορά 4 σημαντικών και χαρακτηριστικών ημιαγωγίμων υλικών, του TiO_2 , ZnO , CdS και του Cu_2O δίνεται στα 4 επόμενα διαγράμματα.



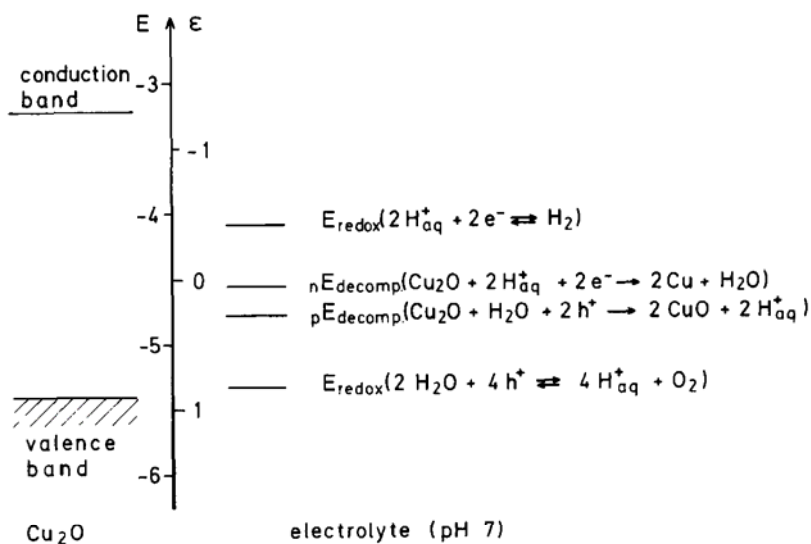
Σχήμα 4.2: Θέση της ΖΣ και ΖΑ του TiO_2 και των ενεργειών που αντιστοιχούν στα ηλεκτροχημικά δυναμικά επιλεγμένων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του.



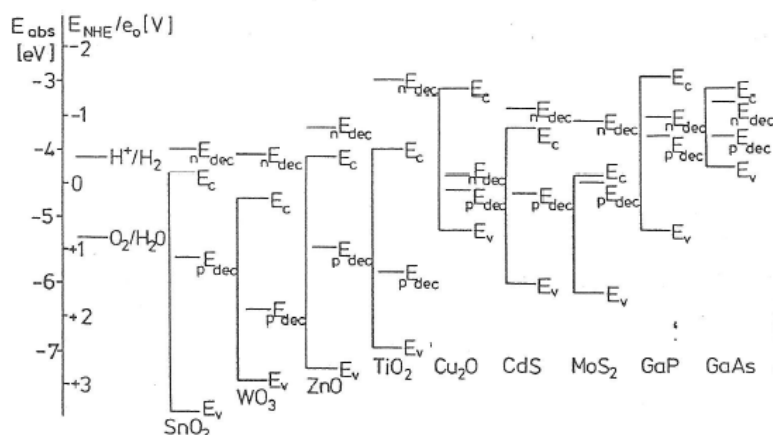
Σχήμα 4.3: Θέση της ΖΣ και ΖΑ του ZnO και των ενεργειών που αντιστοιχούν στα ηλεκτροχημικά δυναμικά επιλεγμένων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του.



Σχήμα 4.4: Θέση της ΖΣ και ΖΑ του CdS και των ενεργειών που αντιστοιχούν στα ηλεκτροχημικά δυναμικά επιλεγμένων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του.



Σχήμα 4.5: Θέση της ΖΣ και ΖΑ του Cu₂O και των ενεργειών που αντιστοιχούν στα ηλεκτροχημικά δυναμικά επιλεγμένων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του.

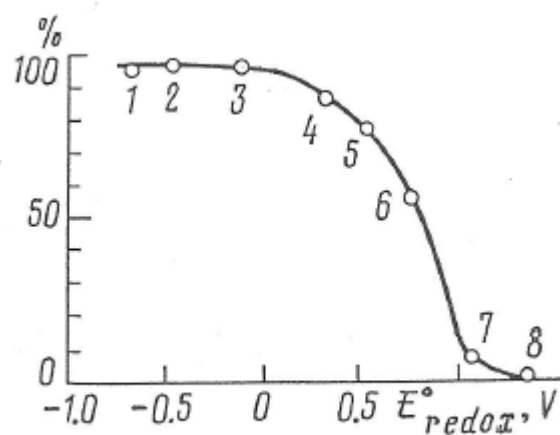


Σχήμα 4.6: Θέση της ΖΣ και ΖΑ διαφόρων ημιαγωγών, καθώς και των ενεργειών που αντιστοιχούν στα ηλεκτροχημικά δυναμικά διάσπασής τους.

Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της διάβρωσης/φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών υλικών είναι λιγότερο έντονο από αυτό που βρίσκουμε βάσει των θερμοδυναμικών υπολογισμών. Ο λόγος είναι ότι οι αντιδράσεις διάσπασης είναι πολύπλοκες διεργασίες που περιέχουν διάφορα στάδια στα οποία μπορούν να δημιουργηθούν ενδιάμεσα προϊόντα που προστατεύουν τον ημιαγωγό από την περαιτέρω διάσπαση.

Η διάβρωση και κυρίως η φωτοδιάβρωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την προσθήκη στο διάλυμα κατάλληλων οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Έτσι η ανοδική φωτοδιάβρωση μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση αναγωγικών ουσιών οι οποίες οξειδώνονται ευκολότερα από το ημιαγωγικό υλικό. Τέτοιες είναι οι ουσίες με δυναμικό οξειδωσης αρνητικότερο από το ανοδικό δυναμικό διάσπασης του ημιαγωγού ($E_{\text{redox}} > E_{\text{dec,p}}$). Ακριβώς το αντίστροφο συμβαίνει στη περίπτωση της καθοδικής φωτοδιάβρωσης όπου και ισχύει ($E_{\text{redox}} < E_{\text{dec,n}}$). Η χρήση οξειδοαναγωγικών συστημάτων είναι απαραίτητη για τη σταθερότητα των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων και την καλή λειτουργία των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων.

Στο Σχ. 4.7 δίνεται η ποσοστιαία μείωση της διάβρωσης του CdS ως συνάρτηση του E_{redox} διαφόρων οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Το διαφορετικό ποσοστό φωτοδιάβρωσης οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στην διαφορετική θέση που κατέχει η ενέργεια που αντιστοιχεί στο εκάστοτε δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος.



Σχήμα 4.7: Διάβρωση (%) του CdS σε 0.01 M H_2SO_4 παρουσία των 1) SO_3^{-2} , 2) S^{-2}/S_x^{-2} , 3) $S_2O_3^{-2}$, 4) $Fe(CN)_6^{-4}$, 5) I^{-} , 6) Fe^{+2} , 7) Br^{-} , 8) Cl^{-} .

Κεφάλαιο

5

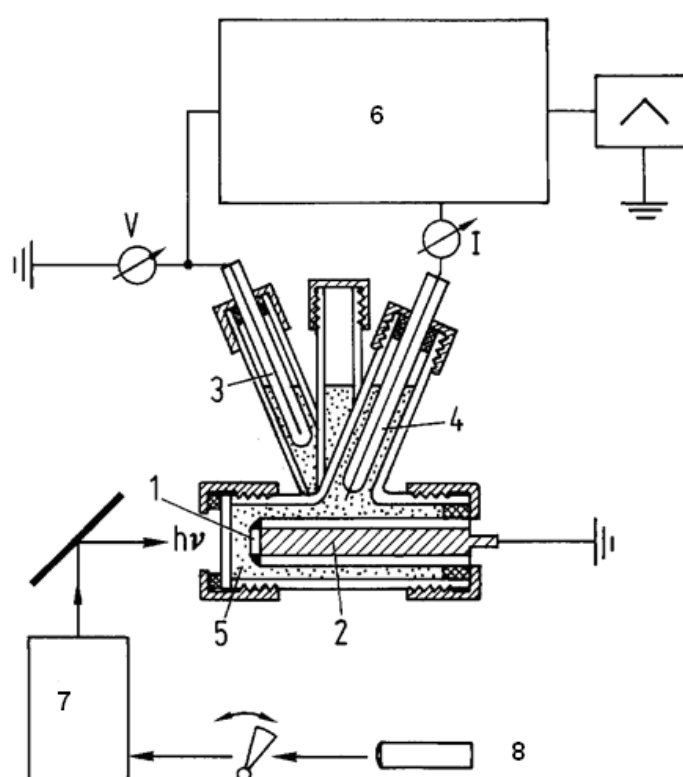
- **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**
- **ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ**

5.1 Πειραματικές Διατάξεις Φωτοηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες που σχετίζονται με την φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά ημιαγωγικών υλικών αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ένα κλασσικό ηλεκτροχημικό και ένα οπτικό σύστημα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1.

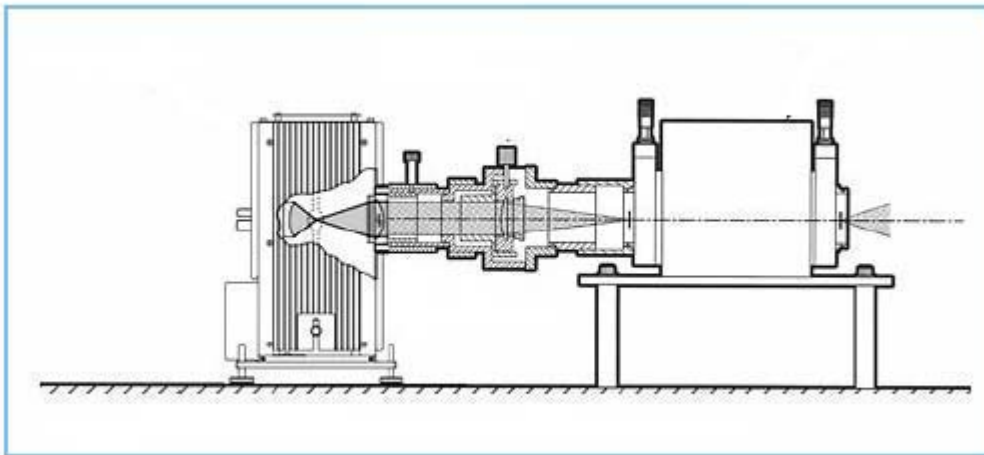
Το ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από

- μία κλασσική ηλεκτροχημική κυψέλη τριών ηλεκτροδίων κατάλληλα τροποποιημένη ώστε να υπάρχει η δυνατότητα η επιφάνεια του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) να φωτίζεται με φως μονοχρωματικής ή πολυχρωματικής ακτινοβολίας,
- πηγή σταθερού ρεύματος ή δυναμικού (ποτεντιοστάτης/γαλβανοστάτης) με τη βοήθεια της οποίας είναι δυνατή η εφαρμογή ενός συγκεκριμένου δυναμικού ή ρεύματος στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη και
- σύστημα καταγραφής του ρεύματος ή του δυναμικού (αναλογικός καταγραφέας ρεύματος/δυναμικού ή ηλεκτρονικός υπολογιστής).

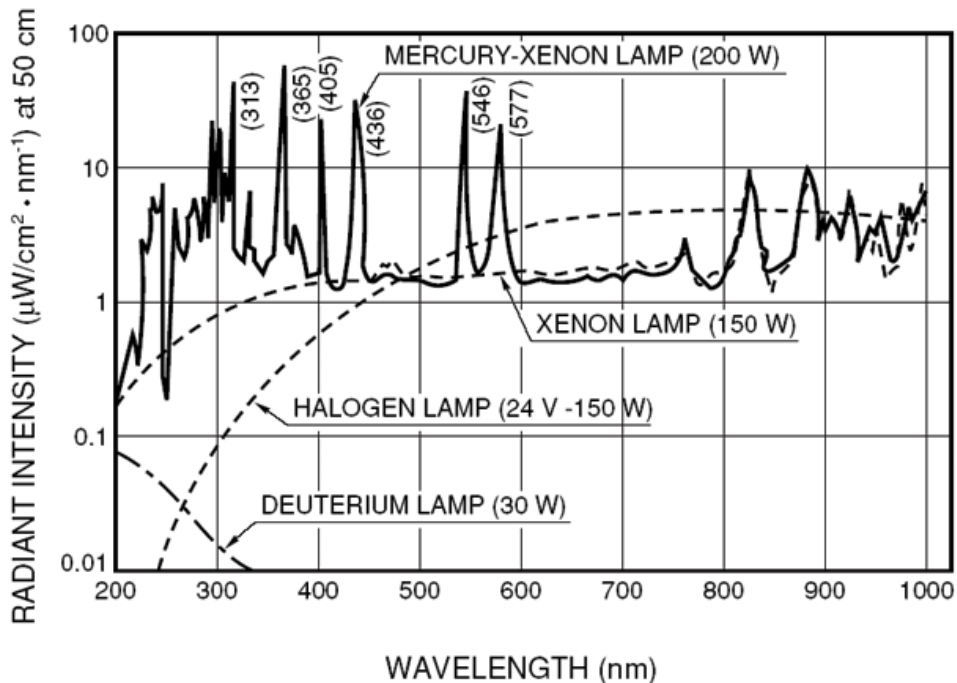


Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη φωτοηλεκτροχημικών μετρήσεων (1) Ημιαγωγίμο ηλεκτρόδιο, (2) ωμική επαφή, (3) ηλεκτρόδιο αναφοράς, (4) αντίθετο ηλεκτρόδιο, (5) ηλεκτρολυτικό διάλυμα, (6) πηγή ρεύματος δυναμικού, (7) μονοχρωμάτορας, (8) πηγή φωτός.

Το οπτικό σύστημα, ειδικά για μελέτες βασικής έρευνας, αποτελείται από μία φωτεινή πηγή, ένα σύστημα παραγωγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας και σύστημα μέτρησης της έντασης της ακτινοβολίας. Η βασική διάταξη μπορεί επίσης να συνοδεύεται από διάφορα βοηθητικά εξαρτήματα κατάλληλα για οπτικές μετρήσεις (οπτική τράπεζα, κτλ). Για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ένας μονοχρωμάτορας, τα χαρακτηριστικά του οποίου εξαρτώνται άμεσα από το κόστος του.



Σχήμα 5.2: Σχηματική διάταξη ενός οπτικού συστήματος, πηγή φωτός-μονοχρωμάτορας.

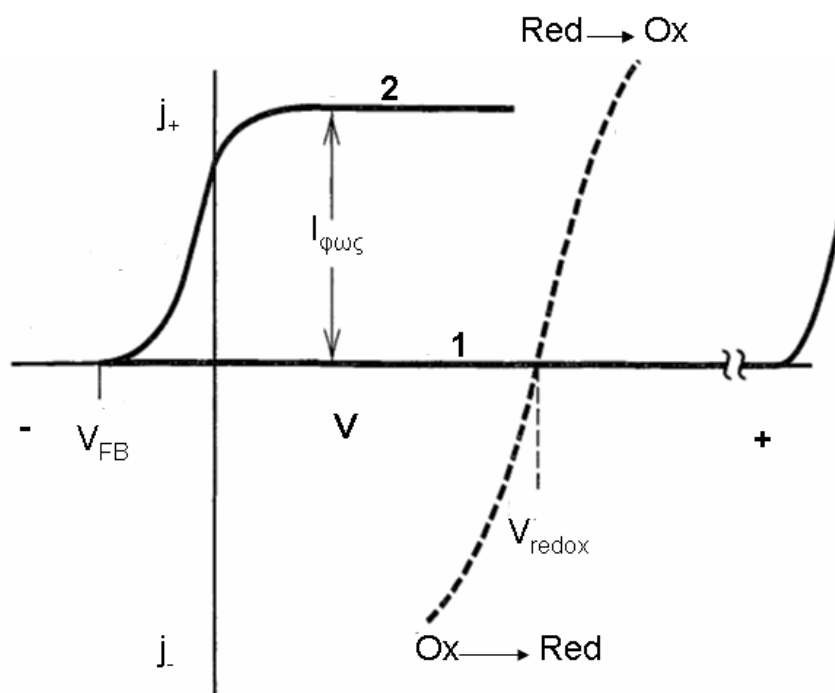


Σχήμα 5.3: Φάσμα εκπομπής διαφόρων τύπων λαμπτήρων.

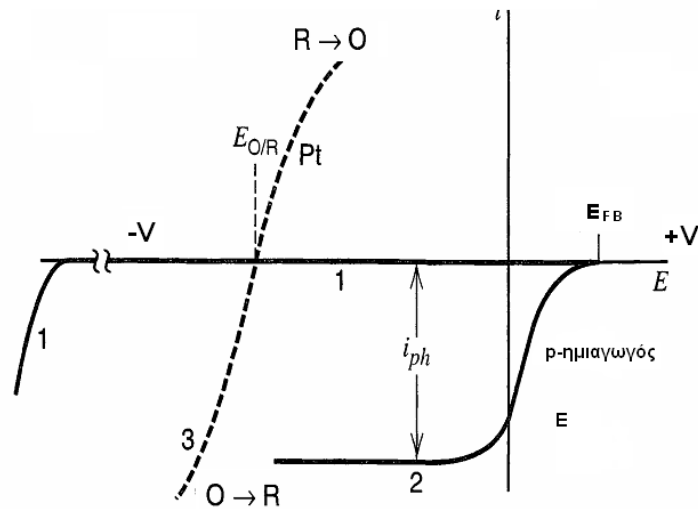
Ως φωτεινή πηγή χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο λαμπτήρας εκπομπής Xe ή Hg (υψηλής ή μέτριας πίεσης), ενώ οι λαμπτήρες βολφραμίου αποτελούν μία πολύ καλή και χαμηλού κόστους λύση ειδικά για τις περιπτώσεις που για τις φωτοηλεκτροχημικές μελέτες χρησιμοποιείται το ορατό τμήμα (>400 nm) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι λαμπτήρες Xe υπερτερούν των προαναφερθέντων λόγω του πλεονεκτήματος που έχουν να εκπέμπουν συνεχές φάσμα μεταξύ 200-900 nm, παραπλήσιο αυτού του ηλιακού φωτός (βλέπε Σχ. 5.3).

Σημαντική πηγή ακτινοβολίας αποτελεί επίσης και ο προσομοιωτής του ηλιακού φωτός (solar simulator) ο οποίος χρησιμοποιείται, σε εργαστηριακό επίπεδο, κατά κύριο λόγο για μελέτες εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Η συγκεκριμένη πηγή φωτός (Xe ή Xe/Hg) εκπέμπει φάσμα που προσομοιάζει αυτό του ηλιακού φωτός.

Στο σχήμα 5.4 και 5.5 δίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού (I/V) ενός n- και ενός p-τύπου ημιαγωγίου ηλεκτροδίου που καταγράφεται απουσία και παρουσία φωτισμού σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, καθώς επίσης και η αντίστοιχη ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου (Pt) παρουσία ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος με δυναμικό V_{redox} .

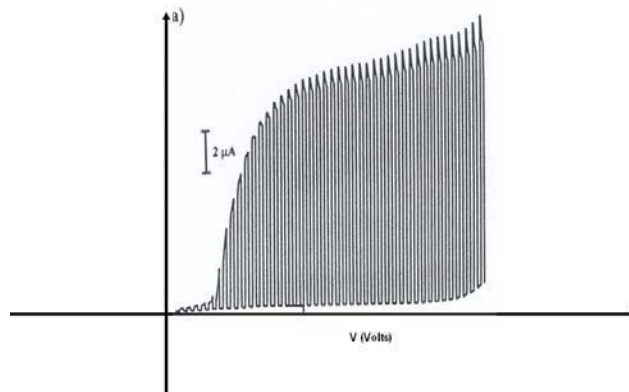


Σχήμα 5.4: Καμπύλες ρεύματος δυναμικού ενός n-τύπου ημιαγωγού παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Red/Ox απουσία (καμπύλη 1) και παρουσία φωτός (καμπύλη 2). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στο σύστημα Pt, Red/Ox.



Σχήμα 5.5: Καμπύλες ρεύματος δυναμικού ενός p-τύπου ημιαγωγού παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους R/O απουσία (καμπύλες 1) και παρουσία φωτός (καμπύλες 2). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στο σύστημα Pt, R/O.

Παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά των ημιαγωγίμων ηλεκτροδίων είναι τελείως διαφορετική από αυτή των μετάλλων και συγκεκριμένα του λευκοχρύσου. Στα ημιαγωγίμα ηλεκτρόδια απουσία φωτός για μεγάλο φάσμα δυναμικών, δε λαμβάνει χώρα διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος στην περιοχή των ανοδικών δυναμικών, λόγω της δημιουργούμενης στοιβάδας απογύμνωσης. Το αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρείται στην περιοχή των καθοδικών δυναμικών σε έναν p-τύπου ημιαγωγό. Η “ανόρθωση” της επαφής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται όταν η επαφή φωτισθεί με φως κατάλληλου μήκους κύματος. Απουσία φωτός η δημιουργούμενη στοιβάδα απογύμνωσης δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με τον φωτισμό και την δημιουργία των φορέων μειονότητας.



Σχήμα 5.6: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V απουσία και παρουσία φωτός του n-FeS₂.

Σημαντικές παράμετροι επίσης για την αξιόπιστη συλλογή φωτοηλεκτροχημικών δεδομένων, στην περίπτωση που τα ηλεκτρόδια προέρχονται από ημιαγώγιμα υλικά, είναι η ωμική επαφή στην πίσω πλευρά του ηλεκτροδίου και η κατάλληλη χημική απόξεση (καθαρισμός) της επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, στην περίπτωση των ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων η δημιουργούμενη επαφή πρέπει να είναι αποδεδειγμένα ωμική, ώστε να λαμβάνει χώρα απρόσκοπτα η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από το ηλεκτρόδιο εργασίας στο απέναντι ηλεκτρόδιο. Η ωμική επαφή επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση κατά κύριο λόγο μετάλλων των οποίων το έργο εξόδου είναι μεγαλύτερο από αυτό στον ημιαγωγό. Υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ωμικής επαφής είναι το amalgam του In/Ga, αγώγιμη κόλλα με άργυρο, χρυσός, κ.ά.

Η (χημική) απόξεση από την άλλη πλευρά, πριν από την μελέτη των ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων, αποτελεί μία πολύ σημαντική διεργασία, λόγω του γεγονότος ότι η μελετούμενη επιφάνεια του ημιαγωγού πρέπει να είναι ελεύθερη από ατέλειες (επιφανειακές καταστάσεις), οι οποίες σίγουρα οδηγούν σε λανθασμένα αποτελέσματα. Η χημική και η φωτο/ηλεκτροχημική απόξεση αποτελούν ένα πολύ σημαντικό προστάδιο, τόσο για τη μελέτη όσο και για τις διάφορες εφαρμογές των ημιαγώγιμων υλικών. Αποτελούν δε μεθόδους καθαρισμού χαμηλού κόστους και ιδιαίτερα αποτελεσματικές. Συνήθη χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ημιαγώγιμων επιφανειών είναι τα ακόλουθα

- 10% HF,
- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (4:1:1),
- conc. HCl, HCl/HNO₃ (1:1),
- H_2SO_4 (250° C) ,
- HF/CH₃COOH/HNO₃ (1:3:1), κ.ά.

Εκτός των κλασικών μετρήσεων I/V απουσία και παρουσία φωτός, σημαντικές είναι επίσης και οι μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας της διαφανικής περιοχής ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις αυτές υλοποιούνται με γέφυρες πυκνωτών (μέθοδος αντιστάθμισης) ή με εξελιγμένα συστήματα μέτρησης της σύνθετης αντίστασης Z (μετρήσεις εμπέδησης).

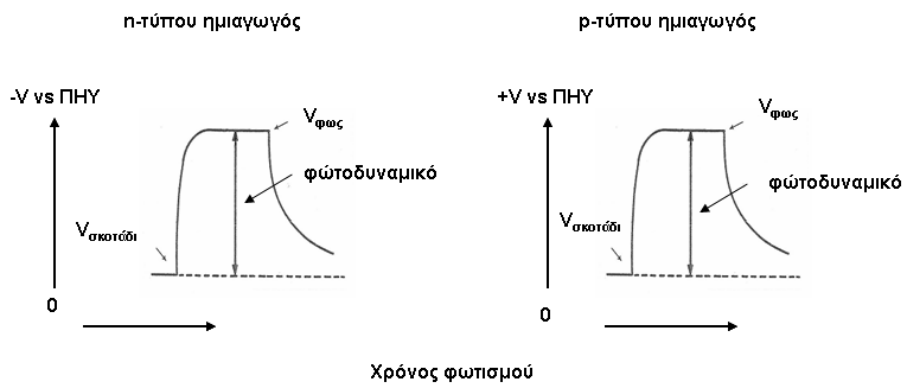
Επιπλέον, για τον χαρακτηρισμό των υλικών και την παρακολούθηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές όπως περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο (rotating disc electrode), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), TEM, STM κ.ά.

5.2 Προσδιορισμός Βασικών Μεγεθών Ημιαγωγικών Υλικών

Η φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών αποτελεί μια πολύ απλή και ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο προσδιορισμού διαφόρων φυσικών μεγεθών ημιαγωγικών υλικών. Παρουσιάζει το πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρήσεις που γίνονται στη στερεά κατάσταση, ότι η διαφασική επαφή μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη, η οποία προσδίδει στο σύστημα τις ιδιαίτερες ιδιότητές του, μπορεί να δημιουργηθεί με απλή εμβάπτιση του πρώτου στο διάλυμα. Επιπλέον, λόγω της υγρής φύσης του, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα επικαλύπτει πλήρως όλη την επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι αντίστοιχες επαφές μετάλλου/ημιαγωγού ή ημιαγωγού/ημιαγωγού δημιουργούνται πολύ πιο δύσκολα με υψηλό κόστος και δεν υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των υλικών. Το πλεονέκτημα αυτό όμως συνοδεύεται με το σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στα υδατικά διαλύματα, της διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης (βλέπε Κεφάλαιο 4). Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τα φυσικά μεγέθη τα οποία μπορούν να προσδιορισθούν με απλές φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις.

5.2.1 Τύπος ημιαγωγού

Η μέτρηση του φωτοδυναμικού ($V_{\text{φωσ}}$) σε ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο που βρίσκεται σε κατάσταση ανοικτού κυκλώματος, μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε αν ο συγκεκριμένος ημιαγωγός παρουσιάζει ιδιότητες n- ή p-τύπου. Τιμές φωτοδυναμικού θετικότερες από τις αντίστοιχες στο σκοτάδι, μετρούμενες ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι χαρακτηριστικές των ημιαγωγών p-τύπου. Αντίστοιχα τιμές αρνητικότερες αποτελούν ένδειξη για ημιαγωγό n-τύπου. Η απλή αυτή μέτρηση στηρίζεται στο γεγονός ότι ο φωτισμός ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη οδηγεί τον ημιαγωγό ενεργειακά πλησίον της κατάστασης flatband.



Σχήμα 5.7: Φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ($V_{\text{φωσ}}$) ως προς το χρόνο φωτισμού για ημιαγωγό n και p-τύπου σε φωτοηλεκτροχημική κυψέλη του τύπου ΗΜ/Ηλεκτρολύτης/Μεταλλικό ηλεκτρόδιο.

Ο τύπος του ημιαγωγού μπορεί επίσης να προσδιορισθεί και από τις καμπύλες $I_{\text{φωσ}}/V$. Θετικά φωτορεύματα (ανοδικά) είναι χαρακτηριστικά των ημιαγωγών n-τύπου, ενώ αρνητικά φωτορεύματα (καθοδικά) χαρακτηριστικά των p-τύπου ημιαγωγών.

5.2.2 Ενέργεια Fermi

Βασιζόμενοι στη παραδοχή ότι η στοιβάδα απογύμνωσης που δημιουργείται κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη μπορεί να προσομοιωθεί με έναν πυκνωτή και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Mott-Schottky είναι δυνατός ο προσδιορισμός της κατάστασης flat band και της ενέργειας Fermi των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Εκτός από την περίπτωση αυτή ο προσδιορισμός των συγκεκριμένων μεγεθών μπορεί να γίνει και με μετρήσεις σύνθετης αντίστασης (εμπέδησης, impedance).

Στα Σχ. 5.8 και 5.9 δίνονται οι ευθείες Mott-Schottky για τα μονοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια των GaP και InP.

Όπως φαίνεται και από το Σχ. 5.8 και 5.9, η προέκταση της ευθείας που αντιστοιχεί στην εξίσωση Mott-Schottky, τέμνει τον άξονα του δυναμικού πόλωσης σε ένα σημείο όπου ισχύει

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_D e} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = 0 \text{ και } V - V_{FB} - \frac{kT}{e} = 0 \quad (5.2)$$

κατά συνέπεια

$$V_{FB} = V - \frac{kT}{e} \quad (5.3)$$

Γνωρίζοντας το δυναμικό που αντιστοιχεί στην κατάσταση flat band και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5.3, μπορεί να υπολογισθεί η θέση της ενέργειας Fermi του ημιαγωγού. Θεωρώντας ως δεδομένο ότι σε ημιαγωγούς με συγκέντρωση φορέων μεταξύ 10^{16} - 10^{18} cm⁻³ το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (E_c) για ημιαγωγούς n-τύπου και το επάνω άκρο της ζώνης σθένους (E_v) για ημιαγωγούς p-τύπου απέχει ~ 0.1 eV από τη θέση της ενέργειας Fermi, είναι δυνατός ο προσδιορισμός και του E_c ή του E_v αντίστοιχα.

Επιπλέον, από τη κλίση της ευθείας

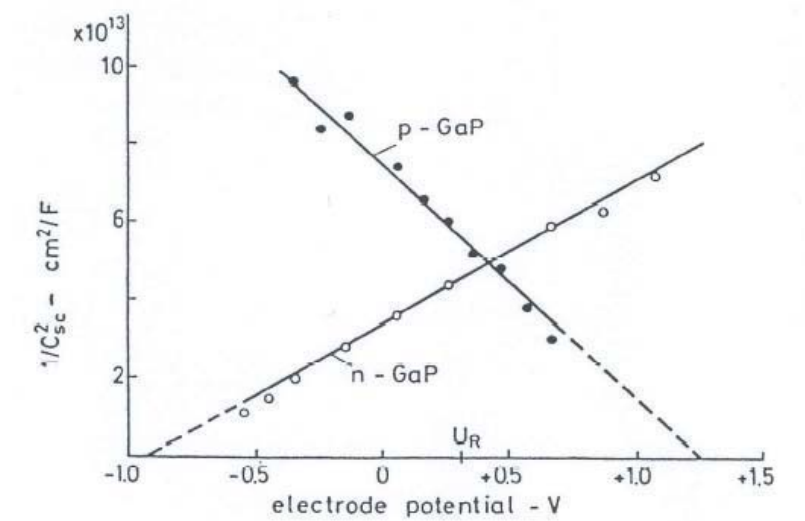
$$\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 N_D e} \quad (5.4)$$

υπολογίζεται και η συγκέντρωση των δοτών ή δεκτών για ημιαγωγούς n- ή p-τύπου αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, απαραίτητη προϋπόθεση για να ισχύει η εξίσωση Mott-Schottky είναι ο πλήρης ιονισμός των δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο, καθώς και η απουσία επιφανειακών καταστάσεων. Παρουσία αυτών το ισοδύναμο κύκλωμα R-C (αντίστασης-χωρητικότητας) γίνεται πολύπλοκο (βλέπε Σχ. 3.6) και απαιτείται πιο εξειδικευμένη προσέγγιση.

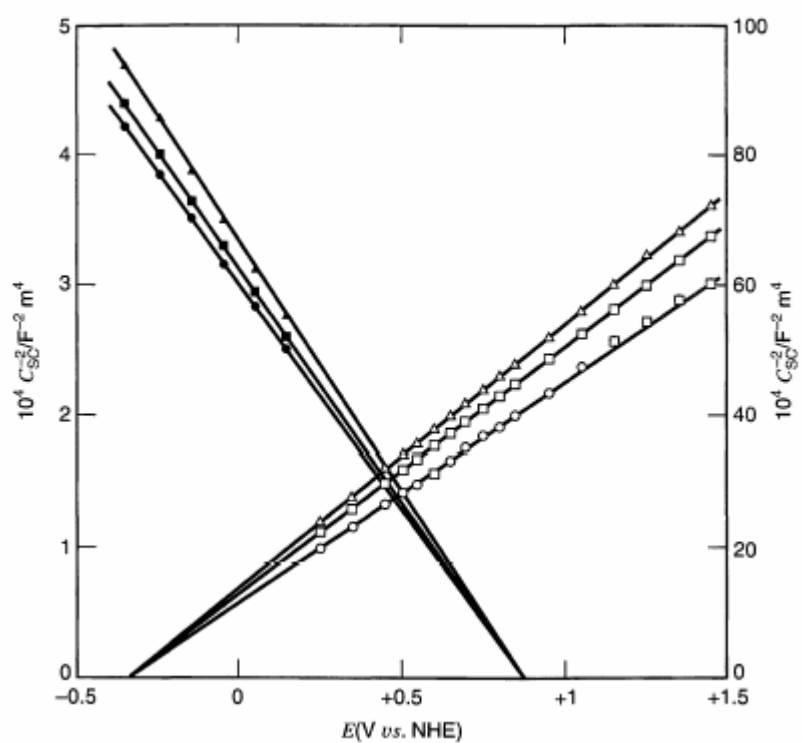
Η μεγάλη σημασία της εξίσωσης Mott-Schottky βρίσκεται στο ότι μπορεί να προσδιορισθεί ταυτόχρονα η E_F και η συγκέντρωση N_D των φορέων απουσία φωτός. Αντιθέτως, σε πολλές περιπτώσεις, αν και θεωρητικά ο φωτισμός της διεπιφάνειας δεν πρέπει να μεταβάλλει τις συνθήκες στη περιοχή απογύμνωσης (λόγω ποτενσιοστατικής πόλωσης), φαινόμενα φωτοδιάβρωσης μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα.

Ο προσδιορισμός των προαναφερθέντων μεγεθών με τη βοήθεια της ευθείας Mott-Schottky αν και είναι πολύ χρήσιμος, πρέπει να γίνεται με προσοχή, λόγω των αποκλίσεων που μπορούν να εμφανισθούν στις τιμές, ως αποτέλεσμα των ανωμαλιών στην επιφάνεια του ημιαγωγού (π.χ. επιφανειακές καταστάσεις, κτλ.).

Ο προσδιορισμός του δυναμικού στην κατάσταση flat band μπορεί να γίνει επίσης, και από τη μέτρηση του φωτοδυναμικού υπό γαλβανοστατικές συνθήκες. Η ακρίβεια της μέτρησης δεν είναι όμως η ίδια με αυτή της περίπτωσης Mott-Schottky.



Σχήμα 5.8: Ευθεία Mott-Schottky ενός n- και ενός p-τύπου GaP ηλεκτροδίου.



Σχήμα 5.9: Ευθεία Mott-Schottky ενός n- και ενός p-τύπου InP ηλεκτροδίου.

5.2.3 Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος E_g και των E_c και E_v

Εφαρμόζοντας ένα συγκεκριμένο δυναμικό ποτενσιοστατικά και καταγράφοντας το $I_{\text{φωσ}}$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λαμβάνονται φάσματα όπως αυτό στο Σχ. 5.10.

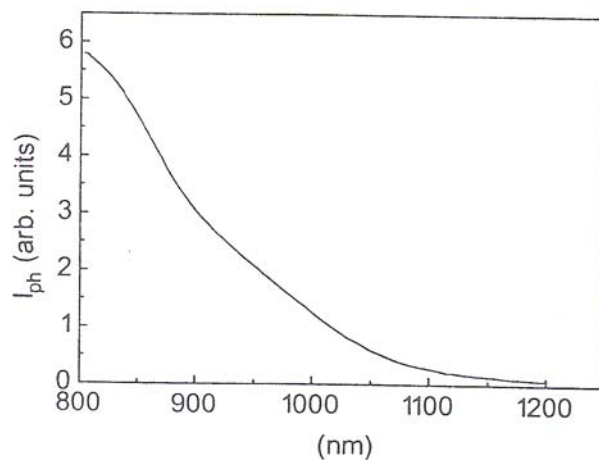
Βάσει αυτών των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης

$$\left(\frac{I_{\text{φωσ}}}{eI_0} h\nu\right)^{2/n} = B(h\nu - E_g) \quad (5.5)$$

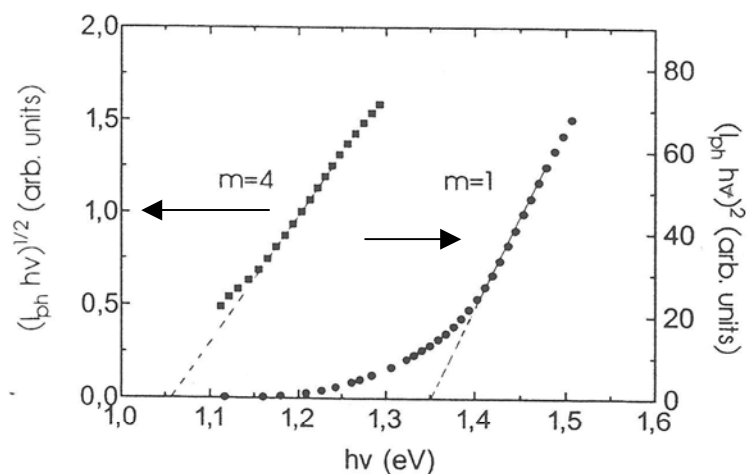
η οποία προέρχεται από την εξίσωση Gartner και την εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης του ημιαγωγού (α) από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (λ), είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τύπου της μεταπτώσεως του συγκεκριμένου ημιαγωγικού υλικού (άμεσο όταν $n=1$ ή έμμεσο όταν $n=4$), καθώς και ο προσδιορισμός του ενεργειακού του χάσματος E_g (βλέπε Σχ. 5.11).

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα από τις μετρήσεις της διαφορικής χωρητικότητας και της φασματικής απόκρισης του φωτορεύματος σε συνδυασμό με

τις εξισώσεις 5.1, 5.2 και 3.32, μπορεί να υπολογισθεί η θέση των E_c , E_v , το μήκος Debye καθώς και το μήκος της ζώνης διάχυσης, L_p .



Σχήμα 5.10 Εξάρτηση του $I_{\text{φω}\varsigma}$ από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.11: Εξάρτηση του $(I_{\text{φω}\varsigma} \cdot h\nu)^{n/2}$ από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Προσδιορισμός του έμμεσου και/η του άμεσου ενεργειακού χάσματος.

Ο προσδιορισμός των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών παραμέτρων ενός ημιαγώγιμου υλικού επιτρέπει τη διαμόρφωση του ενεργειακού χάρτη του συγκεκριμένου υλικού, ο οποίος μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά του κατά την επαφή του με ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα.

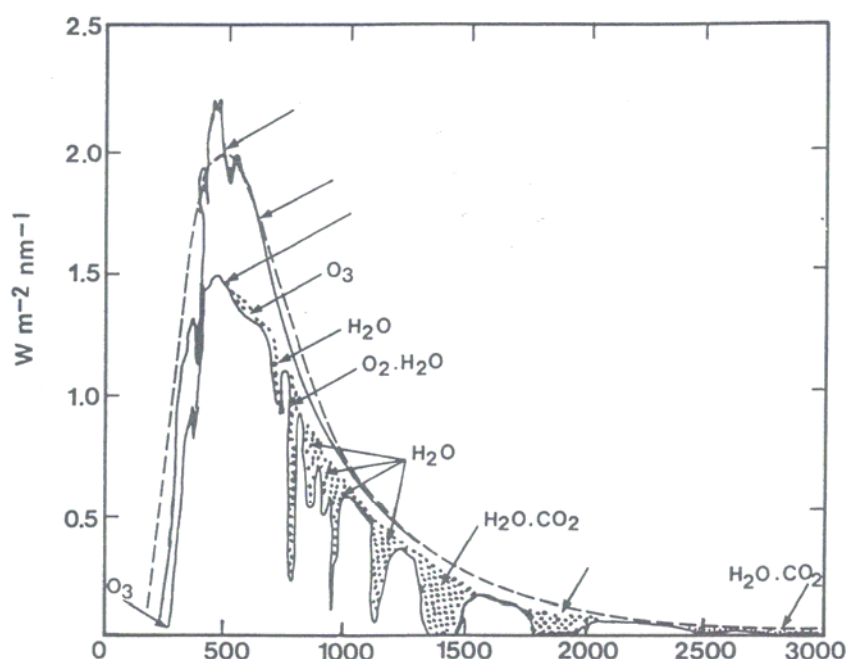
Κεφάλαιο

6

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

6. 1 Εισαγωγή

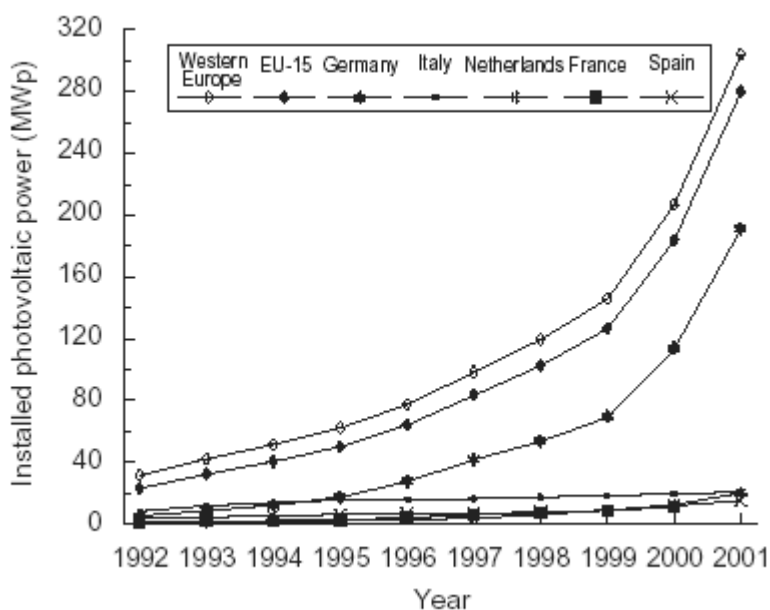
Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) όπως ο ήλιος, το νερό και ο άνεμος αποτελούν τις παλαιότερες μορφές ενέργειας στον πλανήτη, είναι ανεξάντλητες και ταυτόχρονα φιλικές προς το περιβάλλον. Η ανάπτυξη και η τεράστια ενεργειακή ζήτηση ήδη από την 1^η βιομηχανική επανάσταση τον 19^ο αιώνα, παράλληλα με την βελτίωση και επέκταση των συμβατικών εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ατόνησαν το ενδιαφέρον για τις ΑΠΕ. Η μείωση όμως των ορυκτών καυσίμων, η αλματώδης αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων και οι κλιματολογικές αλλαγές (όξινη βροχή, το φαινόμενο του θερμοκηπίου κτλ.) που επήλθαν ως αποτέλεσμα της χρήσης των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ενέργειας, έστρεψαν το ενδιαφέρον, για την αντιμετώπιση των ενεργειακών προβλημάτων, της έρευνας και τεχνολογίας προς την αξιοποίηση των ΑΠΕ, όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική ενέργεια, η βιομάζα κτλ.. Σήμερα οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν σημαντικό ρυθμιστή των ενεργειακών πεπραγμένων παγκοσμίως, με την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας να εμφανίζει ραγδαία ανάπτυξη, ακόμη και σε χώρες που υστερούν σε κλιματολογικές συνθήκες.



Σχήμα 6.1: Φάσμα του ηλιακού φωτός.

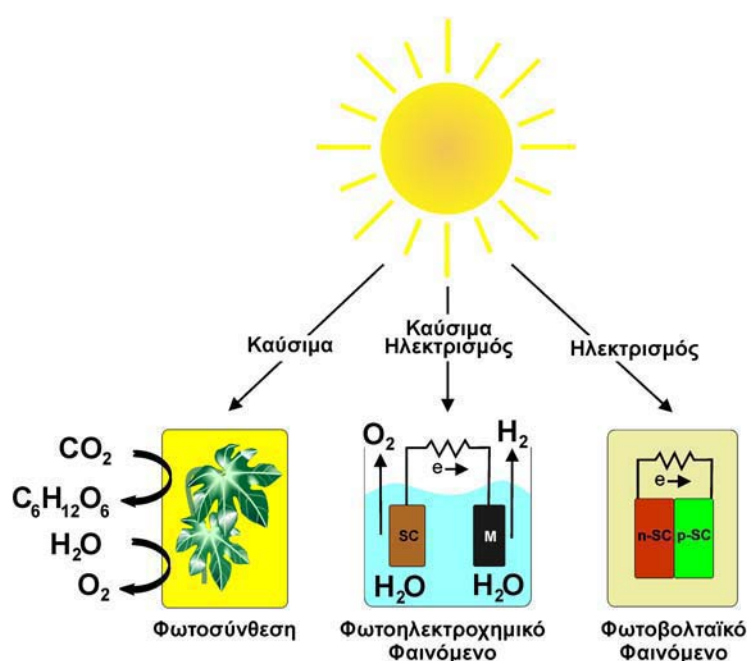
Χώρες όπως η Ιαπωνία, οι ΗΠΑ και η ΕΕ ήδη παράγουν μεγάλα ποσά καθαρής ενέργειας από εγκατεστημένα Φ/Β συστήματα, ενώ βιομηχανικοί και οικονομικοί αναλυτές αναμένουν αύξηση παγκοσμίως των ρυθμών ανάπτυξης στα

επόμενα χρόνια. Ο λόγος είναι αυτονόητος και στηρίζεται στο γεγονός ότι η συνολική ηλιακή ενέργεια που προσλαμβάνεται από τον πλανήτη μας ετησίως είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή που χρησιμοποιείται ή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στο άμεσο μέλλον από την ανθρωπότητα. Στο Σχήμα 6.1 δίνεται το φάσμα του ηλιακού φωτός, ενώ στο Σχ. 6.2 δίνεται ενδεικτικά η αύξηση της ισχύος των εγκατεστημένων φωτοβολταϊκών συστημάτων στην Ευρώπη για τη δεκαετία 1992-2001.



Σχήμα 6.2: Αύξηση της ισχύος των εγκατεστημένων φωτοβολταϊκών συστημάτων στη δεκαετία 1992-2001.

Από τις διάφορες μεθόδους που βρίσκονται σε εφαρμογή ή σε στάδιο ανάπτυξης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φωτοβολταϊκή και φωτοηλεκτροχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Οι δύο προαναφερθείσες μαζί με την φωτοσύνθεση αποτελούν τις μόνες μεθόδους, οι οποίες είναι ικανές να μετατρέψουν *άμεσα* την ηλιακή σε ωφέλιμη ενέργεια (Σχήμα 6.3). Αν και στα πλαίσια των παρόντων σημειώσεων το ενδιαφέρον εστιάζεται κατά κύριο λόγο στη φωτοηλεκτροχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, ο συγγραφέας θα ήθελε να μεταφέρει συνοπτικά ορισμένα στοιχεία από τις πολύ ενδιαφέρουσες περιπτώσεις της φωτοσυνθετικής και φωτοβολταϊκής μετατροπής της ηλιακής σε χρήσιμη ενέργεια.



Σχήμα 6.3: Άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική.

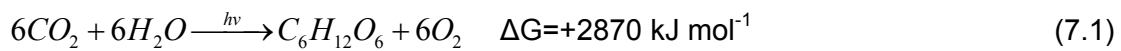
6.2 Φωτοσύνθεση

Η φωτοσύνθεση αποτελεί τη βασική πηγή ενέργειας τόσο για τους ζώντες οργανισμούς, όσο και για τον πλανήτη γενικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς (παράδειγμα) σχετικά με τους τρόπους με τους οποίους ο άνθρωπος θα μπορούσε να αξιοποιήσει τις δυνατότητες που του παρέχει ο ήλιος. Μέσω της φωτοσύνθεσης δημιουργείται ετησίως βιομάζα σε ξηρή μορφή ίση με $2 \cdot 10^{11}$ τόνους που περιέχει ενέργεια ίση με $3 \cdot 10^{21}$ J. Η ενέργεια αυτή ισοδυναμεί με το δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο ετησίως.

Εκτός από την ενέργεια που αποθηκεύεται στον πλανήτη ως αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτών και των βακτηρίων, η κατανόηση των φωτοσυνθετικών διεργασιών από τον άνθρωπο, μπορεί να τον οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνητών συστημάτων, ικανών να δεσμεύουν και να μετατρέπουν την ηλιακή σε ωφέλιμη ενέργεια. Η κατανόηση όμως αυτών των διεργασιών, παρά την έντονη ερευνητική προσπάθεια που καταβάλλεται παγκοσμίως, είναι ιδιαίτερα δύσκολη, διότι πρόκειται για ένα σύστημα υψηλής μοριακής οργάνωσης, το οποίο στη σημερινή του μορφή, είναι αποτέλεσμα προσπαθειών της φύσης δισεκατομμυρίων ετών. Παρά ταύτα όμως, η κατανόηση των γενικών αρχών που διέπουν τη φωτοσύνθεση, μπορεί να συμβάλει καταλυτικά στις προσπάθειες του ανθρώπου για

ανάπτυξη, εναλλακτικών στις συμβατικές, μεθόδων αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας.

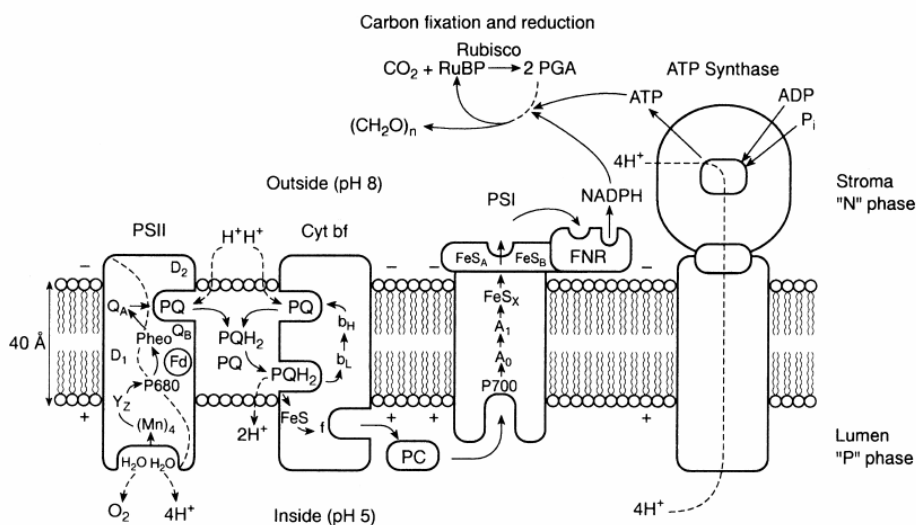
Φωτοσυνθετική δραστηριότητα παρουσιάζουν στη φύση τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (κυανοβακτήρια), τα φυτά και τα φύκη (κόκκινα, πράσινα και μπλε-πράσινα). Τα πρώτα έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το CO_2 και να το μετατρέπουν σε υδατάνθρακες, χωρίς όμως την οξείδωση του νερού προς O_2 , ενώ η δεύτερη κατηγορία η οποία είναι και η σημαντικότερη, εκτός της δέσμευσης και μετατροπής του CO_2 προς υδατάνθρακες, έχει την ικανότητα επιπλέον να οξειδώνει το νερό προς O_2 . Η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την φωτοσύνθεση π.χ. της γλυκόζης, είναι η ακόλουθη



Η φωτοσύνθεση της γλυκόζης είναι αποτέλεσμα πολλών ενδιάμεσων αντιδράσεων, οι οποίες ανάλογα αν διεγείρονται από το φως ή όχι κατατάσσονται σε *φωτοεξαρτώμενες* και μη *φωτοεξαρτώμενες* αντιδράσεις.

Η αντίδραση 7.1 μαζί με την αντίστροφή της, δηλαδή την κατανάλωση του οξυγόνου και την παραγωγή του CO_2 μέσω ετερότροφων οργανισμών (οξείδωση της γλυκόζης), οδήγησαν διαμέσου εκατομμυρίων ετών σε μία ατμοσφαιρική ισορροπία, η οποία δυστυχώς τα τελευταία 50 χρόνια έχει πληγεί σημαντικά, ενώ δεν προβλέπεται αναστροφή αυτής της τάσης για το άμεσο μέλλον.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοσυνθετική μετατροπή είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες, και δεν εμπίπτουν στο σκοπό των παρόντων σημειώσεων.



Σχήμα 6.4: Μεταφορά φορτίου μέσω των θυλακοειδών μεμβρανών κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία.

Κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία στα φυτά και στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς που φωτοσυνθέτουν, η συλλογή της ηλιακής ενέργειας λαμβάνει χώρα στα θυλακοειδή των χλωροπλαστών, από συγκεκριμένες φωτοσυνθετικές μονάδες, οι οποίες ονομάζονται φωτοσύστημα I και φωτοσύστημα II και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου. Καθένα από αυτά είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση φωτονίων συγκεκριμένου εύρους μηκών κύματος (Σχήμα 6.4).

Και τα δύο φωτοσυστήματα περιέχουν χλωροφύλλη α και β, αλλά σε διαφορετική αναλογία. Η διαφορά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι στο φωτοσύστημα I υπάρχουν μεγάλες ποσότητες συμπλόκων χλωροφύλλης-α/πρωτεϊνών που απορροφούν σε μήκη κύματος < 710 nm, ενώ το φωτοσύστημα II διεγείρεται από φως με μήκη κύματος < 680 nm. Τα δύο φωτοσυστήματα είναι γνωστά ως P700 και P680, από το μ.κ. της μέγιστης απορρόφησης που παρουσιάζουν στο φάσμα του ηλιακού φωτός ή ως P1 και PII αντίστοιχα.

Για τη μέγιστη δυνατή απορρόφηση του φωτός στις φωτοσυνθετικές μονάδες υπάρχουν και επιπλέον χρωστικές (π.χ. καροτινοειδή), οι οποίες μπορούν να απορροφούν φωτόνια τα οποία αδυνατούν να απορροφήσουν οι χλωροφύλλες και να μεταφέρουν την απορροφούμενη ενέργεια κατόπιν σ' αυτές. Η απορρόφηση δύο φωτονίων (1+1) έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των δύο φωτοσυστημάτων και την μετάβασή τους στις φωτοευαισθητοποιημένες ενεργειακά υψηλότερες μορφές PII* και PI*. Εξ αυτών το μέν φωτοσύστημα PII* μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οδηγεί εκτός των άλλων και στη διάσπαση του νερού, ενώ το φωτοσύστημα PI* μέσω διαφορετικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ανάγει το NADPH⁺ σε NADPH (Nicotinamide-Adenine-Dinucleotide-Phosphate), το οποίο στη συνέχεια ανάγει το CO₂ σε υδατάνθρακες.

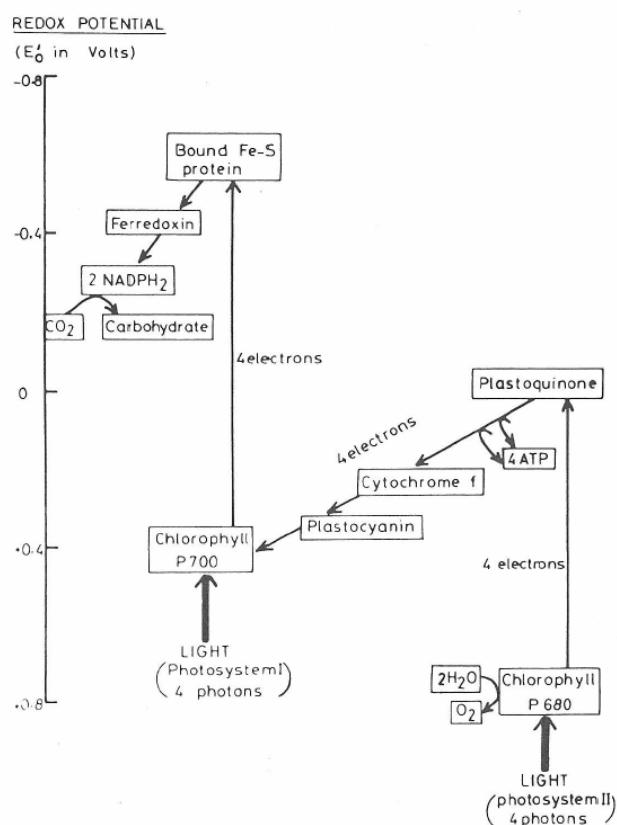
Στο σχήμα 6.5 δίδεται σχηματικά η ενεργειακή εικόνα των δύο φωτοοξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ενεργειακή μετατροπή και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με αλυσιδωτές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (Σχήμα Z).

Οι κυριότερες ιδιότητες της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής

- Το φάσμα απορρόφησης του φωτός είναι ανεξάρτητο από το μ.κ. της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για μ.κ. μικρότερα από 680 nm (1.8 eV). Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από 1.8 eV η κβαντική απόδοση είναι πρακτικά ίδια.

- Σε κάθε κέντρο αντίδρασης υπάρχουν εκατοντάδες μόρια τα οποία απορροφούν της φωτεινή ενέργεια και την διοχετεύουν στα φωτοσυστήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την συγκέντρωση (αύξηση) της δεσμευόμενης ενέργειας, άρα και αύξηση των αποδόσεων της φωτοσύνθεσης.
- Μεταξύ των δύο φωτοσυστημάτων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, υπάρχει μία περιοχή, η οποία λειτουργεί στιγμιαία ως χώρος αποθήκευσης των ηλεκτρονίων. Αυτή η αποθήκευση (~ 10 ηλεκτρόνια) σκοπό έχει τον συγχρονισμό των δύο φωτοσυστημάτων.

Η ταχύτητα της φωτοσυνθετικής διεργασίας εξαρτάται από την εκφόρτιση του αποθηκευτή. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να εξομοιωθούν συνθήκες φωτισμού διαφορετικών εντάσεων (η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι διαφορετική).



Σχήμα 6.5: Ενεργειακό σχήμα των φωτοσυνθετικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

- Η παραγωγή του O₂ και των υδατανθράκων λαμβάνει χώρα σε διαφορετικές περιοχές, οι οποίες χωρίζονται μεταξύ τους με μία μεμβράνη. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η οποιαδήποτε αντίδραση των παραχθέντων προϊόντων.

- Ως καταλύτες για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική χρησιμοποιούνται ένζυμα, τα οποία δεν συμμετέχουν στην δέσμευση του φωτός.
- Η κβαντική απόδοση παραγωγής O_2 είναι 100%, (8 φωτόνια/1 μόριο O_2). Αυτό σημαίνει ότι η φωτοσυνθετική διεργασία (δέσμευση της φωτεινής ενέργειας + μεταφορά φορτίου) λαμβάνει χώρα χωρίς παράλληλες αντιδράσεις (απώλεια ενέργειας).

Τα συμπεράσματα που μπορούμε να βγάλουμε από τη μελέτη της φωτοσύνθεσης είναι ότι ο άνθρωπος είναι πρακτικά αδύνατον να μπορέσει να κατασκευάσει σύστημα όμοιο με αυτό που κατασκεύασε η φύση κατά τη διάρκεια της εξελικτικής της πορείας. Παρά ταύτα όμως από την κατανόηση της φωτοσυνθετικής δέσμευσης και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, μπορούν να βγουν ορισμένα θεμελιώδη συμπεράσματα τα οποία να οδηγήσουν σε τεχνητά συστήματα αποδοτικής μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ωφέλιμη ενέργεια. Σύμφωνα με τον Gerischer για ένα φωτοχημικό σύστημα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική πρέπει να ισχύουν τα ακόλουθα:

- Αποτελεσματική απορρόφηση του φωτός
- Γρήγορος διαχωρισμός φορτίου μετά την απορρόφηση του φωτός
- Διαχωρισμός των προϊόντων προς αποφυγή αντιθέτων αντιδράσεων
- Ρύθμιση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των διεγερμένων μορίων ως προς τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αποθήκευσης της ενέργειας
- Σταθερότητα του συστήματος ή συνεχής αναγέννηση

6.3 Φωτοβολταϊκά στοιχεία

Οι τύποι των φωτοβολταϊκών στοιχείων στη γενική τους μορφή είναι

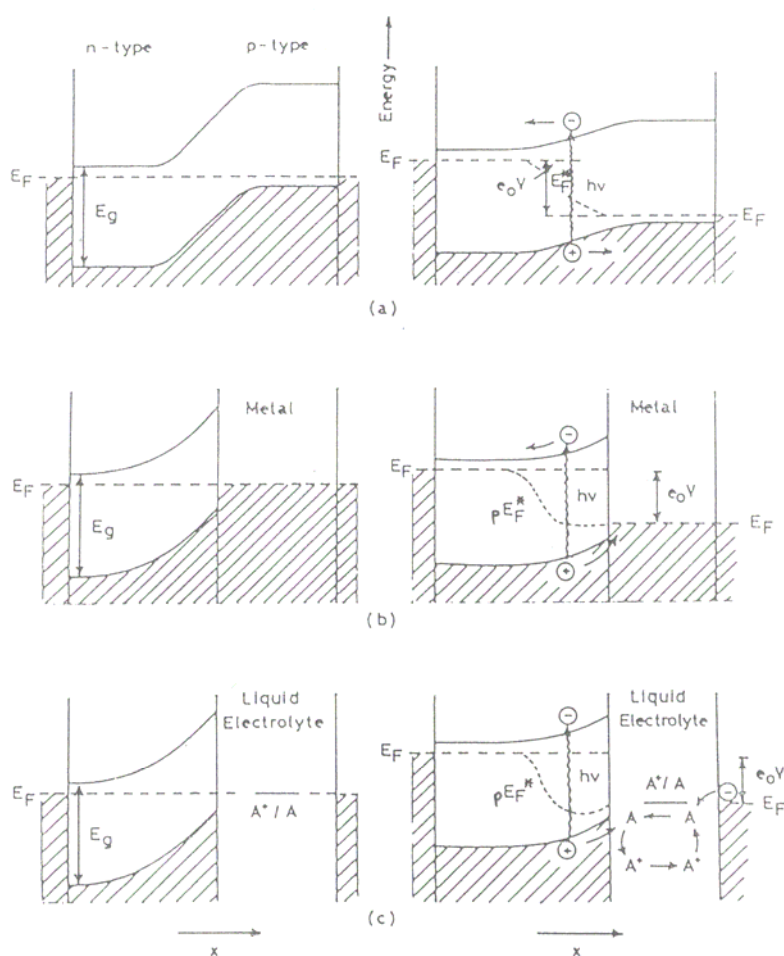
(α) φωτοστοιχεία επαφής p-n (ημιαγωγός/ημιαγωγός)

(β) φωτοστοιχεία επαφής Schottky (ημιαγωγός/μέταλλο)

(γ) φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης)

Από αυτά τα πρώτα δύο είναι γνωστά ως στερεά ηλιακά κύτταρα (solid state solar cells) και διατίθενται στο εμπόριο υπό τη μορφή επίπεδων πλαισίων ή συστοιχιών (περισσότερα πλαίσια ηλεκτρικά συνδεδεμένα μεταξύ τους).

Ανεξάρτητα του είδους της επαφής και στις τρεις περιπτώσεις κοινό χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη *φωτοαγωγίμων υλικών (ημιαγωγού)*, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν τη φωτεινή ενέργεια σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^- , h^+) και μία *διαφορά δυναμικού στη διαφασική περιοχή (στοιβάδα απογύμνωσης)*, λόγω διαφορετικών τιμών της ενέργειας Fermi στις δύο φάσεις, η οποία διαχωρίζει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς. Στο Σχήμα 6.6 δίνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας των τριών προαναφερθεισών περιπτώσεων.

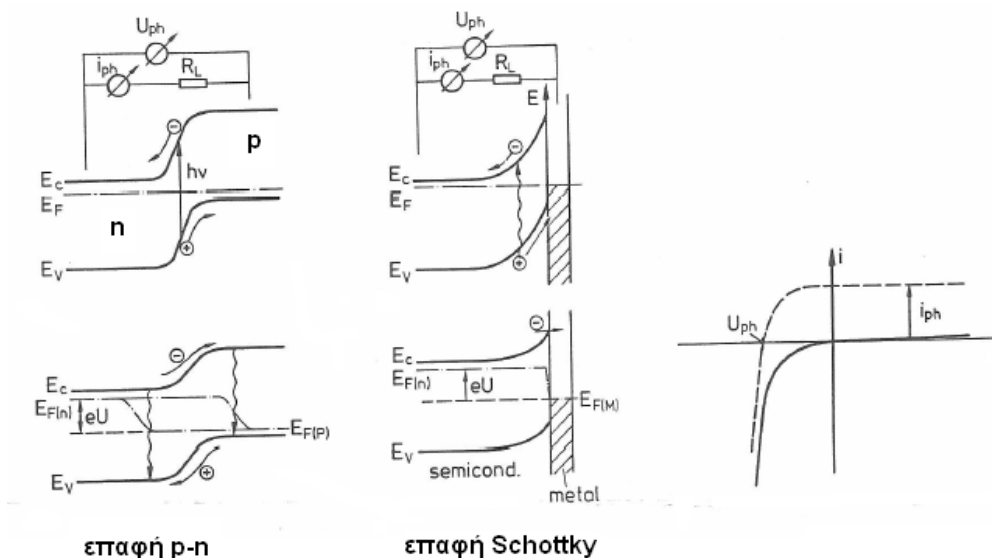


Σχήμα 6.6: Αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων (a) επαφής p-n ημιαγωγών, (b) επαφής n-ημιαγωγός/μέταλλο (επαφή Schottky) και (c) επαφής n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης.

6.3.1 Φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου p-n και τύπου Schottky

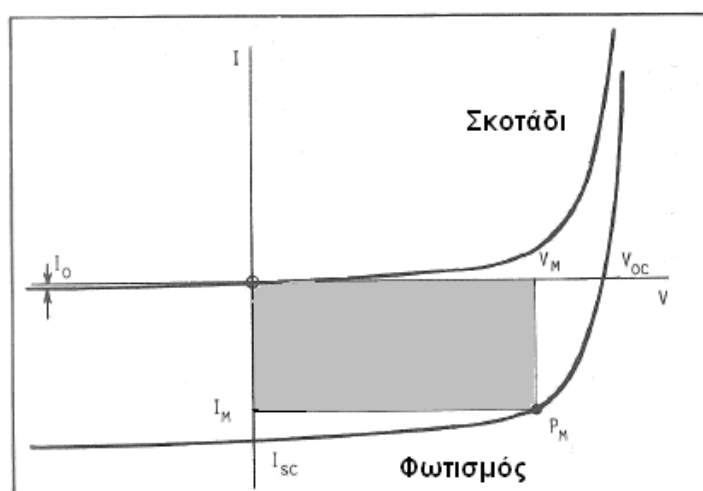
Οι *επαφές p-n* είναι ημιαγωγίμες διατάξεις πολύ μεγάλης σπουδαιότητας, λόγω της σημασίας τους στις ηλεκτρονικές εφαρμογές, στη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, στη κατανόηση της λειτουργίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, κ.τ.λ.

Οι επαφές *μετάλλου-ημιαγωγού* από την άλλη μεριά παρουσιάζουν επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι χρησιμοποιούνται σε πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αναλόγως του συνδυασμού μεταξύ του ημιαγωγού και του μετάλλου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ωμικές επαφές, ως φωτοβολταϊκά στοιχεία (επαφές Schottky), ως ανιχνευτές υπερύθρου ακτινοβολίας, κ.τ.λ. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου Schottky παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, όπως θα δούμε παρακάτω.



Σχήμα 6.7: Ενεργειακή απεικόνιση, απουσία και παρουσία φωτός, της επαφής p-n και Schottky

Στο Σχήμα 6.7 δίδεται η ενεργειακή απεικόνιση των δύο πρώτων περιπτώσεων, καθώς και η καμπύλες ρεύματος/δυναμικού ή αλλιώς ενεργειακό διάγραμμα ενός ηλιακού στοιχείου απουσία και παρουσία φωτός (Σχ. 6.8).



Σχήμα 6.8: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος δυναμικού μιάς ετεροεπαφής p-n.

Και στις δύο περιπτώσεις η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό πολώσεως, απουσία φωτισμού, είναι της μορφής

$$I_{dark} = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (6.2)$$

όπου I_o : ρεύμα κορεσμού

V : δυναμικό πολώσεως

A : συντελεστής που σχετίζεται με τις ιδιότητες της διόδου (συντελεστής ποιότητας, ideality or quality factor).

Το I_o εξαρτάται από το μηχανισμό της μεταφοράς φορτίου στη διαφασική περιοχή και είναι διαφορετικό για την p-n επαφή και για την επαφή Schottky. Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνει χώρα μεταφορά των e^- από τον n-τύπου στον p-τύπου ημιαγωγό και των h^+ από τον p-τύπου στον n-τύπου ημιαγωγό, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.7, και η επανασύνδεση των φορέων (e^- και h^+) είναι ο παράγοντας ο οποίος καθορίζει το ρεύμα στο σκοτάδι. Αντιθέτως στα στοιχεία τύπου Schottky, το ρεύμα I_o καθορίζεται από τη μεταφορά των φορέων πλειοψηφίας (e^- στους ημιαγωγούς n-τύπου) από τον ημιαγωγό στο μέταλλο.

Το ρεύμα κορεσμού, I_o , για τις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις δίνεται από τις εξισώσεις 6.3 και 6.4.

$$I_o = en_i^2 \left(\frac{D_n}{p_o L_n} + \frac{D_p}{n_o L_p} \right) \quad (6.3)$$

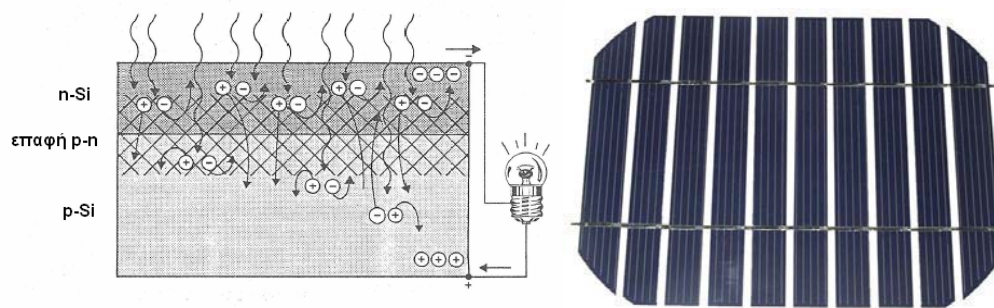
$$I_o = AT^2 \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (6.4)$$

Σύμφωνα με τις σχέσεις αυτές σε μία ιδανική επαφή, στην πρώτη περίπτωση (επαφή p-n) το I_o εξαρτάται από τις προσμίξεις και το συντελεστή διάχυσης (εξ. 6.3, τύπος του Shokley), ενώ στη δεύτερη (επαφή Schottky) μόνο από τη διαφορά δυναμικού (δυναμικό πόλωσης) στην επαφή μέταλλο/ημιαγωγός (εξ. 6.4).

Ο φωτισμός της επαφής p-n ή ημιαγωγός/μέταλλο δημιουργεί επιπλέον φορείς τα e^- και τις h^+ στις επαφές p-n, οι οποίοι λόγω του υπάρχοντος ηλεκτρικού πεδίου διαχωρίζονται (βλέπε Σχ. 6.7) και καταγράφονται εξωτερικά ως φωτόρευμα. Στο Σχήμα 6.9 δίδεται ο τρόπος λειτουργίας του ηλιακού στοιχείου p-Si/n-Si, καθώς και η φωτογραφία ενός στοιχείου, το οποίο μπορεί κανείς να προμηθευτεί από το εμπόριο. Το συνολικό ρεύμα που διέρχεται κατά τον φωτισμό δίδεται από την εξίσωση 6.5

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) - 1 \right] - I_{\phi\omega\varsigma} \quad (6.5)$$

Όπου $I_{\phi\omega\varsigma}$: φωτόρευμα ως επιπλέον ρεύμα λόγω του φωτισμού



Σχήμα 6.9: Ηλιακά κύτταρα τύπου επαφής p-n.

Από την καμπύλη ρεύματος-δυναμικού (ενεργειακό διάγραμμα) μιας ιδανικής p-n επαφής, απουσία και παρουσία φωτισμού, όπως του Σχήματος 6.8, μπορούν να εισαχθούν ορισμένες παράμετροι, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και περιγράφουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Χαρακτηριστικά μεγέθη ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι το *φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος* (V_{OC}), το *φωτόρευμα κλειστού κυκλώματος* ($I_{\phi\omega\varsigma}$ ή I_{SC}), καθώς και το φωτοδυναμικό και φωτόρευμα της μέγιστης δυνατής ισχύος.

Στην περίπτωση που το ηλιακό στοιχείο λειτουργεί υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ισχύει

$$I = I_{\phi\omega\varsigma} - I_{dark} = 0 \quad (6.6)$$

και

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{\phi\omega\varsigma}}{I_o} + 1\right) \quad (6.7)$$

Το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι το αντίστοιχο της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΗΕΔ) ενός γαλβανικού στοιχείου. Η εμφάνιση της ΗΕΔ είναι απλά αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτός με τα ημιαγώγιμα υλικά.

Επιπλέον η ενεργειακή απόδοση η ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου δίνεται από την εξίσωση

$$n = \frac{P_m}{P_o} \quad (6.8)$$

Όπου P_o η ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας και P_m η μέγιστη ισχύς εξόδου του στοιχείου

$$P_m = V_m I_m \quad (6.9)$$

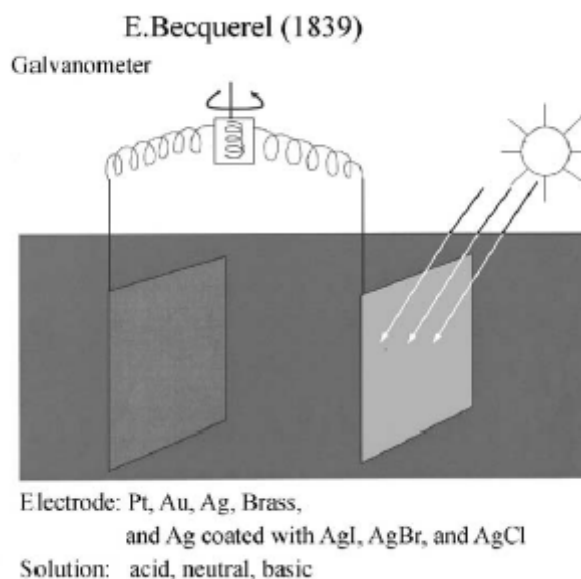
όπου V_m και I_m το μέγιστο μετρούμενο φωτοδυναμικό και φωτόρευμα αντίστοιχα κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες (βλέπε Σχ. 6.8).

Η απόδοση ενός στοιχείου χαρακτηρίζεται επίσης και από τον *συντελεστή πληρότητας* ff (*fill factor*), ο οποίος δίνεται από τη σχέση

$$ff = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (6.10)$$

Συνήθεις τιμές των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών μεγεθών για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι $V_{oc}=0.5-0.8$ V, $I_{sc}=10-40$ mA cm⁻², $ff=0.6-0.8$ και $n=6-20\%$.

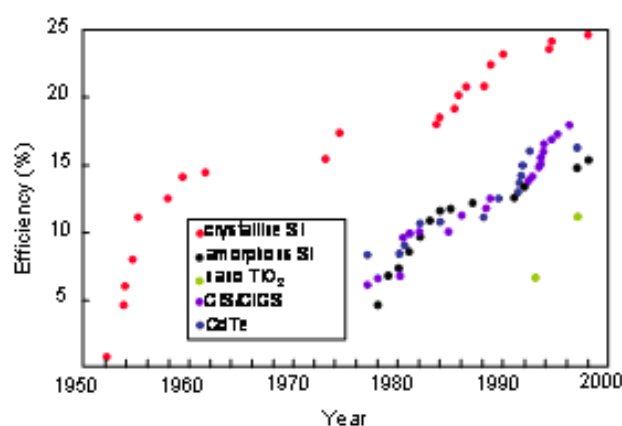
Ανάλογος είναι και ο τρόπος λειτουργίας της επαφής Schottky. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες I/V είναι όμοιες και για τον λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες σχέσεις όπως και στις επαφές p-n.



Σχήμα 6.10: Σχηματική παράσταση του πειράματος του Bequerel.

Η έρευνα και ανάπτυξη των στερεών φωτοβολταϊκών στοιχείων ξεκίνησε πριν από 50 χρόνια, αν και το πρώτο φωτοβολταϊκό (φωτοηλεκτροχημικό) φαινόμενο παρατηρήθηκε τον 19^ο αιώνα από τον Becquerel, ο οποίος παρατήρησε τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος κατά τον φωτισμό ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα (Σχ. 6.10). Για το λόγο αυτό ονομάζεται και *φαινόμενο Becquerel*.

Στόχος της ερευνητικής κοινότητας παγκοσμίως είναι η εύρεση μεθόδων και υλικών που θα επιτρέψουν τη μείωση του κόστους κατασκευής, με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης και του χρόνου ζωής αυτών των στοιχείων. Ως αποτέλεσμα της ερευνητικής δραστηριότητας τα τελευταία 50 χρόνια επήλθε μία δραστική μείωση του κόστους, (από 350 \$/peak watt to 1956 σε ~5 \$/peak watt to 1996), ενώ η αύξηση της απόδοσης των στοιχείων ανήλθε σε ~ 25 % (Σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.11: Αύξηση της απόδοσης διαφόρων στερεών ηλιακών κυττάρων στα τελευταία 50 χρόνια.

Το ημιαγώγιμο υλικό που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διατίθενται στο εμπόριο είναι το πυρίτιο. Πρόκειται για υλικό με σχετικά φτωχές ημιαγώγιμες ιδιότητες (π.χ. παρουσιάζει έμμεσο ενεργειακό χάσμα), το οποίο όμως λόγω της χρήσης του από την ηλεκτρονική βιομηχανία, είναι το πλέον καλά μελετημένο υλικό. Επιπλέον η πρώτη ύλη για την κατασκευή του προέρχεται από τους απορριπτόμενους δίσκους και τις άκρες των κυλίνδρων μονοκρυσταλλικού πυριτίου από τη βιομηχανία ολοκληρωμένων συστημάτων. Τα στοιχεία με βάση το πυρίτιο διακρίνονται σε μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά και άμορφα. Οι απόδοσή τους και το κόστος τους μειώνεται από το μονοκρυσταλλικό προς το άμορφο Si. Εκτός του Si υπάρχουν και στοιχεία τα οποία στηρίζονται σε υλικά όπως το GaAs, CdTe, CuInSe₂ (CIS), των οποίων οι αποδόσεις υπερέρχονται αυτών του Si, λόγω όμως του υψηλού κόστους των πρώτων υλών και του

τρόπου κατασκευής τους χρησιμοποιούνται ακόμη μόνο σε ειδικές εφαρμογές (π.χ. διάστημα).

6.4 Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία

Παρόμοια φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορούν να κατασκευασθούν και στις περιπτώσεις όπου το μέταλλο αντικαθίσταται από έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει το κατάλληλο οξειδαναγωγικό σύστημα (redox). Σ' αυτή την περίπτωση ονομάζονται *φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία* (*photoelectrochemical solar cells* ή *liquid junction solar cells*) και ο τρόπος λειτουργίας τους στηρίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο.

Γενικά ως **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο, παρουσιάζουν σημαντική ομοιότητα με τα στοιχεία Schottky, ενώ αν χρησιμοποιηθούν 2 ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια (n- και p-τύπου) ως άνοδος και κάθοδος, συγγενεύουν περισσότερο με τα φωτοστοιχεία p-n.

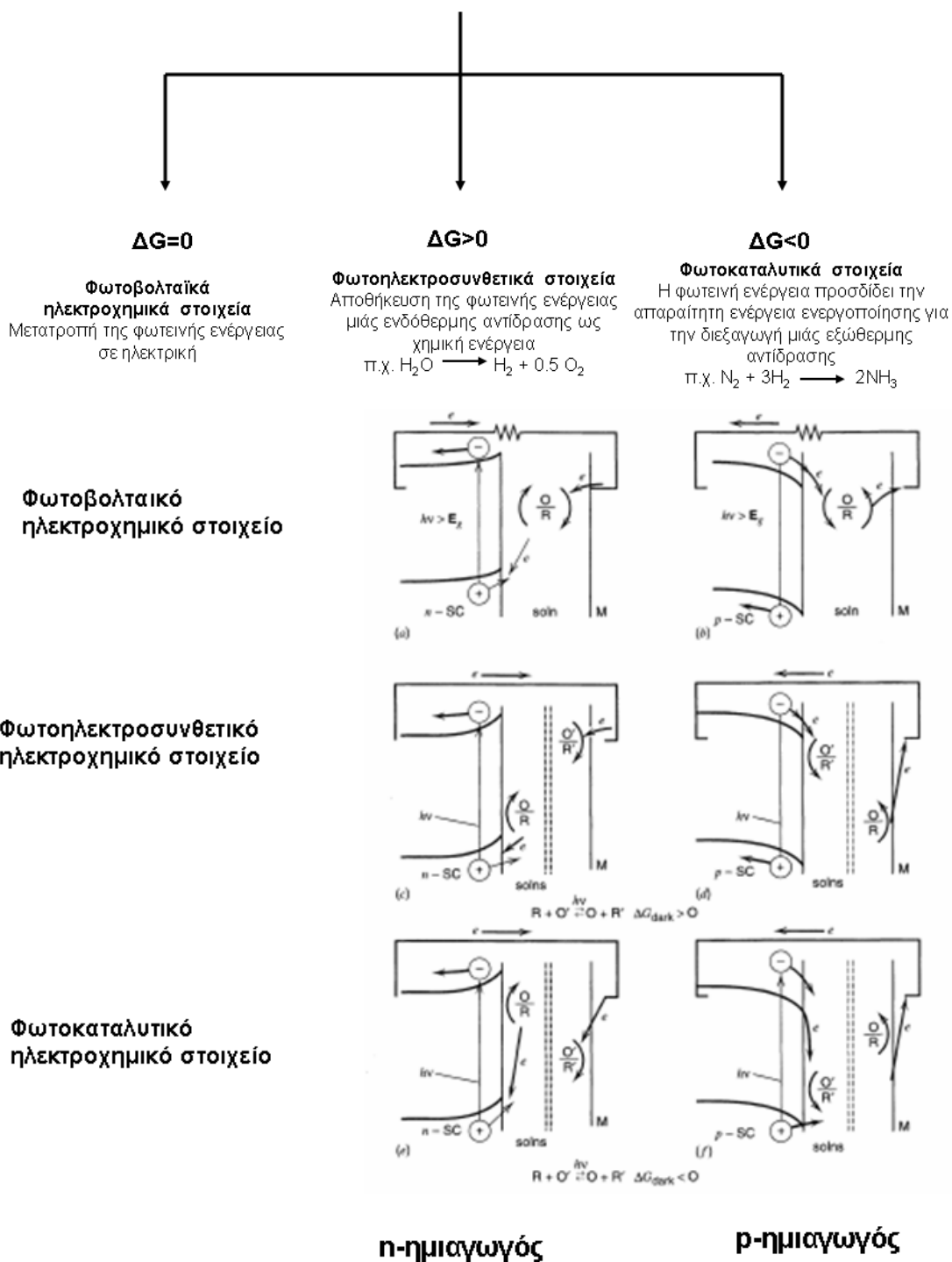
Από ηλεκτροχημικής πλευράς ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο είναι ισοδύναμο με ένα κλασσικό γαλβανικό στοιχείο με μόνη τη διαφορά, ότι το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια είναι ημιαγωγοί. Επιπλέον η ΗΕΔ του στοιχείου είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ημιαγώγιμων υλικών με το φως.

Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, σε σχέση με το συμβατικά Φ/Β, παρουσιάζουν το μεγάλο πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν εκτός από μετατροπείς της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, επιπλέον και ως μετατροπείς της σε χημική ενέργεια (διάσπαση του νερού, δέσμευση του CO₂, κτλ). Διακρίνονται σε φωτοβολταϊκά ηλεκτροχημικά στοιχεία, σε φωτοηλεκτροσυνθετικά και φωτοκαταλυτικά στοιχεία. Ο τρόπος λειτουργίας τους για έναν n-τύπου και p-τύπου ημιαγωγό δίνεται στο Σχήμα 6.12.

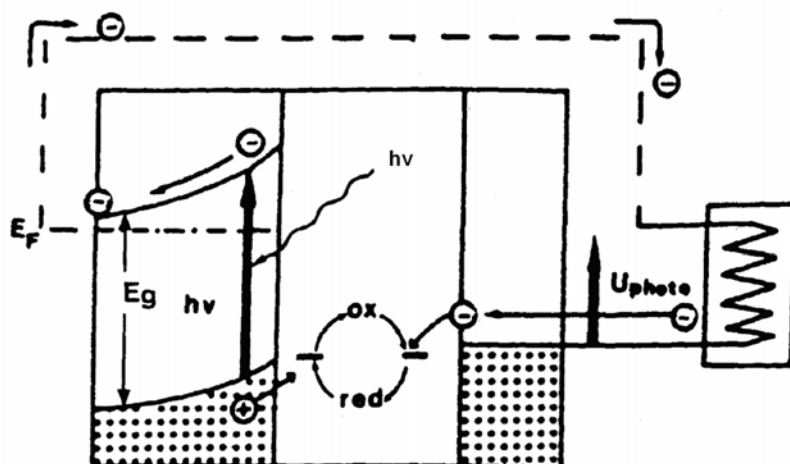
Τα στοιχεία αυτά απαρτίζονται από ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο το οποίο αποτελεί την άνοδο, στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι n- τύπου ή την κάθοδο στην περίπτωση ενός p-τύπου ημιαγωγού και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο ως αντίθετο. Τα ηλεκτρόδια είναι εμβαπτισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα (Σχ. 6.13). Η δημιουργία ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου είναι πολύ απλή, σε σχέση με την αντίστοιχη ενός στερεού ηλιακού στοιχείου. Η απλή εμβάπτιση ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου σε ένα ηλεκτρολυτικό

διάλυμα, το οποίο περιέχει το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα δημιουργεί αυτόματα την διαφασική περιοχή (στοιβάδα απογύμνωσης). Αντιθέτως στα στερεά στοιχεία η δημιουργία της διαφασικής περιοχής είναι διεργασία ιδιαίτερα δύσκολη και με υψηλό κόστος.

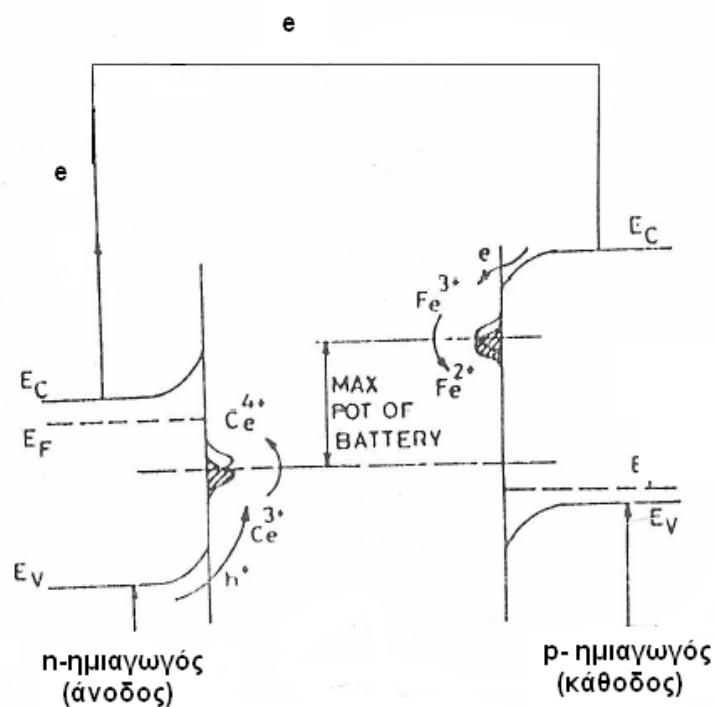
Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία



Σχήμα 6.12: Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία λειτουργούντα ως φωτοβολταϊκά, φωτοηλεκτροσυνθετικά και φωτοκαταλυτικά.



Σχήμα 6.13: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου ανάλογου της επαφής Schottky.



Σχήμα 6.14: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου ανάλογου της επαφής p-n.

Λειτουργούν ανάλογα με τα στερεά ηλιακά κύτταρα και παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τις διόδους Schottky, στην περίπτωση του ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου (Σχ. 6.13), ή με τις επαφές p-n στην περίπτωση που και τα δύο

ηλεκτρόδια είναι ημιαγώγιμα (n- και p-τύπου)(Σχ. 6.14). Η μόνη διαφορά μεταξύ των στερεών και των υγρών ηλιακών κυττάρων βρίσκεται στην παρεμβολή του ηλεκτρολύτη μεταξύ του ημιαγωγού και του μετάλλου. Έτσι στην περίπτωση των υγρών κυττάρων, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στον μεν κρύσταλλο γίνεται από τα ηλεκτρόνια και τις οπές, στον δε ηλεκτρολύτη από τα ιόντα, σύμφωνα με τις αρχές της κλασσικής ηλεκτροχημείας (βλέπε Κεφ. 2). Και στις δύο περιπτώσεις στη διαφασική περιοχή υπάρχει ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία της στοιβάδας απογύμνωσης, και κατά τον φωτισμό εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού, ονομαζόμενη φωτοδυναμικό ($V_{\phi\omega\varsigma}$), η οποία είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του γαλβανικού στοιχείου, χάρη στην οποία επιτυγχάνεται ο χωρισμός και η αγωγή των οπών και των ηλεκτρονίων. Από αυτά οι μεν οπές αντιδρούν με το οξειδοαναγωγικό σύστημα στον ηλεκτρολύτη (οξειδωση), τα δε e^- οδεύουν προς έναν εξωτερικό καταναλωτή.

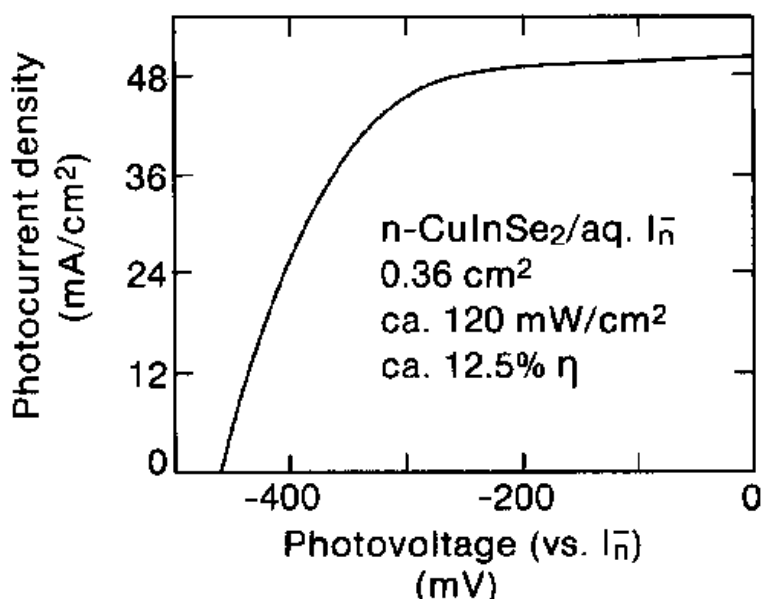
Αντίστοιχα προς τα κλασσικά ηλιακά κύτταρα, τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν ένα τέτοιο στοιχείο είναι το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}) που δίνει την ΗΕΔ του στοιχείου, το φωτόρευμα (I_{SC}) κλειστού κυκλώματος (ρεύμα βραχυκυκλώσεως), η κβαντική απόδοση του στοιχείου (η), η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ανά φωτόνιο, η ισχύς του στοιχείου και ο *συντελεστής πληρώσεως* (fill factor). Οι μαθηματικές εκφράσεις των προαναφερθέντων παραμέτρων είναι αντίστοιχες αυτών που ισχύουν στις επαφές Schottky και p-n, με μόνη τη διαφορά ότι το ρεύμα στο σκοτάδι I_0 είναι το ρεύμα ανταλλαγής της ηλεκτροδιακής δράσης.

Για το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος ισχύει

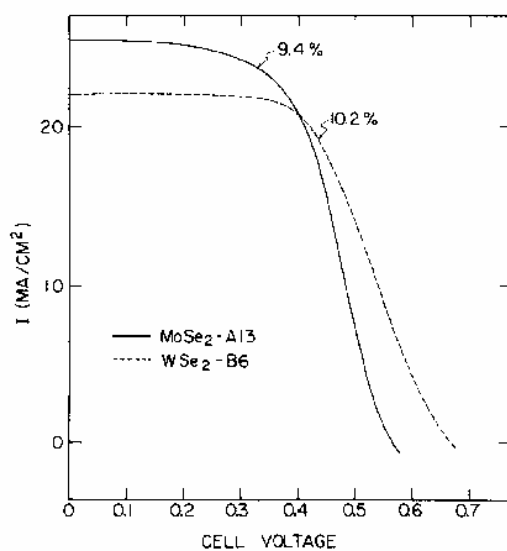
$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{\phi\omega\varsigma}}{I_0} + 1\right) \quad (6.11)$$

Στο δυναμικό αυτό το ανοδικό φωτόρευμα και το καθοδικό ρεύμα (ανεξάρτητο του φωτός) είναι ίσα μεταξύ τους.

Στα Σχ. 6.15 και 6.16 δίδονται τα ενεργειακά διαγράμματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων n-CuInSe₂/J⁻, J₂/C, n-WSe₂/J⁻, J₂/C και MoSe₂/J⁻, J₂/C, ενώ στον πίνακα 6.1 δίδονται ενδεικτικά παραδείγματα της απόδοσης αντιπροσωπευτικών υγρών ηλιακών κυττάρων.



Σχήμα 6.15: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου n-CuInSe₂/J⁻, J₂/C (ένταση ακτινοβολίας, 1 AM=100 mW/cm²).



Σχήμα 6.16: Ενεργειακό διάγραμμα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων n-WSe₂/J⁻, J₂/C και MoSe₂/J⁻, J₂/C (ένταση ηλιακής ακτινοβολίας, 85 mW/cm²).

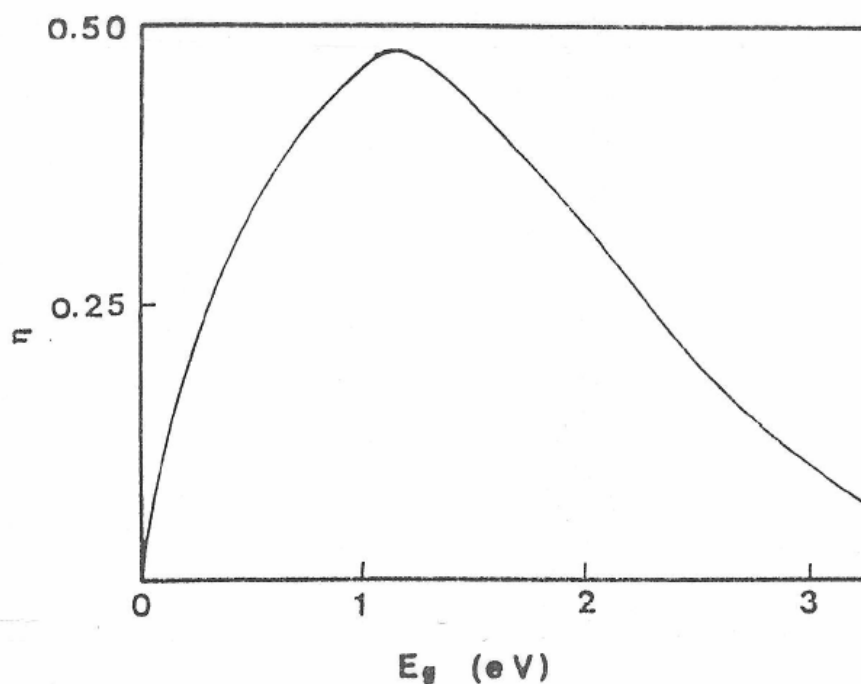
Είναι φανερό ότι η απόδοσή τους δεν είναι καθόλου ευκαταφρόνητη, αν λάβει κανείς υπ' όψιν, ότι η αντίστοιχη των στερεών είναι αποτέλεσμα πολύ πιο έντονης και μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος ερευνητικής δραστηριότητας, καθώς και επενδύσεων που διαφέρουν κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, στην περίπτωση των στερεών πρέπει να συνυπολογισθεί η τεράστια πείρα που έχει συσσωρευθεί από την εξέλιξη της ηλεκτρονικής, στη μελέτη και μορφοποίηση των ημιαγωγικών υλικών (κατά κύριο λόγο του Si).

Πίνακας 6.1: Δεδομένα διαφόρων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Ημιαγωγός	Ηλεκτρολύτης	E_g (eV)	$V_{\text{φωσ}}$ (V)	$I_{\text{φωσ}}$ (mA/cm ²)	η (%)
n-CdSe	S^{2-}/S_n^{2-}	1.7	0.75	12	8
n-CdSeTe	S^{2-}/S_n^{2-}	1.7	0.78	22	12.7
n-GaAs	Se^{2-}/Se_n^{2-}	1.4	0.65	20	12
n-WSe ₂	I/I_3^-	1.2	0.63	28	14
n-Si	Fe^+/Fe	1.1	0.67	20	10
p-InP	V^{+3}/V^{+2}	1.3	0.65	25	11.5

Οι παράγοντες που είναι καθοριστικοί στον σχεδιασμό ενός τέτοιου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου είναι η σταθερότητα του ημιαγωγού, του ηλεκτρολύτη και του αντίθετου ηλεκτροδίου, ακόμη η ικανότητα του ημιαγωγού να απορροφά το μέγιστο δυνατό κλάσμα του ηλιακού φάσματος, να είναι χαμηλού κόστους και να μην ρυπαίνει το περιβάλλον.

Λόγω του ότι η απορρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το E_g , έχει υπολογισθεί ότι οι πλέον κατάλληλοι ημιαγωγοί είναι αυτοί των οποίων το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ του 1.1 και 2 eV (Σχ. 6.17).



Σχήμα 6.17: Εξάρτηση του θεωρητικού συντελεστή αποδόσεως (η), ενός ηλιακού κυττάρου από το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού.

Μια σύγκριση των υγρών με τα στερεά κύτταρα καταδεικνύει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πρώτων.

Η διαφασική περιοχή, η οποία είναι και καθοριστική για τη συμπεριφορά του συστήματος, στα μεν υγρά κύτταρα δημιουργείται αυτόματα κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα, ενώ αντιθέτως στις επαφές p-n και Schottky η δημιουργία της είναι συνδεδεμένη με μεγάλο κόστος, τόσο σε τεχνολογικό εξοπλισμό και σε ενέργεια (τεχνικές διάχυσης, εξάχνωσης, κ.τ.λ.), όσο και σε ποσότητα υλικού. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα τους είναι, ότι στα υγρά ηλιακά κύτταρα μπορούν με μεγαλύτερη ευκολία να χρησιμοποιηθούν και πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια με αξιόλογες αποδόσεις. Ο λόγος βρίσκεται στο ότι η επαφή του ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται ευκολότερα από την επαφή ημιαγωγός/μέταλλο και την επαφή ημιαγωγός/ημιαγωγός (απλή εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στον ηλεκτρολύτη). Στις τελευταίες δύο περιπτώσεις η διαφασική περιοχή που δημιουργείται πρέπει να βρίσκεται στην πιο ιδανική της μορφή, ώστε να είναι δυνατές υψηλές αποδόσεις.

Δυστυχώς τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, είναι εξ' ίσου σημαντικά και προς το παρόν αξεπέραστα. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι η αντίδραση των φωτοδημιουργούμενων οπών και ηλεκτρονίων με τον ίδιο τον κρύσταλλο (φωτοδιάβρωση), με αποτέλεσμα η διάρκεια ζωής ενός τέτοιου στοιχείου να μην είναι μεγάλη (βλέπε κεφάλαιο 4). Οι προσπάθειες επίλυσης του προβλήματος οδήγησαν στην αναζήτηση ημιαγωγικών υλικών με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση. Ο Tributsch πρώτος πρότεινε τα θειούχα, τα σεληνιούχα και τα τελλουριούχα άλατα των στοιχείων μεταπτώσεως (π.χ. WS_2 , WSe_2 , MoS_2 , $MoSe_2$), στα οποία υπάρχουν δεσμοί d-d μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και όπου κατά το φωτισμό επέρχεται μετάβαση των e^- εντός του d-d δεσμού, και όχι από το μέταλλο στο αμέταλλο, με αποτέλεσμα την προστασία του δεσμού και κατ' επέκταση του ίδιου του κρυστάλλου.

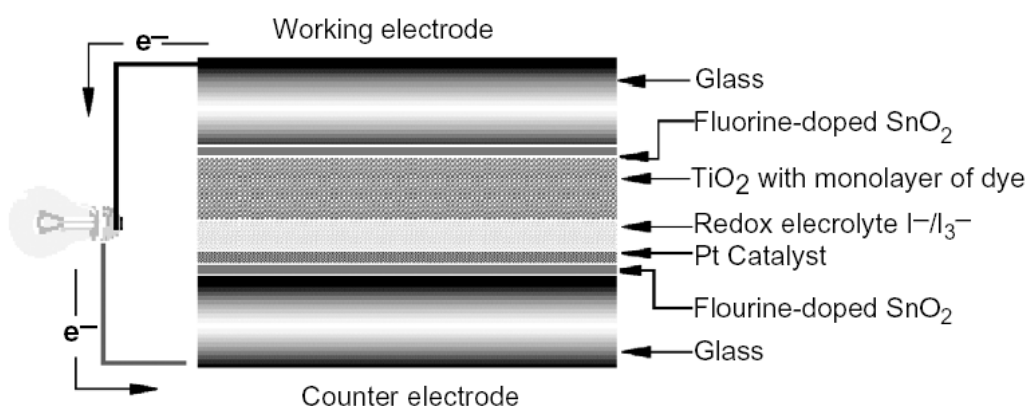
Από τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα, μεγαλύτερη σταθερότητα παρουσιάζουν τα ημιαγωγικά οξειδία (TiO_2 , WO_3 , $SrTiO_3$, κ.τ.λ.), τα οποία όμως, λόγω του μεγάλου ενεργειακού τους χάσματος ($E_g \sim 3$ eV), απορροφούν μικρό μόνο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ αντιθέτως ημιαγωγοί με ικανότητα απορρόφησης φωτός από την περιοχή του ορατού φάσματος, είναι λιγότερο ανθεκτικοί στη φωτοδιάβρωση ($InSe$, $CuInSe_2$, $CdSe$, InP , $GaAs$, κ.τ.λ.).

Η προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγών μικρού ενεργειακού χάσματος οδήγησε στη χρήση μεταλλικών υμενίων, οξειδίων ή αγωγικών πολυμερών ως προστατευτικό επίστρωμα.

Πολύ σημαντικό ρόλο στη μείωση της φωτοδιάβρωσης παίζει και το χρησιμοποιούμενο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Η ανταλλαγή των φωτοδημιουργούμενων φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος με το red ή ox στο διάλυμα θα πρέπει να είναι πολύ γρήγορη, ώστε να μην προλαβαίνουν αυτά να αντιδράσουν με τον ίδιο τον ημιαγωγό. Είναι ευνόητο ότι έτσι μειώνονται οι διάφοροι δυνατοί συνδυασμοί ημιαγωγός/Redox. Τέτοια συστήματα με γρήγορη κινητική είναι το n-Si/Ferrocene⁺/Ferrocene, το GaAs/Se⁻²/ Se_n⁻², κ.τ.λ.

Τα προαναφερθέντα προβλήματα της φωτοδιάβρωσης των ηλεκτροδίων και συνεπώς της μείωσης της απόδοσης των υγρών Φ/Β στοιχείων οδήγησαν πολλούς ερευνητές στην αναζήτηση εναλλακτικών συστημάτων, στα οποία τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα θα μπορούσαν να ελαχιστοποιηθούν.

Ιδιαίτερης σημασίας είναι το φωτοηλεκτροχημικό σύστημα που αναπτύχθηκε από τον Graetzel και τους συνεργάτες του στην Ελβετία. Το σύστημα αυτό μιμείται τη φωτοσύνθεση δεσμεύοντας την ηλιακή ακτινοβολία με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών, όπως η χλωροφύλλη στα φυτά και τους ευκαρυωτικούς οργανισμούς, και την μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια. Συχνά για την προαναφερθείσα διεργασία χρησιμοποιείται ο όρος *τεχνητή φωτοσύνθεση*. Το συγκεκριμένο σύστημα, το οποίο οδήγησε στα ονομαζόμενα **φωτοευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (photosensitized solar cells)**, αξιοποιεί την πολύ μικρή φωτοδιάβρωση των ημιαγωγίμων οξειδίων (π.χ. TiO₂) και τις ιδιότητες επιλεγμένων χρωστικών ουσιών, οι οποίες μπορούν να δεσμεύουν ακτινοβολία από την περιοχή του ορατού. Στο Σχ. 6.18 δίνεται η διάταξη ενός *φωτοευαισθητοποιημένου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου* το οποίο αποτελείται από

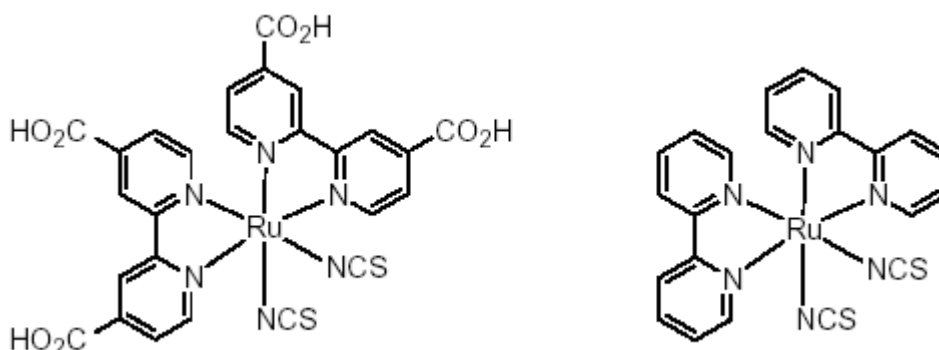


Σχήμα 6.18: Τομή ενός φωτοευαισθητοποιημένου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου

- μία άνοδο από νανοδομημένο λεπτό υμένιο του TiO_2 στην επιφάνεια του οποίου έχει προσροφηθεί μία οργανική χρωστική ουσία ικανή να απορροφά στην περιοχή του ορατού φωτός
- έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό σύστημα π.χ. I^-/I_3^- και
- μία κάθοδο από λεπτό υμένιο λευκοχρύσου

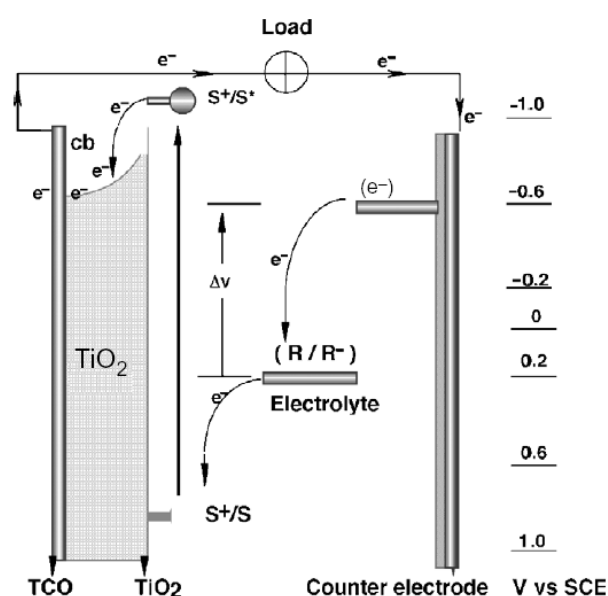
Ο ημιαγωγός που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται είναι το TiO_2 λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος, γεγονός το οποίο αποτρέπει τη διάβρωση ή φωτοδιάβρωση του ημιαγωγίμου υποστρώματος. Χρησιμοποιούνται λεπτά υμένια με μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας και πολύπλοκη μορφολογία, η οποία δρα σαν «σφουγγάρι» και προσροφά τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα χρωστικής και ταυτόχρονα εγκλωβίζει και τις ακτίνες του ήλιου που προέρχονται από ανακλάσεις και σκεδάσεις, ελαττώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις απώλειες λόγω ανάκλασης.

Η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής είναι συνήθως ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης, το οποίο βρίσκεται σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα. Το E_{red} της βασικής κατάστασης πρέπει να βρίσκεται μεταξύ της ΖΣ και ΖΑ του TiO_2 , ενώ το E_{ox} πρέπει να είναι αρνητικότερο από το επίπεδο της ΖΑ, για την εύκολη μεταφορά φορτίου από τη χρωστική στο TiO_2 . Επιπλέον πρέπει να παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φωτός και να έχει χαρακτηριστικές ομάδες, για την ισχυρή χημική της δέσμευση στην επιφάνεια του TiO_2 , ώστε η μεταφορά φορτίου να γίνεται με τις λιγότερες δυνατές απώλειες. Τις καλύτερες αποδόσεις έχουν δώσει μέχρι σήμερα σύμπλοκα του ρουθηνίου και του οσμίου. Στο σχήμα 6.19 δίδονται δύο από τις πολλές χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα φωτοευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.



Σχήμα 6.19: Χρωστικές που χρησιμοποιούνται ως φωτοευαισθητοποιητές στα φωτοευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.

Ο τρόπος λειτουργίας του στοιχείου δίνεται σχηματικά στο Σχ. 6.20. Ο φωτισμός του συστήματος διεγείρει τη χρωστική S, η οποία στην διεγερμένη κατάσταση S^* έχει την ικανότητα να δίνει ηλεκτρόνια στη ΖΑ του TiO_2 . Στην πραγματικότητα το TiO_2 λειτουργεί απλά ως υπόστρωμα για τη μεταφορά του φορτίου από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Εκεί επέρχεται η αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους (π.χ. J/J_3) το οποίο με τη σειρά του ανάγει τη χρωστική οδηγώντας την στην αρχική της κατάσταση. Με τον τρόπο αυτόν η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική χωρίς την κατανάλωση των συστατικών του στοιχείου.



Σχήμα 6.20: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοευαίσθητοποιημένου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

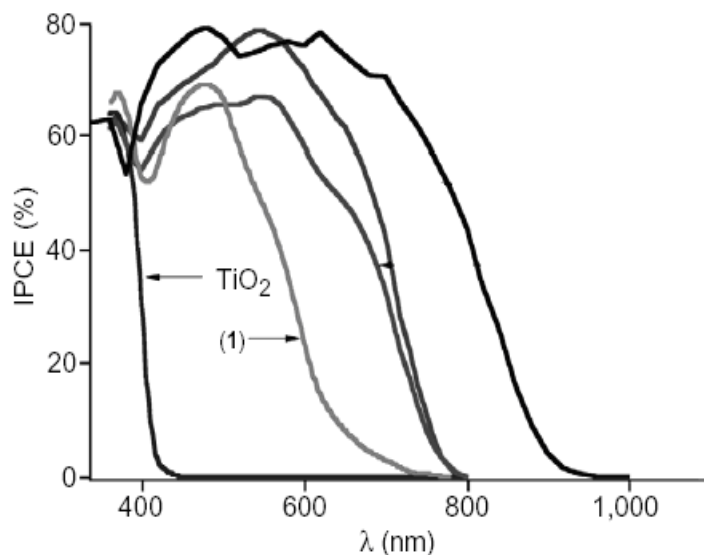
Στο Σχ. 6.21 δίδεται η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα ή αλλιώς *εξωτερική κβαντική απόδοση* (external quantum efficiency, IPCE) φωτοευαίσθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων με διάφορες χρωστικές, όπου φαίνεται και η υψηλή απόδοσή τους. Υψηλές IPCE είναι απαραίτητες για υψηλές ενεργειακές αποδόσεις. Σύμφωνα με τον Graetzel ισχύει

$$IPCE = \frac{(1.25 \times 10^3) g J_{\phi_{\omega_s}} (mAcm^{-2})}{\lambda (nm) \rho_{\phi_{\omega_s}} \cdot \phi_{\omega_s} (Wm^{-2})} \quad (6.12)$$

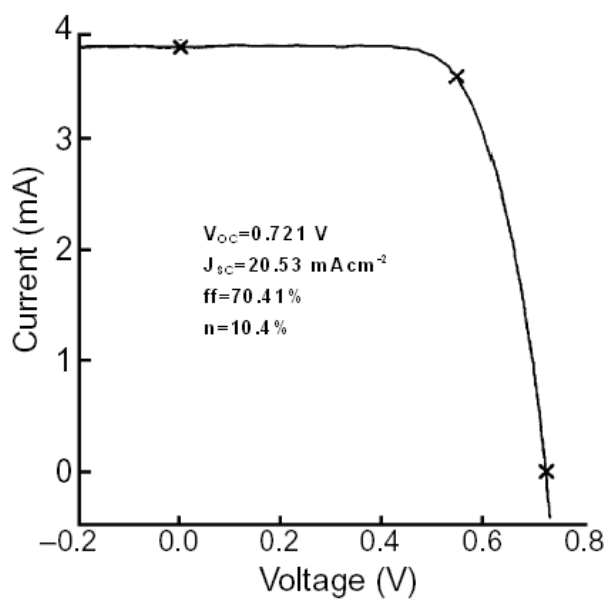
Το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος $V_{\phi_{\omega_s}}$ δίδεται από τη σχέση 6.13

$$V_{\phi\omega_s} = \frac{kT}{e} \left(\frac{I_{\phi\omega_s}}{n_{cb} k(I_3)} \right) \quad (6.13)$$

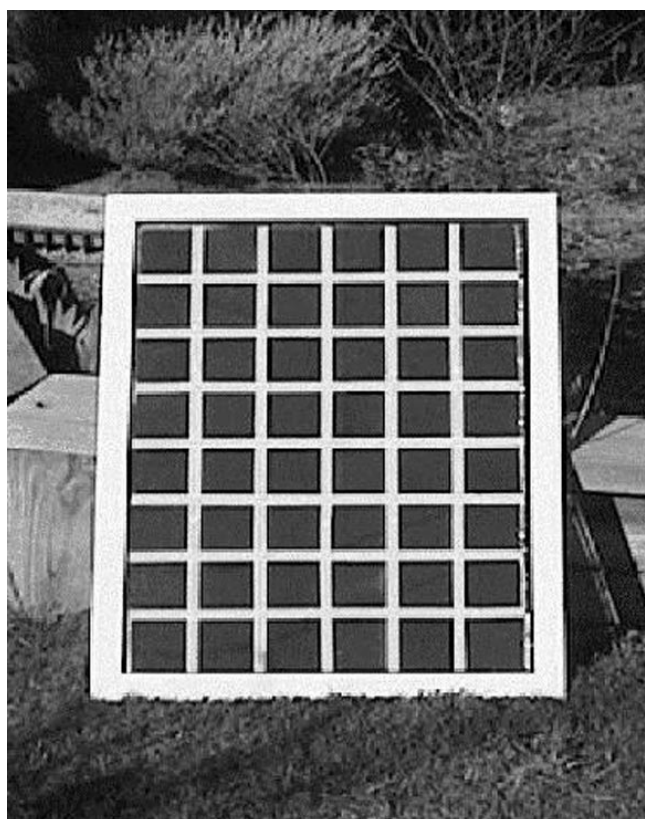
Όπου n_{cb} , $k(I_3)$ η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και η σταθερά αναγωγής των ιωδιούχων στο διάλυμα.



Σχήμα 6.21: Απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα φωτοευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων παρουσία διαφορετικών χρωστικών ευαισθητοποιητών.



Σχήμα 6.22: Ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτοευαισθητοποιημένου φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου του National Renewable Energy Laboratory (NREL), ΗΠΑ. Ένταση ακτινοβολίας 100 mVcm^{-2} .



Σχήμα 6.23: Πρωτότυπη φωτοηλεκτροχημική γεννήτρια στηριζόμενη σε φωτοευαίσθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία της εταιρίας STD Titania.

Η έρευνα και ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια έχει στραφεί στην αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολυτικού διαλύματος με αυτό στερεών ηλεκτρολυτών.

6.5 Φωτοεγκλωβισμός, Φωτοαπεγκλωβισμός

Μία ενδιαφέρουσα ιδιότητα που παρουσιάζουν πολλά ημιαγώγιμα υλικά με φυλλόμορφη δομή, είναι η ικανότητά να εγκλωβίζουν στον κρύσταλλο τους διάφορα άτομα ή μόρια, τα οποία κατόπιν με την αντίστροφη διεργασία μπορούν να απεγκλωβιστούν.

Το φαινόμενο αυτό του *εγκλωβισμού/απεγκλωβισμού (intercalation/deintercalation)* συναντάται σε μεγάλο αριθμό ενώσεων που παρουσιάζουν ηλεκτρονική αγωγιμότητα και οι οποίες ενώσεις έχουν την ικανότητα να δέχονται, να ανταλλάσσουν και να απελευθερώνουν μόρια ή άτομα, τα οποία με κάποιο τρόπο εγκλωβίστηκαν στο πλέγμα τους. Οι ενώσεις αυτές που λειτουργούν ως υλικά υποδοχής, εκτείνονται από τις ανόργανες με φυλλόμορφη δομή (ZrS_2 , TiS_2), ως και τα οργανικά πολυμερή (πολυακετυλένιο, πολυφαιναζίνη, κ.τ.λ.). Μεγάλο είναι επίσης το πλήθος των σωματιδίων που μπορούν να εγκλωβισθούν σε τέτοιου είδους υλικά

και εκτείνονται από το ατομικό υδρογόνο, τα μικρά άτομα των αλκαλίων, ανόργανα σύμπλοκα έως και τα οργανικά μόρια. Η εισαγωγή αυτών των σωματιδίων (εγκλωβισμός) συνοδεύεται με κατανάλωση ηλεκτρονίων και ιόντων, ενώ η απελευθέρωσή τους (απεγκλωβισμός) με απελευθέρωση ηλεκτρονίων (ηλεκτρικού ρεύματος) και ιόντων.

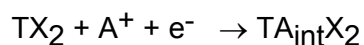
Σε μια ηλεκτροχημική διάταξη όπου το υλικό υποδοχής αποτελεί το ένα ηλεκτρόδιο, η διεργασία αυτή συνδέεται με ανταλλαγή ηλεκτρονίων με το εξωτερικό κύκλωμα. Ο εγκλωβισμός και ο απεγκλωβισμός αποτελούν ηλεκτροχημικές διεργασίες και ισοδυναμούν με την αναγωγή και την οξειδωση.

Το φαινόμενο του εγκλωβισμού/απεγκλωβισμού έχει οδηγήσει στη κατάσκευή γαλβανικών στοιχείων με πολύ υψηλές ενεργειακές αποδόσεις. Το σύστημα Ti_2S-Li αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα γαλβανικού στοιχείου πλήρους αντιστρεπτότητας, όπου κατά τον ηλεκτροχημικό εγκλωβισμό του Li στο Ti_2S επέρχεται η εκφόρτιση της μπαταρίας, ενώ ο απεγκλωβισμός και η απόθεση του Li στο ηλεκτρόδιο του Li συνδέεται με τη φόρτιση της.

Στην περίπτωση που ως υλικά υποδοχής χρησιμοποιηθούν ημιαγώγιμα υλικά με φυλλόμορφη δομή, οι διεργασίες αυτές του εγκλωβισμού/απεγκλωβισμού μπορούν να λάβουν χώρα παρουσία φωτός. Σύμφωνα με τον Tributsch είναι δυνατός ο φωτοεγκλωβισμός ή ο φωτοαπεγκλωβισμός διαφόρων ιόντων, με αποτέλεσμα την αποθήκευση ή κατανάλωση ενέργειας. Τα στοιχεία αυτά λειτουργούν με ανάλογο τρόπο με τα κλασσικά στοιχεία αυτού του είδους.

Ο τρόπος λειτουργίας ενός τέτοιου στοιχείου δίνεται για την περίπτωση ενός p- και ενός n-ημιαγωγού στο Σχ. 6.24 και 6.25 αντίστοιχα. Στην περίπτωση του p-ημιαγωγού το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από την ημιαγώγιμη κάθοδο και το μέταλλο (A), τα οποία βρίσκονται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και ένα άλας του μετάλλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις το μέταλλο είναι Li ή Na . Ο φωτισμός της φωτοκάθόδου δημιουργεί ηλεκτρόνια, τα οποία ανάγουν τα ιόντα του μετάλλου σε άτομα. Στην περίπτωση που τα άτομα αυτά μπορούν να αντιδράσουν με το υλικό της φωτοκάθόδου εισέρχονται στο πλέγμα του κρυστάλλου, λόγω της ενεργειακά σταθερότερης κατάστασης των στο εσωτερικό του κρυστάλλου από ότι στην επιφάνεια.

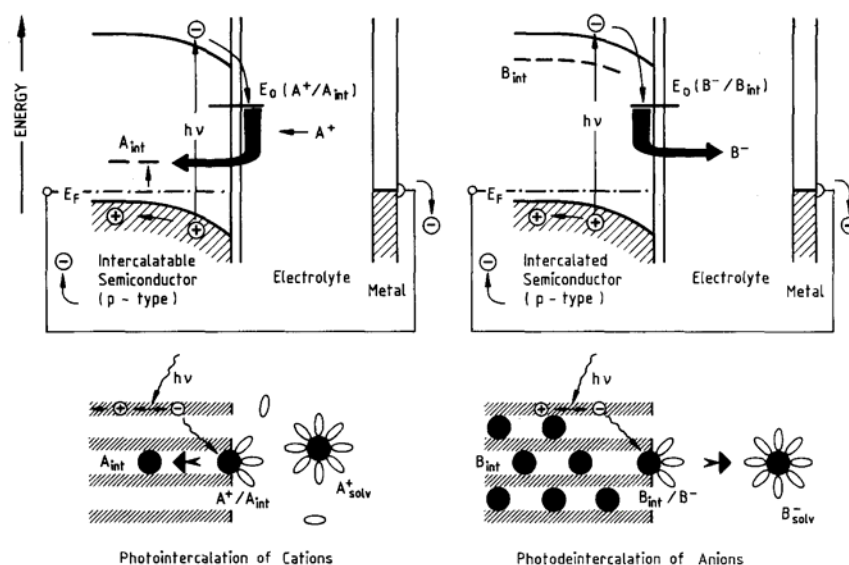
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη φωτοκάθοδο είναι η εξής



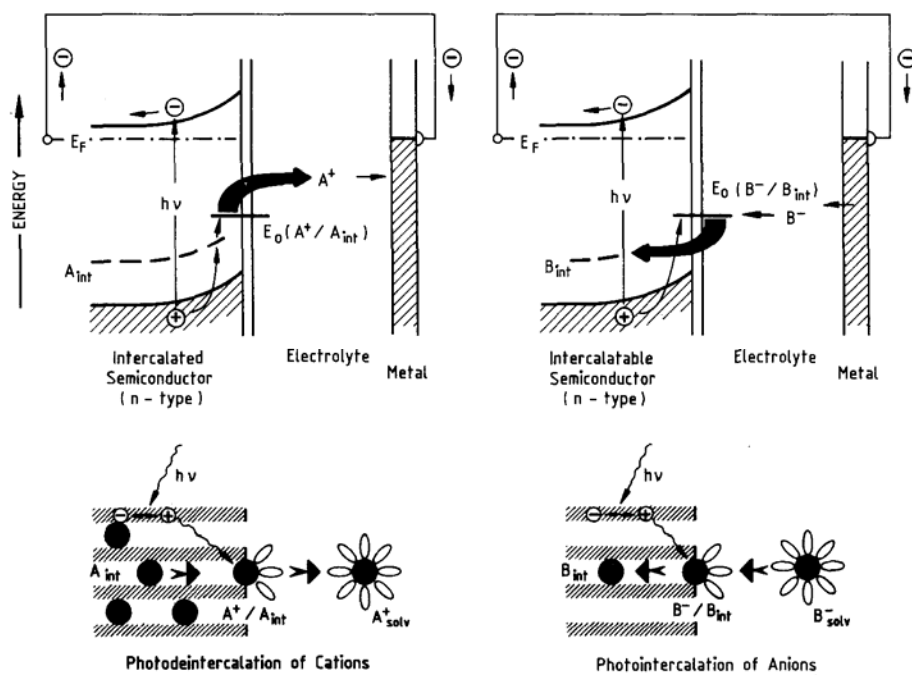
και χαρακτηρίζεται ως *φωτοεγκλωβισμός*. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η συσσώρευση χημικής ενέργειας, η ποσότητα της οποίας εξαρτάται από τη φύση και τη ποσότητα του εισερχομένου υλικού. Η διακοπή του φωτισμού ενεργοποιεί ακριβώς το αντίστροφο φαινόμενο, δηλαδή αυτό της απεγκλωβισμού, το οποίο συνδέεται με την παροχή της συσσωρευμένης χημικής ενέργειας στο κρύσταλλο υπό τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στην περίπτωση των p-τύπου ημιαγωγών η φόρτιση γίνεται παρουσία φωτός και η εκφόρτιση απουσία αυτού (φωτοεγκλωβισμός/απεγκλωβισμός), ενώ στη περίπτωση των n-τύπου ημιαγωγών τα φαινόμενα είναι ακριβώς αντίστροφα. Δηλαδή η φόρτιση γίνεται απουσία φωτός (εγκλωβισμός), ενώ η εκφόρτιση παρουσία αυτού (εγκλωβισμός/φωτοαπεγκλωβισμός).

Οι διεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να συμβάλλουν με ένα διαφορετικό τρόπο στην αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Με τη βοήθεια αυτών των φαινομένων είναι δυνατή η αποθήκευση της ηλιακής υπό τη μορφή χημικής ενέργειας στον κρύσταλλο. Σ' αυτή την κατεύθυνση ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αγώγιμα πολυμερή (conducting polymers), τα οποία έχουν την ικανότητα να εγκλωβίζουν και να απεγκλωβίζουν διάφορα μόρια.



Σχήμα 6.24: Φωτοεγκλωβισμός κατιόντων και φωτοαπεγκλωβισμός ανιόντων στην περίπτωση ενός p-τύπου ημιαγωγού.



Σχήμα 6.25: Φωτοαπεγκλωβισμός κατιόντων και φωτοεγκλωβισμός ανιόντων στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού.

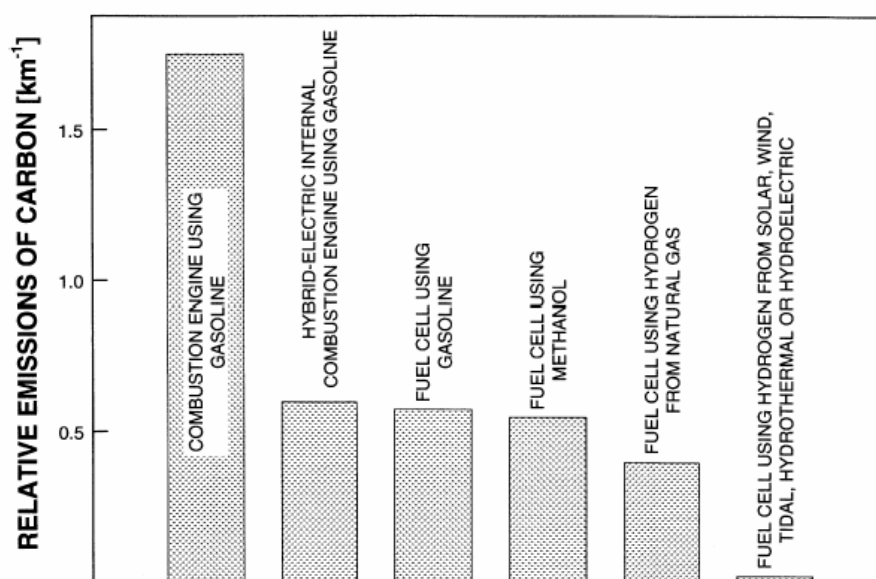
Κεφάλαιο

7

**ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΦΩΤΕΙΝΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΗ
ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

7. Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία

Η συνεχώς αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος από τη χρήση των συμβατικών καυσίμων, σε συνδυασμό με την ανησυχία για την εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου, καθιστούν αναγκαία την εντατικοποίηση της προσπάθειας της επιστημονικής κοινότητας για εξεύρεση εναλλακτικών ενεργειακών πηγών. Η χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου για τα μέσα μεταφοράς και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω κυψελίδων καυσίμου, αποτελεί μια ελκυστική επιλογή για βιώσιμη ανάπτυξη. Το υδρογόνο παράγεται στις μέρες μας από μη ανανεώσιμες πηγές. Οι κυριότερες διεργασίες παραγωγής του είναι η αναμόρφωση φυσικού αερίου και νάφθας και η μερική οξειδωση βαριών κλασμάτων του πετρελαίου. Αυτές όμως οι συμβατικές διεργασίες συνοδεύονται από υψηλές εκπομπές CO₂, το οποίο ως γνωστό είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στο σχήμα 7.1 δίνονται συγκριτικά τα μέγεθρα που αντιστοιχούν στην εκπομπή του άνθρακα (ως CO₂) από οχήματα τα οποία χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα ή άλλες πηγές ενέργειας (H₂, μεθανόλη). Παρατηρούμε ότι η παραγωγή υδρογόνου ως καυσίμου με τη βοήθεια των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι συγκριτικά η πλέον φιλική προς το περιβάλλον. Η ένταξη των ήπιων μορφών ενέργειας στην διεργασία παραγωγής υδρογόνου ή άλλων εναλλακτικών καυσίμων αποτελεί ουσιαστικής σημασίας επιλογή, η οποία όμως σχετίζεται περισσότερο με πολιτικές επιλογές παρά με την αποτελεσματικότητά τους.



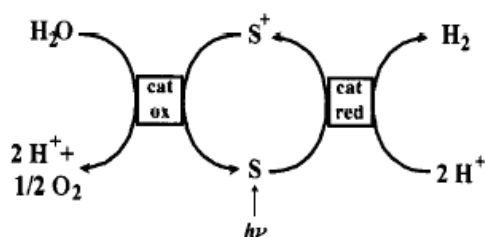
Σχήμα 7.1: Εκπομπή άνθρακα ως CO₂ από οχήματα κινούμενα με διαφορετικών ειδών καύσιμα παραγόμενα με διαφορετικές μεθόδους.

Τα συστήματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου αξιοποιώντας τη φωτεινή ενέργεια και συγκεκριμένα την ηλιακή κατηγοροποιούνται ως ακολούθως

- *Φωτοχημικά συστήματα*
Η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από μεμονωμένα μόρια στο διάλυμα.
- *Φωτοηλεκτροχημικά συστήματα*
Η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από ημιαγωγικά υλικά τα οποία αποτελούν τα ηλεκτρόδια σε μία φωτοηλεκτροχημική κυψέλη ή από σκόρες ευρισκόμενες σε διάλυμα όπου λειτουργούν ως μικροφωτοηλεκτροχημικές κυψέλες.
- *Φωτοβιολογικά συστήματα*
Η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από τους χλωροπλάστες ή τα φύκη, τα οποία βρίσκονται σε κατάλληλο συνδυασμό με ένζυμα που παράγουν υδρογόνο.
- *Υβριδικά συστήματα*
Αποτελούνται από συνδυασμό των προαναφερθέντων.
- *Θερμοχημικά συστήματα*
Θερμική διάσπαση του νερού, όπου η θερμική ενέργεια προέρχεται από τον ήλιο.

Το μεγαλύτερο βάρος της ερευνητικής δραστηριότητας μέχρι τώρα έχει δοθεί στην προσπάθεια της φωτοχημικής της διάσπασης του H_2O , λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που συγκεντρώνει το υδρογόνο ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας.

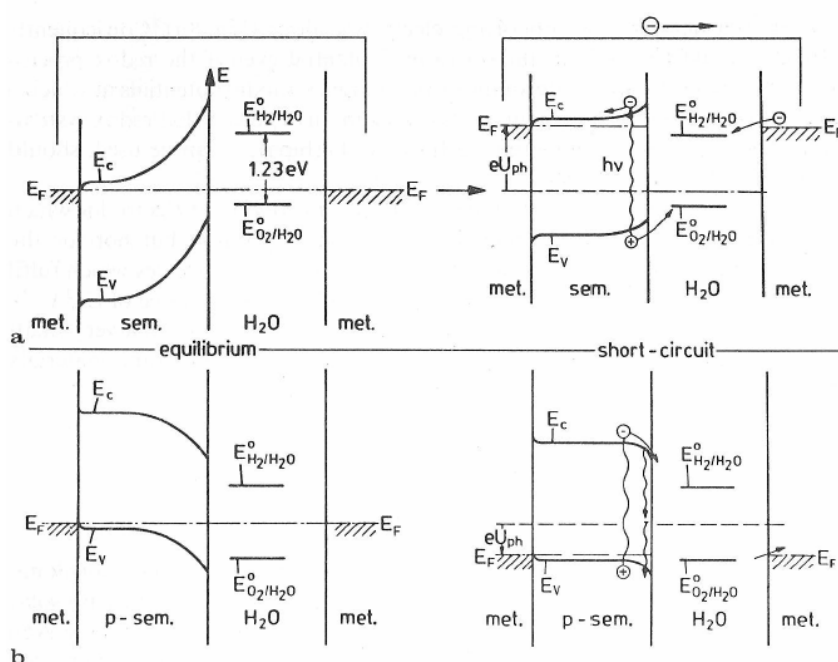
Λόγω όμως του γεγονότος ότι το νερό απορροφά στην περιοχή του υπεριώθρου, όπου η ενέργεια των φωτονίων είναι πολύ μικρή για να επιτευχθεί η φωτοδιάσπαση του, απαραίτητο συστατικό κάθε φωτοχημικής διεργασίας είναι η ύπαρξη κάπου ευαισθητοποιητή. Ο ευαισθητοποιητής αυτός μπορεί να είναι ένα μόριο ή ένας ημιαγωγός, που έχει την ικανότητα να απορροφά την κατάλληλη ακτινοβολία και να αποτελεί το σημείο εκκίνησης των κατάλληλων φωτοχημικών αντιδράσεων. Ένας απλοποιημένος τρόπος επίτευξης της φωτοδιάσπασης του νερού δίδεται στο σχήμα 7.2.



Σχήμα 7.2: Φωτοδιάσπαση του νερού παρουσία του φωτοευαισθητοποιητή S.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αναλόγως του σχεδιασμού της διεργασίας και για φωτοηλεκτροσυνθετικούς σκοπούς.

Η φωτοηλεκτρόλυση του H_2O , ακολουθεί τους ίδιους κανόνες με αυτούς της μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, με μόνη τη διαφορά, ότι στο διάλυμα δεν υπάρχει άλλο οξειδοαναγωγικό σύστημα εκτός των H_2O/H_2 και H_2O/O_2 . Στα στοιχεία αυτά η ενέργεια της φωτεινής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης ($\Delta G > 0$), με ταυτόχρονη αποθήκευση της ως χημική ενέργεια.



Σχήμα 7.3:: Ενεργειακό διάγραμμα της φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού παρουσία ενός n-τύπου και ενός p-τύπου ημιαγωγού.

Στο Σχήμα 7.3 δίνεται το ενεργειακό σχήμα της φωτοηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού για έναν n-τύπου και έναν p-τύπου ημιαγωγό. Απουσία φωτισμού και σε κατάσταση ισορροπίας η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων είναι ίδια σε όλες τις φάσεις και βρίσκεται μεταξύ των οξειδοαναγωγικών δυναμικών $E_0(H_2O/H_2)$ και $E_0(H_2O/O_2)$, η διαφορά των οποίων είναι 1.23 eV.

Ο φωτισμός της επαφής n-ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης, όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, δημιουργεί τα ζεύγη e^-/h^+ , τα οποία λόγω του υπάρχοντος πεδίου στη διαφανική περιοχή χωρίζονται. Εξ αυτών τα μεν ηλεκτρόνια οδεύουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο (π.χ. Pt, C) όπου αντιδρούν με τα H^+ και παράγουν αέριο H_2 , οι δε οπές οδεύουν στην διαφανική

περιοχή ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης, όπου αντιδρούν άμεσα με το H_2O και παράγουν O_2 . Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 και οδηγούν στη διάσπαση του νερού είναι πολύ γνωστές και δίδονται στις εξ. 7.1-7.4.



Ανοδική δράση



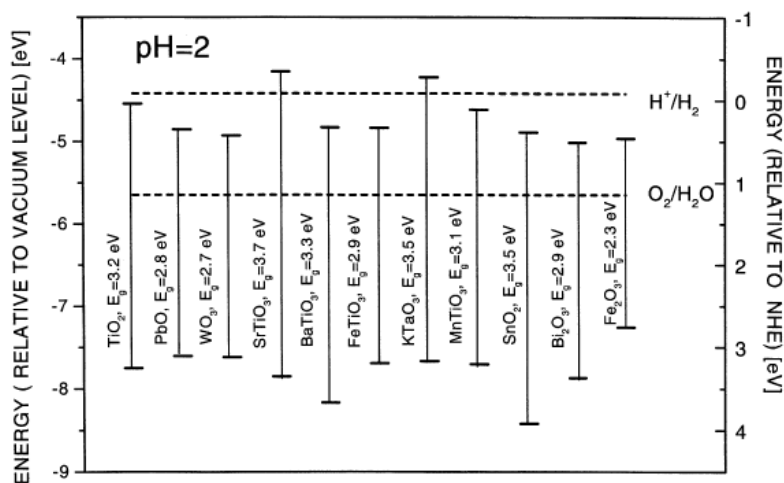
Καθοδική δράση σε Pt



Συνολική δράση

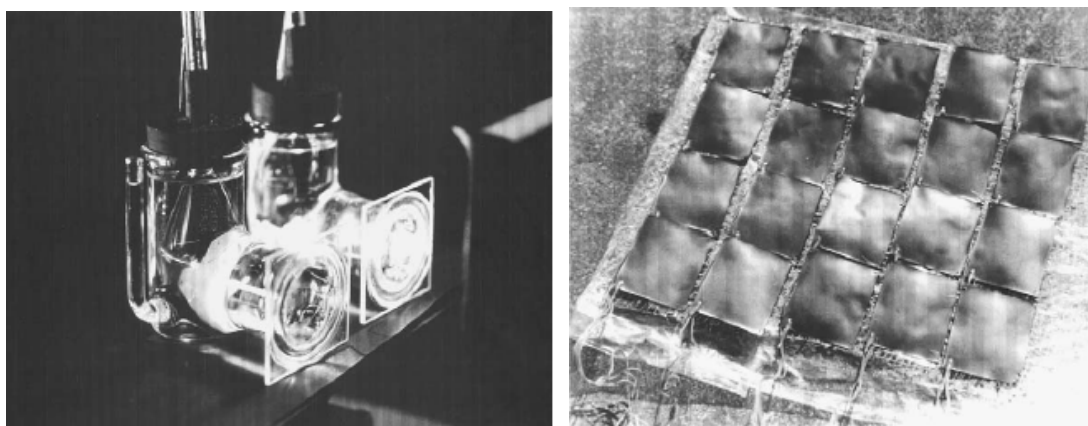


Η διάσπαση του νερού φωτοηλεκτροχημικά μπορεί να λάβει χώρα μόνον όταν το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού είναι μεγαλύτερο από 1.23 eV, η δε θέση της ζώνης αγωγιμότητας είναι αρνητικότερη αυτής του $E_o(H_2O/H_2)$ και η θέση της ζώνης σθένους θετικότερη αυτής του $E_o(H_2O/H_2)$. Λόγω όμως του γεγονότος ότι η διάσπαση του νερού συνοδεύεται με σορεία παράπλευρων αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν σε υψηλές υπερτάσεις, ημιαγωγοί ικανοί για την διάσπαση του νερού είναι αυτοί που έχουν πολύ μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα. Στο Σχήμα 7.4 δίδεται το ενεργειακό χάσμα και οι θέσεις των ΖΣ και ΖΑ διαφόρων οξειδίων σε σχέση με το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ημιστοιχείων H^+/H_2 , O_2/H_2O .

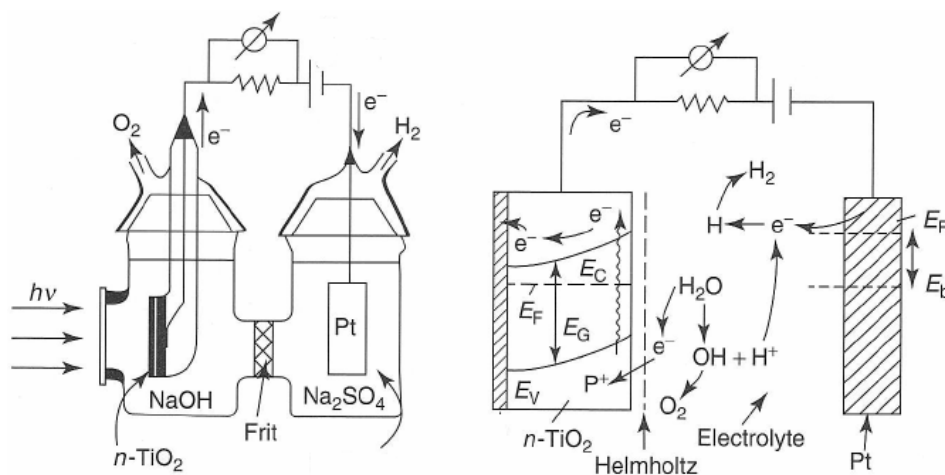


Σχήμα 7.4: Ημιαγώγιμα οξειδία κατάλληλα για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού.

Η φωτοηλεκτρόλυση του νερού επιτεύχθηκε για πρώτη φορά το 1972 από τους Honda και Fujishima, οι οποίοι χρησιμοποίησαν άνοδο από TiO_2 (οξειδωμένο τιτάνιο) και κατάφεραν να διασπάσουν το νερό χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης. Η ανακοίνωση τους αυτή ήταν το έναυσμα για μια εκρηκτική αύξηση της ερευνητικής δραστηριότητας στο πεδίο της φωτοηλεκτροχημείας των ημιαγωγών και η οποία κράτησε μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1980. Στο σχήμα 7.5 δίδεται η φωτοηλεκτροχημική κυψέλη και το ανοδιομένο τιτάνιο που χρησιμοποιήθηκε για την προαναφερθήσα ανακοίνωση.



Σχήμα 7.5: Φωτοηλεκτροχημική κυψέλη και άνοδος τιτανίου των Honda Fujishima

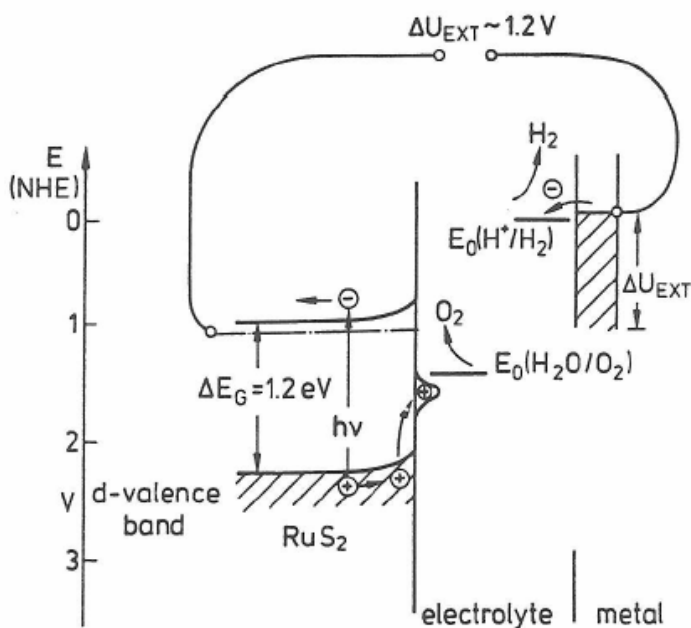


Σχήμα 7.6: Αρχή λειτουργίας της φωτοηλεκτρόλυσης του νερού σε ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια.

Το κυριότερο πρόβλημα στα φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία είναι η έντονη φωτοδιάβρωση του ημιαγωγού, λόγω της απουσίας οξειδοαναγωγικού συστήματος. Γι' αυτόν τον λόγο τα μόνα ημιαγώγιμα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι τα οξειδία (μικρή φωτοδιάβρωση) και συγκεκριμένα το TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , κ.τ.λ., τα

οποία όμως λόγω του μεγάλου ενεργειακού τους χάσματος απορροφούν στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A). Η παραγωγή H_2 σ' αυτές τις περιπτώσεις προϋποθέτει την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης.

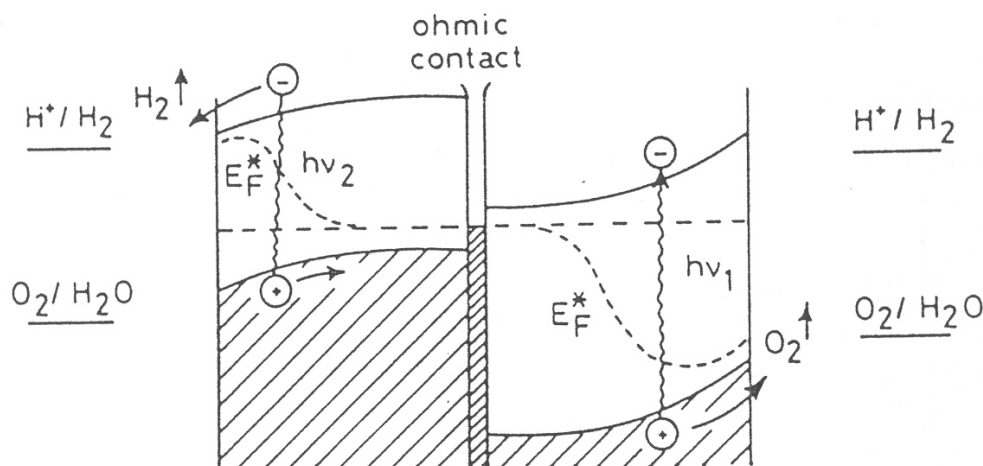
Ένα ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο υλικό είναι το n-RuS₂ ($E_g=1.2$ eV), όπου κατά τον Tributsch, η φωτοδιάβρωση είναι αισθητά χαμηλότερη και στο οποίο δεν χρειάζεται η εφαρμογή εξωτερικής τάσης.



Σχήμα 7.7: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου n-RuS₂/Pt για τη φωτοδιάσπαση του νερού.

Στην πραγματικότητα τα υλικά που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη φωτοηλεκτρόλυση του νερού είναι οι p-τύπου ημιαγωγοί. Ο τρόπος λειτουργίας τους είναι ίδιος με αυτόν που αναφέρθηκε για τους n-τύπου ημιαγωγούς. Το πλεονέκτημα των p-ημιαγωγών βρίσκεται στο γεγονός ότι οι φωτοεξαρτώμενες αντιδράσεις είναι καθοδικές με αποτέλεσμα να μην λαμβάνει χώρα φωτοδιάβρωση του ηλεκτροδίου, όπως στις αντίστοιχες ανοδικές. Δυστυχώς όμως είναι πολύ λίγοι οι p-τύπου ημιαγωγοί οι οποίοι πληρούν τις ενεργειακές προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, για την φωτοδιάσπαση του νερού. Ένα σημαντικό επιπλέον μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι οι υψηλές υπερτάσεις που είναι αναγκαίες για την εμφάνιση του φωτορεύματος. Μερική επίλυση του προβλήματος μπορεί να επιτευχθεί με την απόθεση στην επιφάνειά τους ευγενών μετάλλων, όπως π.χ. το ρόδιο. Η μέγιστη απόδοση μέχρι στιγμής έχει επιτευχθεί με το p-InP ($E_g=1.3$ eV).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η ταυτόχρονη χρήση n- και p-τύπου ηλεκτροδίων ως ανόδου και καθόδου αντίστοιχα, ανάλογες κυψέλες με την ετεροεπαφές p-n. Σ' αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένας n-ημιαγωγός ως άνοδος (μικρή φωτοδιάβρωση) και ένας p-ημιαγωγός ως κάθοδος. Στο σχήμα 7.8 δίδεται το ενεργειακό σχήμα μιάς n-p- φωτοηλεκτροχημικής κυψέλης.

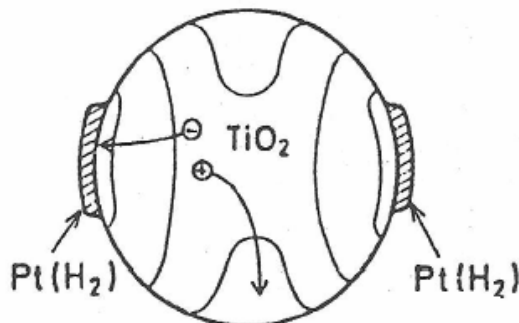


Σχήμα 7.8: p-n επαφή υπό μορφή φωτοδιόδου για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού.

Μια άλλη πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρόταση για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί η αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού φορτίου. Τα απόβλητα αυτά μπορεί κανείς, όπως θα δούμε και στο επόμενο κεφάλαιο 8, να τα επεξεργαστεί με τη βοήθεια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση αποτελεί την τρίτη περίπτωση εφαρμογής του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου και περισσότερο βρίσκει εφαρμογή στην αντιμετώπιση προβλημάτων ρύπανσης στον αέρα και στο νερό. Ο καταλύτης, ο οποίος ως επί το πλείστον είναι το TiO_2 στην μορφή ανατάση, χρησιμοποιείται υπό μορφή σκόνης, γεγονός το οποίο πλεονεκτεί απέναντι των στερεών ηλεκτροδίων, λόγω της μεγαλύτερης του επιφάνειας. Όπως αναφέρεται στο επόμενο κεφάλαιο, ο φωτισμός αιωρήματος TiO_2 με το υγρό απόβλητο παρουσία οξυγόνου δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου, ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σωματίδια, τα οποία μπορούν να οξειδώσουν πλήρως τους οργανικούς ρύπους. Η ίδια διεργασία *απουσία οξυγόνου* μετατρέπει, μέσω της διάσπασης του νερού, τους οργανικούς ρύπους σε CO_2 και H_2 .

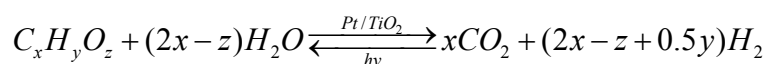
Η απόθεση στην επιφάνειά του καταλύτη κάποιου ευγενούς μετάλλου (π.χ. Pt) αυξάνει σημαντικά την απόδοση παραγωγής υδρογόνου, λόγω του ότι αφενός

διευκολύνει την μεταφορά των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στην αναγόμενη ουσία, αφετέρου διότι δρα ως καταλύτης.

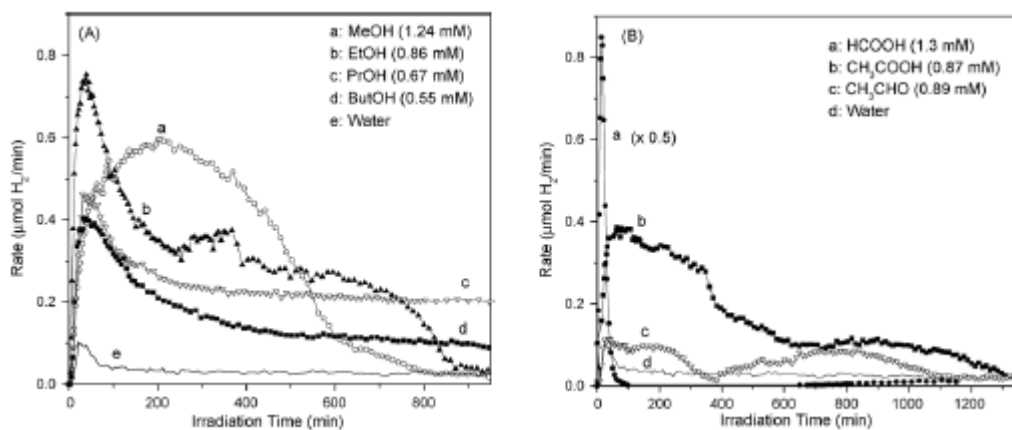


Σχήμα 7.9: Κόκκος TiO_2 με νησίδες Pt.

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί ως αναμόρφωση (reforming) των οργανικών ενώσεων σε θερμοκρασία δωματίου.



Στο Σχήμα 7.10 δίδονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου από διάφορες οργανικές ενώσεις.



Σχήμα 7.10: Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από διάφορες οργανικές ενώσεις παρουσία TiO_2/Pt .

Εκτός από τη φωτοδιάσπαση του ύδατος, ενδιαφέρουσες είναι επίσης και οι προσπάθειες δέσμησης του N_2 της ατμόσφαιρας και της μετατροπής του σε NH_3 , καθώς και η αντίστοιχη δέσμηση του CO_2 και η αναγωγή του σε καύσιμο.

Κεφάλαιο

8

**ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟ-
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ
ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΡΥΠΩΝ**

8.1 Εισαγωγή

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) τα τελευταία 50 χρόνια, ως αποτέλεσμα της έντονης βιομηχανικής/αγροτικής δραστηριότητας, καθώς και της αλόγιστης καθημερινής χρήσης, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σώφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως τη δημιουργία νέων.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και του αέρα, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασενεργές ουσίες, χρωστικές κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.).

Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του (Cl_2 , ClO^-) ως απολυμαντικά και οξειδωτικά είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα), αφετέρου, διότι σε πολλές περιπτώσεις αδυνατούν να αδρανοποιήσουν τους οργανικούς ρύπους, λόγω της χαμηλής σχετικά οξειδωτικής τους δράσης. Επιπλέον η απελευθέρωση των χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων, με γνωστά σε όλους αποτελέσματα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων **"Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP, Advanced Oxidation Technologies, AOT)" (ΠΟΜΑ)**. Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-B$, O_3/H_2O_2), $H_2O_2/UV-B$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. (βλέπε Πίνακα 8.1). Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε, στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Πίνακας 8.1: Διαχωρισμός των ΠΟΜΑ σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές.

Φωτοχημικές	Μη-Φωτοχημικές
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H_2O_2
$O_3/UV-C$	Υγρή οξείδωση
$H_2O_2/UV-C$	Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)
Photo-Fenton (Fenton+UV-A,B)	Ηλεκτροχημική Οξείδωση
(solar detoxification)	Ραδιόλυση
$TiO_2/UV-A$(solar detoxification)	Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες

Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου ($OH\cdot$), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (βλέπε Πιν. 8.2). Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη

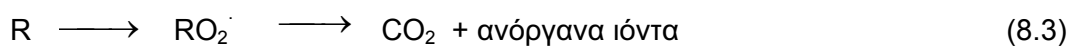
μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα ιόντα (Αντιδράσεις 8.1-8.3).

Πίνακας 8.2: Δυναμικό αναγωγής διαφόρων οξειδωτικών μέσων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (σε Volt ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΚΗΥ).

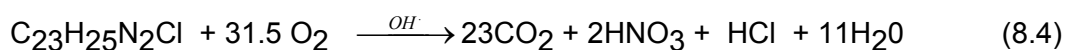
F ₂	3.03	MnO ₄	1.68
<u>OH</u>	<u>2.80</u>	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl ₂	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br ₂	1.09

Πίνακας 8.3: Σύγκριση των σταθερών ταχύτητας (κ', mol⁻¹ L s⁻¹) της οξειδωσης διαφόρων χημικών ενώσεων με OH[·] και O₃.

Ενώσεις	OH [·]	O ₃
C _x H _y Cl _z	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻¹ -10 ³
Φαινόλες	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Αρωμ. Υδρογονάνθρακες	10 ⁹ -10 ¹⁰	1-10 ²
Κετόνες	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Αλκοόλες	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻² -1
Αλκάνια	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻²



π.χ. πλήρης οξειδωση (υγρή καύση) της χρωστικής Malachite Green μέσω OH[·]



Στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων ανεξαρτήτως μηχανισμού η πορεία πλήρους οξειδωσης σχηματικά ακολουθεί την παρακάτω πορεία.



Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός αδρανοποίησης των διαφόρων ρύπων με τη χρήση των οξειδωτικών μεθόδων, είναι μία πολύπλοκη διεργασία πολλών σταδίων η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, την ύπαρξη άλλων ανόργανων και οργανικών συστατικών, τη συγκέντρωση των ρύπων, κτλ. Η πλήρης χημική καύση (οξειδωση) των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξειδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Οι περισσότερες από τις μεθόδους που περιλαμβάνει ο όρος ΠΟΜΑ συναντώνται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας, έδαφος) παρουσία του οξυγόνου και του φωτός και οι οποίες συντελούν στην διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σ' αυτή. Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η επιτυχής μεταφορά των προαναφερθέντων φυσικών διεργασιών σε τεχνικό επίπεδο, ώστε να αποτελέσουν εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της ρύπανσης.

Για την ευκολότερη κατανόηση των διεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία των OH[·], οι οποίες αποτελούν το επιθυμητό προϊόν, οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωρισθούν σχηματικά σε δύο κατηγορίες, τις φωτοχημικές και τις μη φωτοχημικές, χωρίς αυτό να αποτελεί απόλυτο κριτήριο. Στις φωτοχημικές κατατάσσονται εκείνες οι μέθοδοι, όπου η παρέμβαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου. Για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων προς δημιουργία των δραστικών συστατικών χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον το υπεριώδες και το ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Ξεχωριστή θέση κατέχουν η *ετερογενής και ομογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση*, διότι σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι δυνατή η ενεργοποίηση των αντιδράσεων δημιουργίας OH[·] με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει την ουσιαστική συμβολή των ήπιων μορφών ενέργειας (ηλιακή ενέργεια) στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

Η **ετερογενής φωτοκατάλυση** αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ημιαγωγικών κόνεων (TiO₂, ZnO, WO₃, CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Οι διεργασίες αυτές μπορούν να επιφέρουν την πλήρη αδρανοποίηση (οξειδωση) διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων

μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγίμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποικοδόμηση. Στα σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να περιληφθούν:

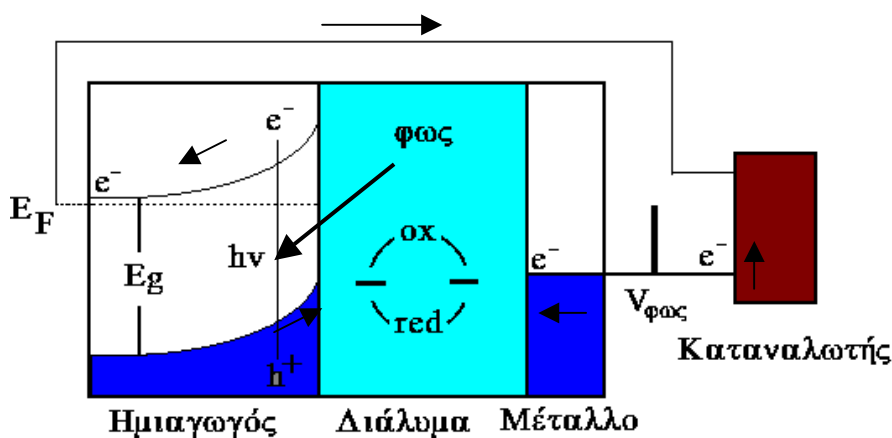
- Η πλήρης φωτοκαταλυτική οξειδωση (καύση, ανοργανοποίηση) των οργανικών μορίων,
- το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων,
- η δυνατότητα χρησιμοποίησης ως φωτοευαίσθητων καταλυτών, ημιαγωγίμων υλικών που είναι χημικά και βιολογικά αδρανή (π.χ. TiO_2),
- το σχετικά χαμηλό κόστος των υλικών αυτών,
- το ότι είναι δυνατή η ανάκτηση και συνεπώς η επαναχρησιμοποίησή τους, γεγονός που συνεπάγεται αφ' ενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφ' ετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους,
- τη δυνατότητα εκμετάλλευσης του **ηλιακού φωτός** (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε χώρες με υψηλό ποσοστό ηλιοφάνειας.
- την απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

8.2 Μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

Η φωτοκαταλυτική οξειδωση βασίζεται στο *φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο*, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, το οποίο περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό

αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (βλέπε Κεφ. 3, Σχήμα 3.3).

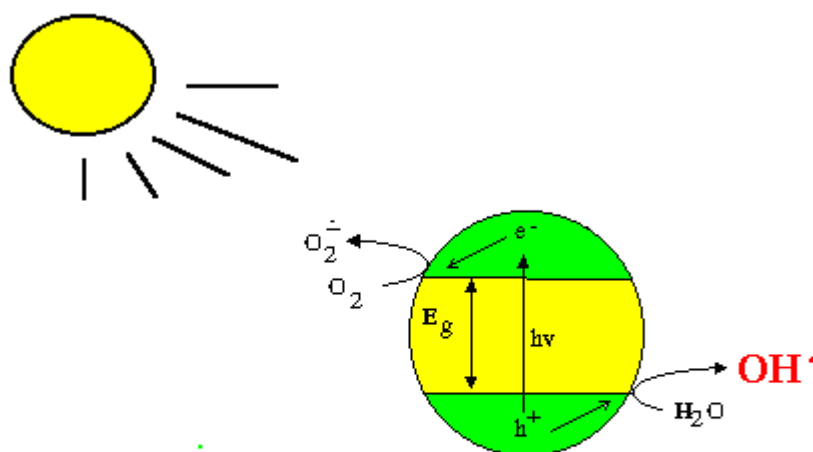
Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, αν θεωρήσουμε ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο του οποίου η άνοδος και η κάθοδος αποτελούνται από έναν ημιαγωγό n-τύπου και από ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα και το οποίο περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα Redox (βλέπε Σχ. 8.1), τότε ο φωτισμός της ανόδου δημιουργεί στον ημιαγωγό ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων. Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής διαχωρίζονται και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου και συμμετέχουν σε αναγωγικές δράσεις στην πλευρά της καθόδου, ενώ οι οπές ρέουν προς την διεπιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον αναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στην αδρανοποίηση/καταστροφή των οργανικών ρύπων που είναι διαλυμένοι στο νερό.



Σχήμα 8.1: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

Αντίστοιχα, στην περίπτωση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών, αν θεωρήσουμε ότι προσθέτουμε σε διάλυμα που περιέχει κάποιον οργανικό ρύπο, ποσότητα ημιαγώγιμης σκόνης (π.χ. TiO_2) τότε υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως λειτουργεί, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη (Σχήμα 8.2). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου, όπως

και προηγουμένως, ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση εντός του κόκκου και σε συγκεκριμένο χρόνο υπάρχουν εντός του κόκκου περιοχές θετικά και αρνητικά φορτισμένες, οι οποίες μπορούν σε πρώτη προσέγγιση να προσομοιωθούν με την άνοδο και κάθοδο ενός μικροφωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (Σχήμα 8.2).



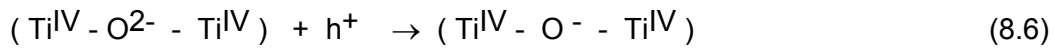
Σχήμα 8.2: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο. Υπό την επίδραση του φωτός δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πρωταρχική φωτοχημική δράση που προκαλεί η απορρόφηση ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη αυτής που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού κατά τον φωτισμό των αιωρημάτων ημιαγωγικών κόνων είναι η δημιουργία των ζευγών e^-/h^+ . Το ήδη υπάρχον ηλεκτρικό πεδίο στη διαφασική περιοχή ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη διαχωρίζει τους φωτοδημιουργούμενους αυτούς φορείς φορτίου και τους οδηγεί, προς την επιφάνεια του κόκκου.

Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ισχύει :



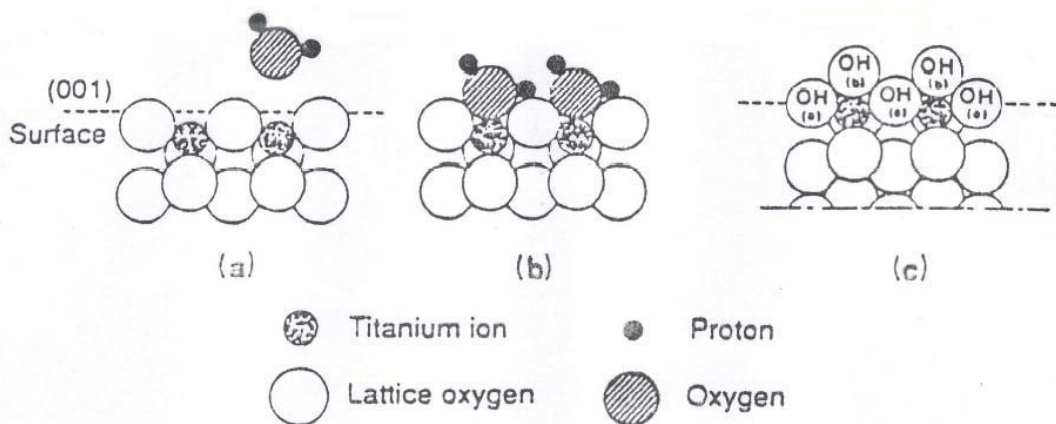
Κατά τη μετακίνησή τους οι οπές παγιδεύονται από τις εσωτερικές ενεργειακές παγίδες κάτω από την επιφάνεια του TiO_2 , ενώ τα ηλεκτρόνια από επιφανειακές παγίδες.



Η μεταφορά των ζευγών οπών/ηλεκτρονίων μπορεί να καταλήξει και σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στη διαφασική περιοχή που δημιουργείται μεταξύ του κόκκου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, κατά τις οποίες οι μεν οπές οξειδώνουν τους προσροφημένους δότες ηλεκτρονίων, τα δε ηλεκτρόνια ανάγουν τους προσροφημένους δέκτες ηλεκτρονίων.



Τις παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να δώσουν και προσροφημένα μόρια διαλύτη. Στην περίπτωση των υδατικών αιωρημάτων ημιαγώγιμων οξειδίων, στην επιφάνεια του οξειδίου προσροφώνται, εκτός των άλλων ιόντων, κατά κύριο λόγο, μόρια νερού, πρωτόνια και ιόντα υδροξυλίου (Σχ. 8.3). Η αναλογία με την οποία αυτά τα χημικά είδη προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Το pH στο οποίο η συγκέντρωση των προσροφημένων OH^- ισούται με τη συγκέντρωση των προσροφημένων H^+ είναι το *σημείο μηδενικού φορτίου* (ισοηλεκτρικό σημείο, pzc) του οξειδίου. Το pzc για το TiO_2 κυμαίνεται από pH=3 έως pH=6, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του.



Σχήμα 8.3: Σχηματική αναπαράσταση της υδροξυλίωσης του TiO_2

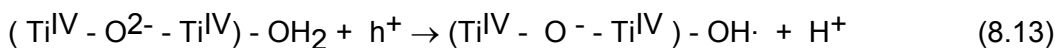
Το τελικό αποτέλεσμα της προσρόφησης του νερού στην επιφάνεια του οξειδίου είναι να έχουμε, ανάλογα με το pH, ένυδρη ή υδροξυλιωμένη επιφάνεια. Τα προσροφημένα H_2O και OH^- συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων και συνεπώς αντιδρούν με τις οπές, δημιουργώντας *ρίζες υδροξυλίου* οι οποίες δεσμεύονται στην επιφάνεια του οξειδίου.



Σε υδατικό λοιπόν περιβάλλον η παγίδευση της οπής δίνει, με διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίων, δεσμευμένες ρίζες υδροξυλίου:



ή



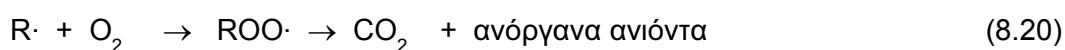
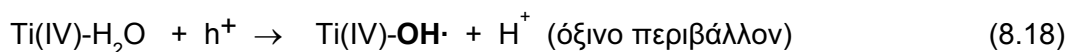
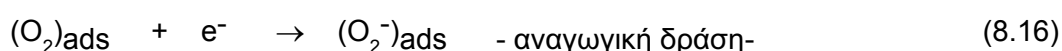
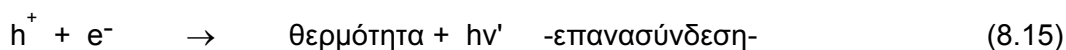
Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν το *πρώτο και κυριότερο στάδιο* του συνολικού μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, επειδή τα H_2O και OH^- βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του οξειδίου. Οι αντιδράσεις αυτές δίνουν τον κύριο μηχανισμό σχηματισμού ριζών $OH\cdot$, οι οποίες αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, με δυναμικό αναγωγής 2.8 V, στο οποίο οφείλεται η οξειδωση των οργανικών ρύπων που βρίσκονται προσροφημένοι στην επιφάνεια του οξειδίου.

Ένας άλλος προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής ριζών υδροξυλίου προβλέπει τον αρχικό σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου από ιόντα υπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$). Τα ιόντα υπεροξειδίου είναι το προϊόν της αντίδρασης των ηλεκτρονίων με το προσροφημένο οξυγόνο. Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί γιατί είναι απαραίτητη η παρουσία μοριακού οξυγόνου για την πραγματοποίηση οποιασδήποτε οξειδωτικής αποικοδόμησης. Επιπλέον, το προσροφημένο οξυγόνο, δεσμεύοντας τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια, εμποδίζει την επανασύνδεσή τους με τις οπές, κλείνοντας έτσι τον οξειδοαναγωγικό κύκλο.

Ανεξάρτητα από την πορεία σχηματισμού τους, οι ρίζες $OH\cdot$ προσβάλλουν τα οργανικά μόρια που είναι προσροφημένα ή βρίσκονται σε μικρή απόσταση από τον καταλύτη. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις

μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεΐδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO₂ και διάφορα ανόργανα ιόντα (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄⁻², κ.ά.).

Οι φωτοκαταλυτικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση του TiO₂, καταλύτη που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικές εφαρμογές δίνονται συνοπτικά στις εξισώσεις 8.14-8.20.



8.3 Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοοξείδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ημιαγωγίμων στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο των Langmuir- Hinshelwood που ισχύει για τις αντιδράσεις στερεού-αερίου, αν αυτό τροποποιηθεί κατάλληλα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα, r , μιας μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια του στερεού είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική αυτή ένωση (θ).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta = \frac{k_r K C_o}{1 + K C_o} \quad (8.21)$$

- όπου K_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.
- θ : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το αντιδραστήριο).
- K : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του αντιδραστήριου.

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας.

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη C_s , είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας C_0 και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει πρακτικά σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του καταλύτη που καλύπτεται από το διαλύτη είναι κατά προσέγγιση αμετάβλητο για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ουσίας.

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 8.21 προκύπτει

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (8.22)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι άθροισμα εξισώσεων μηδενικής και πρώτης τάξης. Η αντίδραση που περιγράφει εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση C_0 . Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικά μικρότερος του πρώτου και χωρίς σημαντικό σφάλμα, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθούν στην εξίσωση:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K t = k' t \quad (8.23)$$

όπου $k' = K_r \cdot K$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$-\frac{dC}{dt} = k' t \quad (8.24)$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Στην εξίσωση 8.24, k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης και C η εκάστοτε συγκέντρωση της μελετώμενης ουσίας, σε χρόνο t από τη έναρξη της αντίδρασης.

Συνάγεται λοιπόν από τα παραπάνω, ότι η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, ως αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Στην περίπτωση αυτή η k' θα είναι η φαινόμενη

ταχύτητα της αντίδρασης που, όπως προκύπτει από τις προηγούμενες σχέσεις, θα είναι $k' = K_f \cdot K$.

8.4 Ημιαγωγιμα υλικά-Καταλύτες

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγωγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξειδίο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH. Η φωτοδιάβρωση του εκτός του ότι μειώνει την φωτοκαταλυτική του ικανότητα, έχει σαν αποτέλεσμα την είσοδο στο προς επεξεργασία απόβλητο των ιόντων του Zn^{+2} τα οποία αυξάνουν δραστικά την τοξικότητα του.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Ημιαγωγοί όπως το CdS , CdSe , Si , κ. α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{+2} , SeO_3^{-2}). Για το λόγο

αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στην βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 .

Από τις 3 μορφές του TiO_2 δηλαδή του anatase, rutile και του brookite (βλέπε Κεφάλαιο 9) εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .

Παρά ταύτα πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου το ρουτίλιο δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξειδωση των CN^- και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το ρουτίλιο παρά με τον ανατάση.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

- θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2 .
- απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- προσθήκη προσμειξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

8.5 Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία οξειδωτικών ουσιών

Εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη, άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική οξειδωση, είναι η παρουσία στο διάλυμα οξειδωτικών ουσιών, όπως H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KJO_4 , KBrO_3 , κ.τ.λ., η θερμοκρασία και το pH, τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες επιταχύνουν ή επιβραδύνουν την αποικοδόμηση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνεργετική δράση του TiO_2 με τα οξειδωτικά όπως το υπεροξειδιο του υδρογόνου, H_2O_2 και το υπερθειικό ανιόν, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

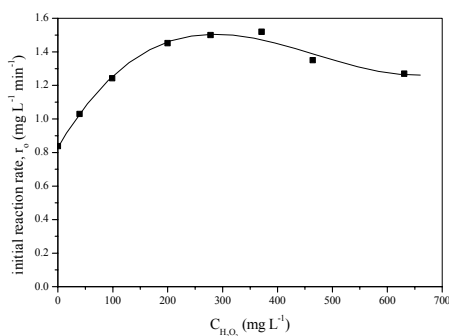
Η ύπαρξη αυτών των ουσιών στο προς επεξεργασία απόβλητο αυξάνει την απόδοση της φωτοαποικοδόμησης, λόγω του ότι διευκολύνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων στον καταλύτη πολύ περισσότερο από το

διαλυμένο οξυγόνο, του οποίου η συγκέντρωση σε υδατικά διαλύματα δεν υπερβαίνει τα $\sim 7 \text{ mg L}^{-1}$, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται και επιπλέον ελεύθερες ρίζες.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση του H_2O_2 και είναι υπεύθυνες για την απόδοση του συστήματος είναι οι ακόλουθες:



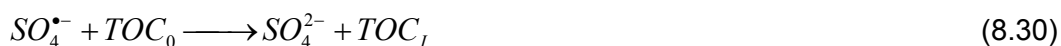
Στην πραγματικότητα όμως υπάρχει μία βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 σε κάθε φωτοκαταλυτική οξείδωση πέραν της οποίας η παρουσία του δρά ανασταλτικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επαμφοτερίζουσα φύση του H_2O_2 το οποίο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να δεσμεύσει και τις οπές δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τους οργανικούς ρύπους.



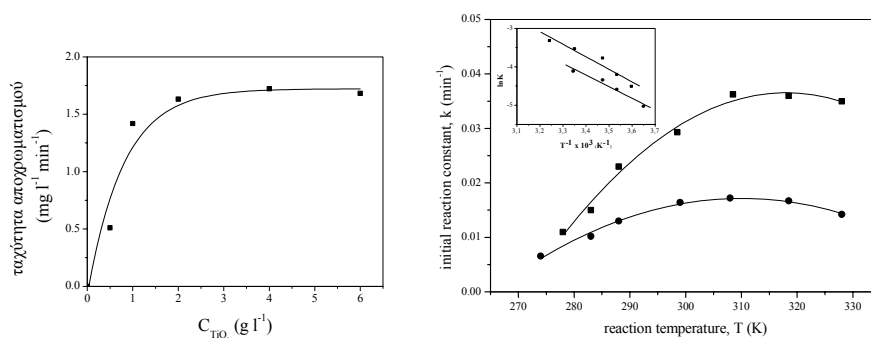
Σχήμα 8.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην ταχύτητα οξείδωσης της χλωραμφενικόλης.

Το $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ μπορεί επίσης να δεσμεύσει τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να δημιουργήσει τις θειϊκές ρίζες, σωματίδια με ιδιαίτερα ισχυρή οξειδωτική ικανότητα (δυναμικό αναγωγής $E_0 = 2.6 \text{ V}$), τα οποία μπορούν και αυτά να συμμετέχουν στη διαδικασία αποικοδόμησης. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και είναι υπεύθυνες για την απόδοση του συστήματος είναι οι ακόλουθες:





Σημαντική επίσης στην πορεία μιάς φωτοκαταλυτικής δράσης είναι η επίδραση του pH, η ποσότητα του καταλύτη, η ένταση της ακτινοβολίας, και μερικώς η αύξηση της θερμοκρασίας (βλέπε Σχ. 8.5, 8.6).



Σχήμα 8.5, 8.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του TiO_2 και της θερμοκρασίας (T) στην ταχύτητα οξείδωσης της χλωραμφενικόλης.

8.6 Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης, όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσής του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό εντατικές είναι οι προσπάθειες διεθνώς για ανάπτυξη αντιδραστήρων, όπου ο καταλύτης χρησιμοποιείται υπό μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα, ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσης του. Η χρησιμοποίηση όμως του καταλύτη υπό μορφή λεπτού υμενίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος, λόγω σημαντικής μείωσης της ενεργούς επιφάνειάς του (m^2g^{-1}), καθώς και λόγω της απενεργοποίησης του μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να το λύσει, είτε με τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , υλικού που κατεξοχήν χρησιμοποιείται, είτε με τη συνδυαστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με κάποια άλλη μέθοδο.

Ένας τρόπος με τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί η αντιστάθμιση του προβλήματος αυτού είναι η διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος, διαμέσου των

λεπτών υμενίων του καταλύτη, τα οποία λειτουργούν ως άνοδοι ενός γαλβανικού στοιχείου. Η εφαρμογή ενός μικρού θετικού δυναμικού στον καταλύτη μέσω κατάλληλης φωτοηλεκτροχημικής διάταξης, έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική αύξηση της απόδοσης του συστήματος.

Η **φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση** ως μέθοδος καταστροφής οργανικών ρύπων είναι πολύ πρόσφατη, παρουσιάζει όμως σημαντικά πλεονεκτήματα. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, με τη φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση επιτυγχάνεται, συγκριτικά με την απλή φωτοκαταλυτική οξειδωση, τουλάχιστον τριπλασιασμός της ταχύτητας καταστροφής διαφόρων οργανικών μορίων, τόσο παρουσία τεχνητού όσο και φυσικού φωτός, ενώ ταυτόχρονα παραλείπεται το στάδιο της διήθησης.

Ο **φωτοηλεκτροκαταλυτικός αντιδραστήρας**, εντός του οποίου λαμβάνει χώρα η οξειδωση των οργανικών ρύπων, λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, όπου ως άνοδος χρησιμοποιείται το επικαλυμμένο με τον καταλύτη υπόστρωμα, ενώ ως κάθοδος κάποιο αδρανές μέταλλο (π.χ. ανοξειδωτος χάλυβας ή γραφίτης). Ο φωτισμός της ανόδου με τεχνητό ή ηλιακό φωτισμό δημιουργεί κατά τρόπο ανάλογο με την απλή φωτοκαταλυτική οξειδωση ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), ο αριθμός των οποίων όμως είναι κατά πολύ μεγαλύτερος, λόγω της εφαρμοζόμενης εξωτερικά διαφοράς δυναμικού μεταξύ της φωτοανόδου και καθόδου.

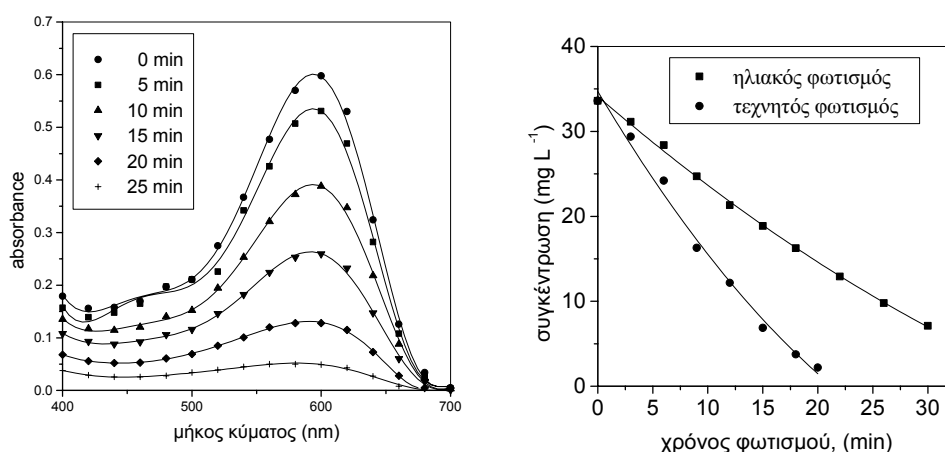
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

8.7 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων οργανικής προελεύσεως

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, κ.α. Έχει διαπιστωθεί δε ότι επέρχεται μερική ή και πλήρης αποικοδόμηση αυτών προς CO_2 και ανόργανα ιόντα (ανάλογα με τον χρόνο της αντίδρασης). Ενδεικτικά στα Σχ. 8.7-8.10 και στον Πίν. 8.4 δίδονται παραδείγματα ενώσεων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, οι οποίες έχουν διασπαστεί πλήρως παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού και ενός ημιαγώγιμου καταλύτη, όπως το TiO_2 .

Πίνακας 8.4: Χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης ορισμένων οργανικών ρύπων μετά από τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

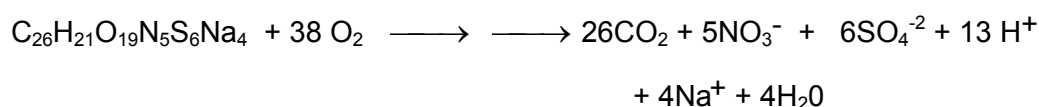
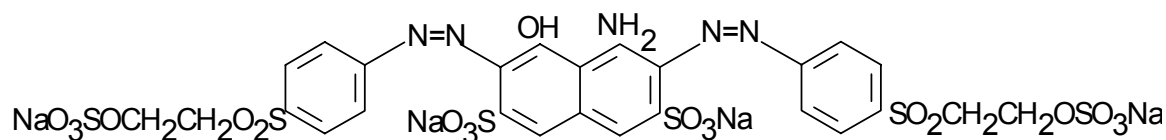
Χημική Ένωση	$t_{1/2}$ (min)	Χημική Ένωση	$t_{1/2}$ (min)
Χλωροφόρμιο	5	PCB	40
Τριχλώροαιθυλενιο	2	Διοξίνες	10 min ⁻¹ h
Φαινόλη	8	Ερυθρό του μεθυλίου	40
Χλώροφαινόλες	8	Κυανούν του μεθυλενίου	26
Reactive Black 5	11	Βενζόλιο	18
Dichlorvos	11	Σαλικυλικό Οξύ	14

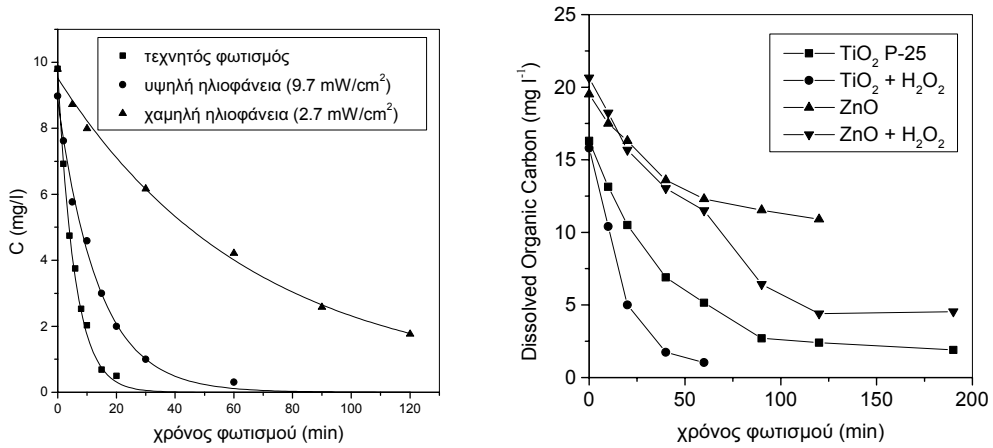


Σχήμα 8.7: Αποχρωματισμός διαλύματος της χρωστικής Reactive Black 5 παρουσία TiO_2 και φωτός.

Σχήμα 8.8: Φωτοδιάσπαση της χρωστικής Reactive Black 5 παρουσία TiO_2 και τεχνητού και ηλιακού φωτισμού.

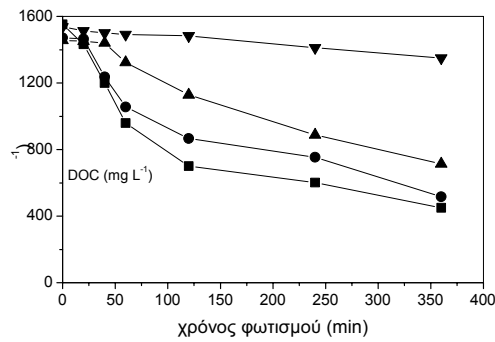
Φωτοκαταλυτική οξείδωση της χρωστικής Reactive Black 5



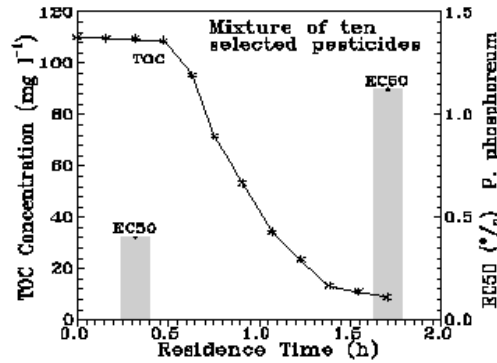


Σχήμα 8.9: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του παρασιτοκτόνου Tricloropyr παρουσία TiO₂ και τεχνητού και ηλιακού φωτισμού.

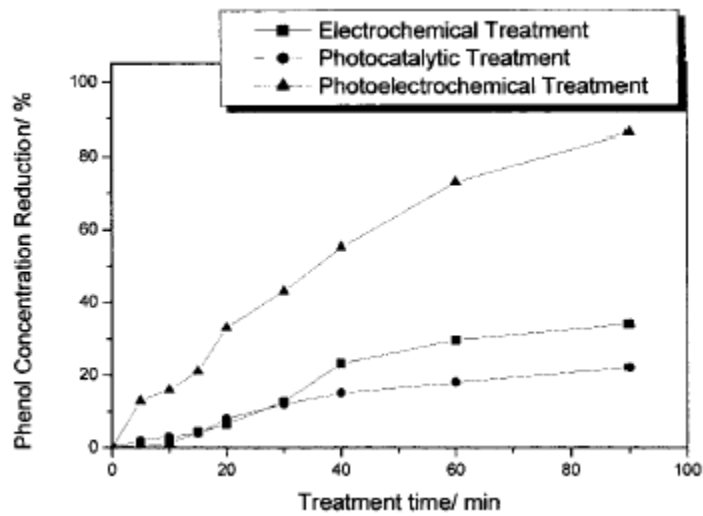
Σχήμα 8.10: Μείωση του οργανικού φορτίου διαλύματος της χρωστικής Eosin Y παρουσία των ημιαγώγιμων οξειδίων TiO₂, ZnO και του H₂O₂.



Σχήμα 8.11: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εργαστηρίων εμφάνισης φωτογραφιών. Μείωση του οργανικού φορτίου παρουσία διαφόρων εμπορικών μορφών TiO₂ και 1 g L⁻¹ H₂O₂.



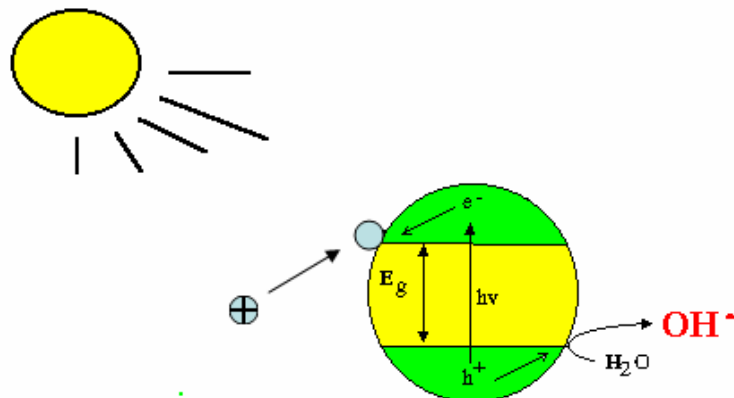
Σχήμα 8.12: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εταιρείας φυτοφαρμάκων. Μείωση του οργανικού φορτίου και της τοξικότητας.



Σχήμα 8.13: Σύγκριση της φωτοηλεκτροκαταλυτικής, φωτοκαταλυτικής και ηλεκτροχημικής οξειδωσης της φαινόλης.

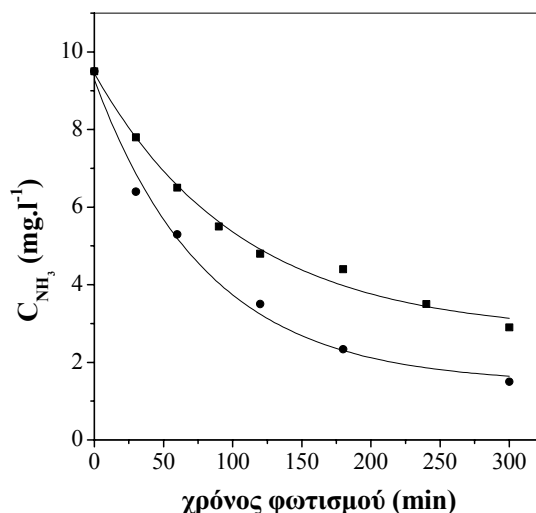
8.8 Ανάκτηση πολυτίμων και βαρέων τοξικών μετάλλων

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NH_3 , NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α.), όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολυτίμων μετάλλων όπως του λευκοχρύσου του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag), καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}) κ.α.

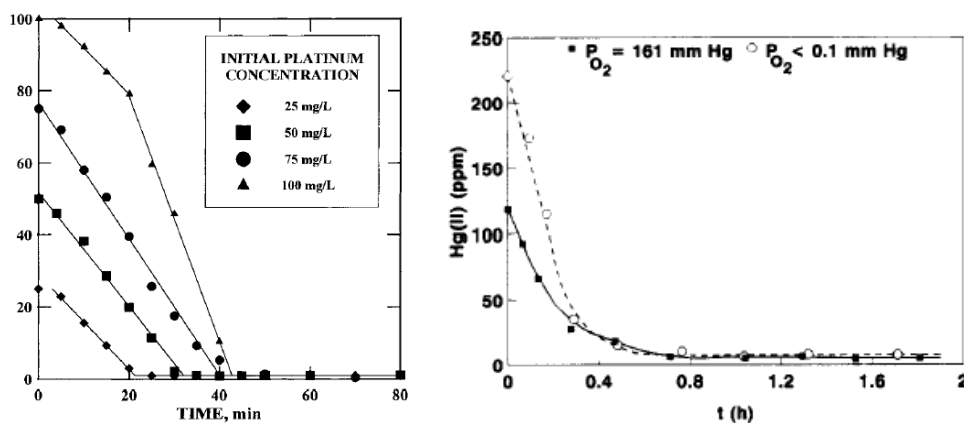


Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e^- ανάγουν τα ιόντα του μετάλλου, τα οποία και επικάθονται στον ημιαγωγικό κόκκο με αποτέλεσμα, μαζί την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση,

είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο (Σχήμα 8.15, 8.16). Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στα προς επεξεργασία απόβλητα ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που παρέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση.



Σχήμα 8.14: Φωτοκαταλυτική οξείδωση της αμμωνίας σε αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας παρουσία TiO_2 και $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.



Σχήμα 8.15: Απομάκρυνση του Pt από υδατικά διαλύματα παρουσία TiO_2 και τεχνητού φωτισμού.

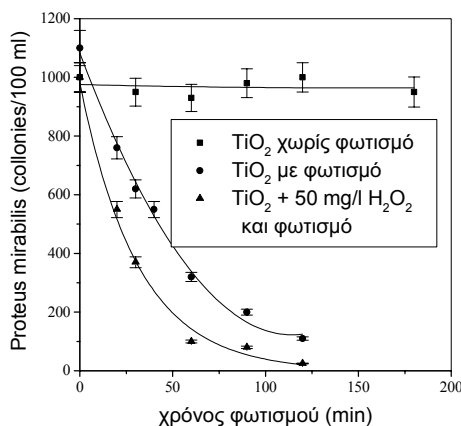
Σχήμα 8.16: Απομάκρυνση του Hg^{+2} από υδατικά διαλύματα παρουσία TiO_2 και προσομοιωμένου ηλιακού φωτός.

8.9 Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού και αέρα

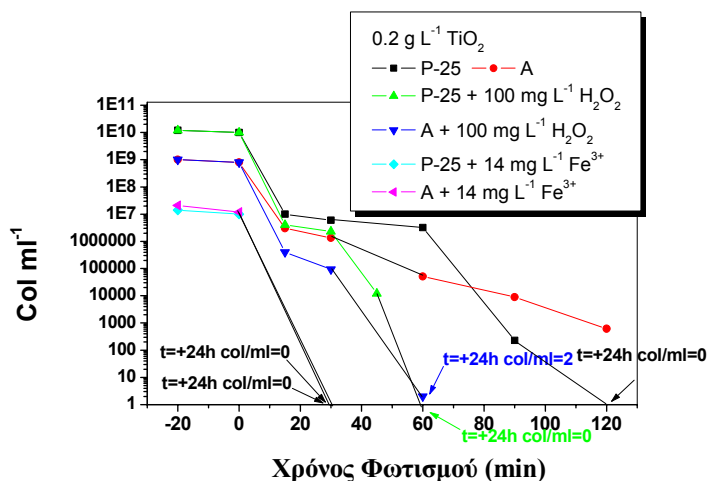
Εκτός από την οξειδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα (Σχήμα 8.17, 8.18). Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH^\cdot σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξειδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών.

Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης με χρήση των προϊόντων του χλωρίου, είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης, όπως και όλων των άλλων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων, είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολειμματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.

Η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού και του αέρα αποτελεί πεδίο αιχμής φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο για την απολύμανση του αέρα εσωτερικών χώρων (σχολεία, χώροι αναμονής, νοσοκομεία, κτλ), όσο και για την απολύμανση του νερού με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια και περιορισμένες οικονομικές δυνατότητες (π.χ. Αφρική, Ασία).



Σχήμα 8.17: Φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση αποικιών του *Proteus Mirabilis* στο νερό.



Σχήμα 8.18: Φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση αποικιών E. Coli με το χρόνο φωτισμού παρουσία διαφόρων πειραματικών συνθηκών.

8.10 Οξείδωση αερίων ρύπων

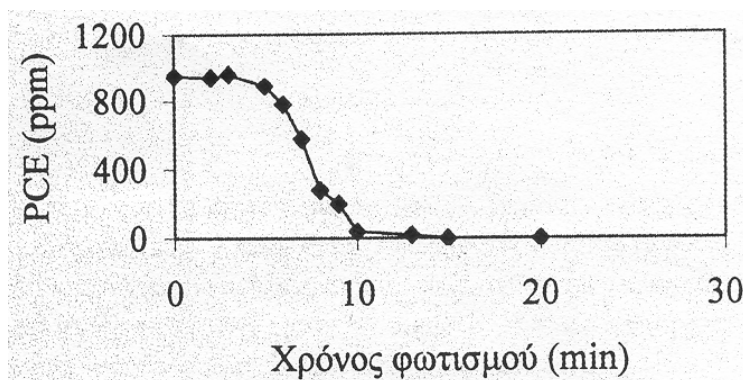
Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων αερίων οργανικής και ανόργανης προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί στόχο εξ' ίσου σημαντικό με αυτόν της απομάκρυνσης των τοξικών ουσιών από το νερό και τα υγρά απόβλητα.

Η ετερογενής καταλυτική καταστροφή (οξείδωση) των αερίων ρυπαντών αποτελεί ήδη μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται στην πράξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές θερμοκρασίες. Η εύρεση καταλυτών, οι οποίοι να μπορούν να λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, να χρησιμοποιούν το O₂ της ατμόσφαιρας, και να είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε ένα όσο το δυνατόν ευρύτερο φάσμα ρυπαντών αποτελεί στόχο προς επίτευξη.

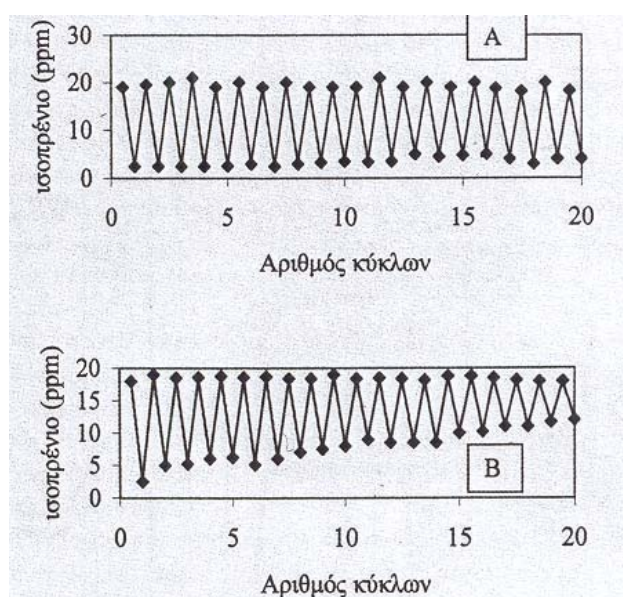
Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους όπως τα NO_x, SO₂, κ.τ.λ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού σταυγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ

τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων.

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών και ανόργανων ρύπων που συναντώνται στον αέρα εσωτερικών χώρων, όπως, αλκένια, αλδεΐδες, οργανοχλωριωμένα παράγωγα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, βενζόλιο/τολουόλιο, SO_2 , NH_3 , NO_x , θειομερκαπτάνες κ.α. Ενδεικτικά, στο Σχ. 8.19 δίνεται η φωτοκαταλυτική οξείδωση του τετραχλωροαιθυλενίου, ενώ στο Σχ. 8.20 παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [A], συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα .



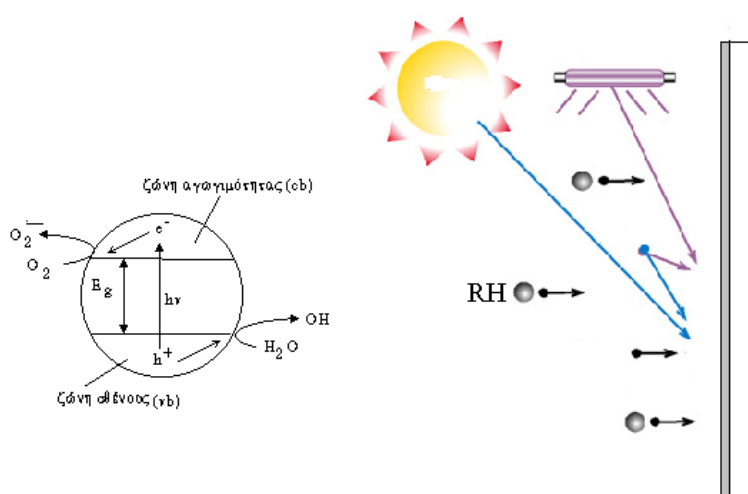
Σχήμα 8.19: Φωτοκαταλυτική οξείδωση του χλωροαιθυλενίου στην αέρια φάση.



Σχήμα 8.20: Σύγκριση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [A] και της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα.

Μεγάλο πλεονέκτημα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αποτελεί το γεγονός ότι το TiO_2 , λόγω των κανονικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας κάτω από τις οποίες λειτουργεί, καθώς και της στερεής φύσης του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως εξάρτημα ήδη υπαρχόντων συστημάτων καθαρισμού, όπως π.χ. συστήματα κλιματισμού μετά από κατάλληλη τροποποίησή τους, είτε υπό μορφή πλακιδίων επικαλυμμένων με τον καταλύτη (TiO_2) τα οποία μπορούν να εισαχθούν με απλό και λειτουργικό τρόπο στους προς καθαρισμό χώρους (Σχήμα 8.21, 8.22).

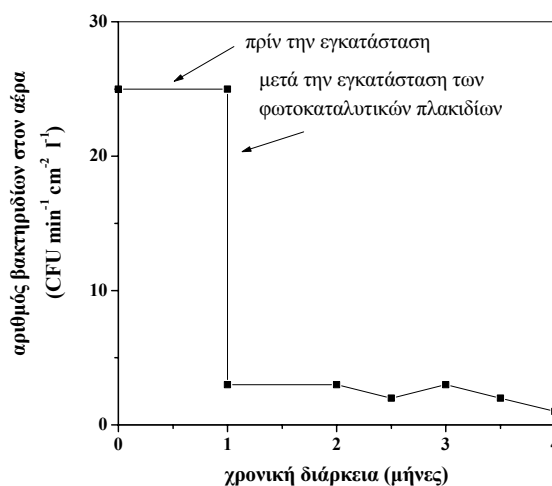
Στο Σχήμα 8.23 παρουσιάζονται 2 φωτοκαταλυτικές συσκευές (Β, Γ) κατάλληλες για εργασιακούς χώρους, που παρέχουν τη δυνατότητα πλήρους καταστροφής των οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και ένα κοινό κλιματιστικό μηχάνημα οικιακής χρήσης (Α), το οποίο έχει ενσωματωμένο το φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού. Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου μηχανήματος σε σχέση με τα συμβατικά έγκειται στο γεγονός, ότι ο ανακυκλούμενος αέρας παραμένει ελεύθερος από δυσοσμίες, βλαβερές πτητικές ουσίες και μικροοργανισμούς, ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα συμβατικά συστήματα καθαρισμού, που στηρίζονται στην κατακράτηση και όχι στην καταστροφή των ρύπων.



Σχήμα 8.21: Φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων στον αέρα, ως αποτέλεσμα της συνεργετικής δράσης ημιαγωγίμων καταλυτών (TiO_2) και τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της Ιαπωνίας στην έρευνα και ανάπτυξη στο συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα, όπου ήδη διατίθενται στο εμπόριο προϊόντα καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων που στηρίζονται στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Στα προϊόντα αυτά, τα λεγόμενα επίσης «*προϊόντα της νέας χιλιετίας*», ο καταλύτης διατίθεται υπό τη μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε διάφορα υποστρώμα-

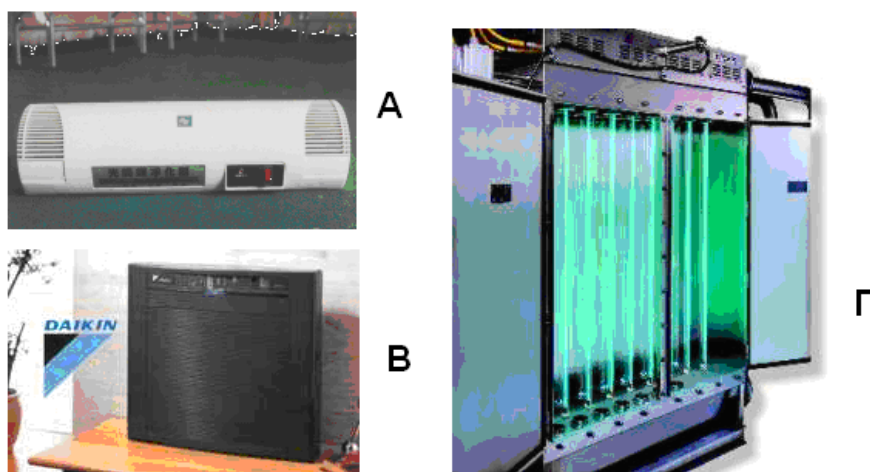
τα (π.χ. πλάκες, διάφορα είδη οικιακής χρήσης, χαρτί, κ.τ.λ.). Ιδιαίτερα επιτυχής είναι η εφαρμογή της μεθόδου στα νοσοκομεία (αίθουσες ασθενών, αίθουσες χειρουργείων) και τα σχολικά κτίρια, με στόχο τη μείωση κατά κύριο λόγο της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών. Στο Σχήμα 8.22 δίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε αίθουσα χειρουργικών επεμβάσεων νοσοκομείου.



Σχήμα 8.22: Φωτοκαταλυτική απολύμανση αέρα εσωτερικών χώρων.

Παρά το γεγονός ότι οι χώροι αυτοί αποστειρώνονται, υπάρχει πάντα μία υπολειμματική συγκέντρωση παθογόνων μικροοργανισμών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.22, με την τοποθέτηση πλακιδίων επικαλυμμένων με TiO_2 στους τοίχους του χειρουργείου και με το φωτισμό του χώρου, επήλθε δραστική μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων, τόσο στους τοίχους, όσο και στον αέρα. Υπό συνεχή φωτισμό του χώρου, η αποστείρωση διαρκεί όλο το εικοσιτετράωρο, γεγονός το οποίο εκτός των άλλων οδηγεί και σε σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων απολύμανσης. Η μέθοδος μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί επιτυχώς και σε διάφορες άλλες υπηρεσίες, σε βιοιατρικά / βιοχημικά εργαστήρια, κ.ά.

Εκτός των προαναφερθείσων περιπτώσεων, η φωτοκαταλυτική οξείδωση έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς σε χώρους με έντονο πρόβλημα της δυσοσμίας (αμμωνία, υδρόθειο, κ.α.) εξαιτίας της δραστηριότητας βακτηρίων ή μυκήτων, όπως σε δημόσιες τουαλέτες, σε εγκαταστάσεις εκτροφής πειραματόζων, κ.α.



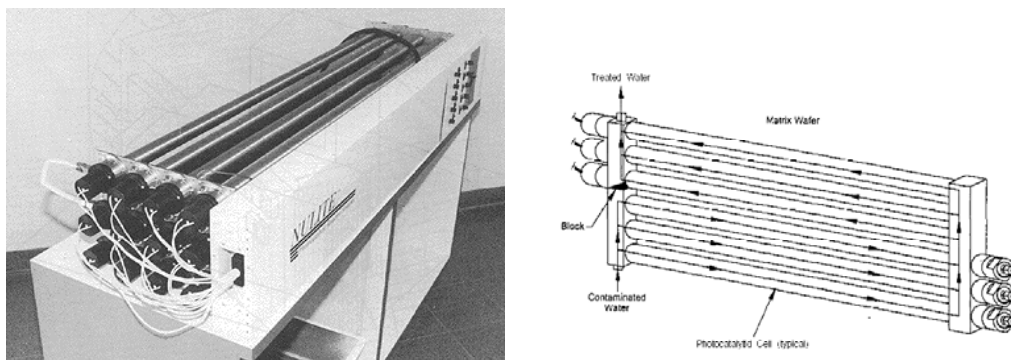
Σχήμα 8.23: Α, Β Συσκευές κλιματισμού οικιακής χρήσης, με ενσωματωμένο φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού του αέρα, Γ Συσκευή φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων.

8.11 Φυσικές συνθήκες φωτισμού

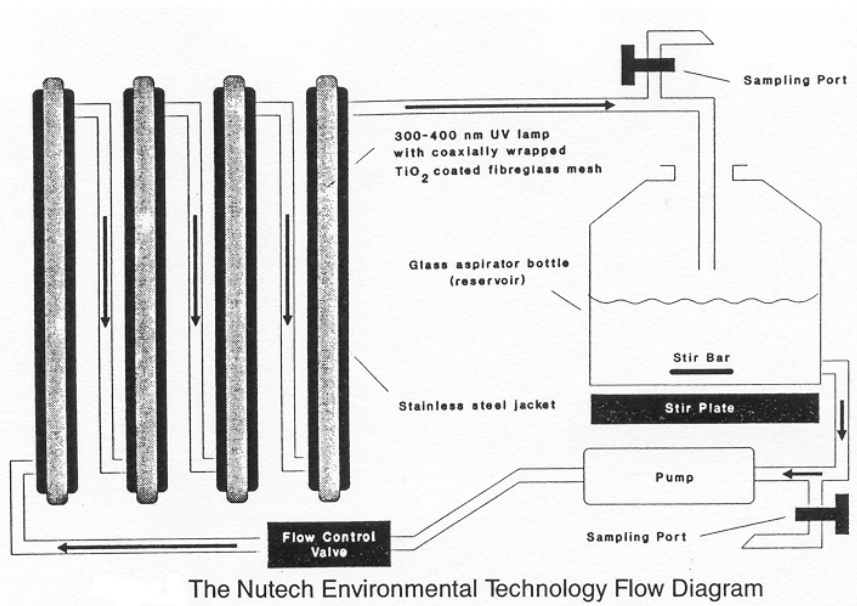
Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες φωτοοξειδωτικές μεθόδους (π.χ. $O_3/UV-B$, $H_2O_2/UV-B$) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξ' ίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντισυμβατική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ, καθώς και στις εγκαταστάσεις της ΕΟΚ στην Ισπανία (Plataforma Solar de Almeira) [38,39]. Πρόσφατα κατασκευάστηκε και στην Ελλάδα, και συγκεκριμένα στο χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων του Δήμου Ρεθύμνης πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σταγιδίων (Σχ. 8.28).

Στα επόμενα σχήματα δίδονται διάφοροι τύποι φωτοαντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο εργαστηριακά, όσο και σε πιλοτικές μονάδες, χρησιμοποιώντας τεχνητό ή φυσικό φωτισμό.



Σχήμα 8.24: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας τεχνητού φωτισμού, Στοιχείο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.



Σχήμα 8.25: Συσκευή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



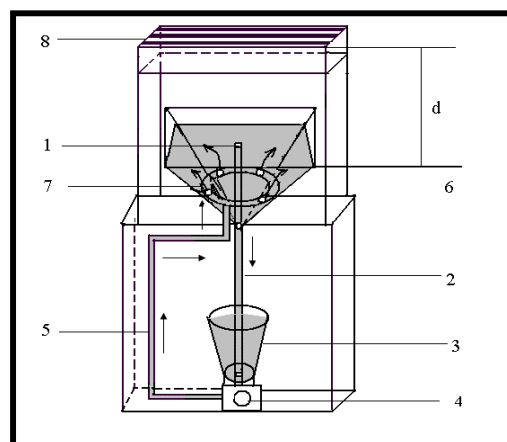
Σχήμα 8.26: Φωτογραφία της εγκατάστασης φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός.Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος, Plataforma Solar de Almeria.



Σχήμα 8.27 : Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας ηλιακού φωτός σταθερής κλίσης.



Σχήμα 8.28: Μονάδα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στραγγισμάτων στο χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων στο Δήμο Ρεθύμνης, Κρήτη.



Σχήμα 8.29: Πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων (Α.Π.Θ.).

8.12 Συμπεράσματα

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του οργανικού φορτίου (COD/TOC) και της τοξικότητας. Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό ανάπτυξης, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασσικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- οξειδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂.
- ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον **ηλιακό φωτισμό** με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και απλή τεχνολογία.
- απολύμανση των αποβλήτων, δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιο-αποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ.).

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων από το νερό ή τον αέρα.

Εκτός αυτών που αναφερθήκαν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε οποιαδήποτε βιομηχανική δραστηριότητα, όπου τελικώς εμφανίζονται απόβλητα που περιέχουν τοξικές, βλαβερές ή μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις ή τοξικά ιόντα όπως αυτά που προαναφέρθηκαν.

Κεφάλαιο

9

ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

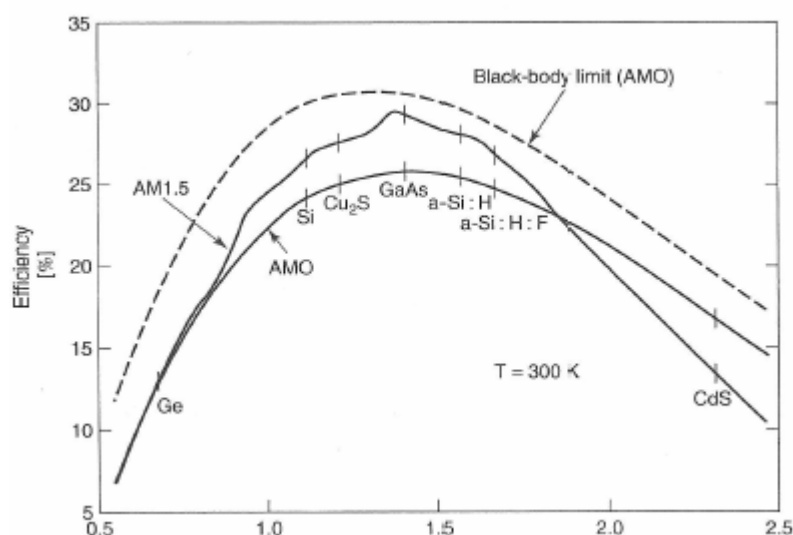
9.1 Εισαγωγή

Ημιαγώγιμες ιδιότητες εμφανίζει πλήθος χημικών ενώσεων, τόσο ανόργανων όσο και οργανικών, καθώς και μερικά στοιχεία όπως το Si και το Ge.

Από αυτά μέχρι τώρα μεγαλύτερη βαρύτητα δόθηκε στις ανόργανες ενώσεις, ενώ τελευταία έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον και για τους οργανικής προελεύσεως ημιαγωγούς. Οι τελευταίοι θα μπορούσαν με κατάλληλες τροποποιήσεις να αποτελέσουν τη λύση, από πλευράς κόστους, για την κατασκευή ευέλικτων και χαμηλού κόστους ηλιακών στοιχείων (πλαστικά ηλιακά στοιχεία), τόσο στερεών όσο και φωτοηλεκτροχημικών. Η έρευνα και ανάπτυξη σ' αυτόν τον τομέα αν και είναι ιδιαίτερα έντονη βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο.

Από το πλήθος των ανόργανων ημιαγώγιμων ενώσεων, για φωτοβολταϊκές μετατροπές ενδιαφέρον παρουσιάζουν εκείνες των οποίων το ενεργειακό τους χάσμα E_g κυμαίνεται μεταξύ 1 και 3 eV (Σχ. 9.1). Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ως μονοκρυσταλλοί, πολυκρυσταλλικά δοκίμια ή λεπτά υμένια. Επίσης σε συγκεκριμένες εφαρμογές χρησιμοποιούνται και υπό μορφή σκόνης για αύξηση της ενεργούς επιφάνειας (π.χ. φωτοκατάλυση).

Από τις διάφορες μορφές που αναφερθήκαν, το μονοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια εμφανίζουν τις καλύτερες φωτοηλεκτροχημικές/φωτοβολταϊκές ιδιότητες, παρουσιάζουν όμως το μειονέκτημα του υψηλού κόστους παρασκευής τους.



Σχήμα 9.1: Κβαντική απόδοση ηλιακών στοιχείων ως συνάρτηση του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών (σε συνθήκες εργαστηρίου).

Σε αντίθεση με τις επαφές Schottky και p-n, στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, οι αποδόσεις των πολυκρυσταλλικών υλικών μπορούν να είναι ιδιαίτερα υψηλές

και συγκρίσιμες με αυτές των μονοκρυσταλλικών. Αυτό οφείλεται στην καλή επαφή που δημιουργείται μεταξύ του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη, κάτι που επιτυγχάνεται με πολύ εξειδικευμένες τεχνικές, στην περίπτωση των επαφών μεταξύ στερεών υλικών. Εκτός από τις περιπτώσεις των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών ημιαγώγιμων υλικών, την τελευταία εικοσαετία έντονο είναι το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων από τα ίδια υλικά. Ο λόγος βρίσκεται στο ότι, με τη χρησιμοποίηση λεπτών υμενίων, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πολυκρυσταλλικά ή άμορφα στη δομή τους, επιτυγχάνεται μείωση της ποσότητας του υλικού, άρα μείωση του κόστους. Επιπλέον η επίτευξη υμενίων πάχους ανάλογο του μήκους Debye μειώνει κατά πολύ την αντίσταση των υλικών στη διέλευση του ρεύματος, καθώς και την επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων οπών/ηλεκτρονίων, φαινομένων που δρουν ανασταλτικά στη διέλευση του ρεύματος.

Παρακάτω θα δοθούν ορισμένες πληροφορίες για ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως σε φωτοβολταϊκές και φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Πρέπει να τονιστεί ότι, για την επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού, εκτός από το ενεργειακό του χάσμα (E_g), υπόψιν λαμβάνονται και άλλες παράμετροι, όπως η ευκινησία των e^- και h^+ , η σταθερότητα στη διάβρωση κ.α.

9.2 Πυρίτιο (Si)

Από τα ημιαγώγιμα στοιχεία το μόνο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για φωτοβολταϊκές μετατροπές είναι το πυρίτιο. Πρόκειται για τον πλέον καλά μελετημένο ημιαγωγό, στον οποίον βασίζεται η συντριπτική πλειοψηφία των υπαρχόντων στερεών ηλιακών κυττάρων.

Χρησιμοποιείται ως μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και άμορφο, και οι ιδιότητες του έχουν βελτιωθεί εντυπωσιακά με τον εμπλουτισμό του με διάφορους δότες ή δέκτες (π.χ. υδρογονωμένο πυρίτιο, $a\text{-Si:H}$). Εμφανίζει τόσο n - όσο και p -αγωγιμότητα και το έμμεσο ενεργειακό του χάσμα κυμαίνεται μεταξύ 1.1-1.2 eV. Το Si για φωτοβολταϊκές εφαρμογές παρασκευάζεται από το SiO_2 και τα στάδια είναι τα εξής

- Αναγωγή του SiO_2 σε Si παρουσία άνθρακα.
- Μετατροπή του σε SiHCl_3 και καθαρισμός αυτού με απόσταξη.
- Αναγωγή του SiHCl_3 σε πυρίτιο.
- Ανάπτυξη των κρυστάλλων σύμφωνα με τη μέθοδο Czochralski ή float zone.

Έχουν κατασκευασθεί φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία Si σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα με αποδόσεις έως και $\sim 10\%$. Σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζει

έντονη παθητικοποίηση λόγω δημιουργίας SiO_2 , γεγονός που οδήγησε πολλούς ερευνητές στην χρησιμοποίηση μη υδατικών ηλεκτρολυτικών συστημάτων για την μείωση της. Ένα τέτοιο σύστημα προτάθηκε στη δεκαετία του 80 από τον Wrighton, ο οποίος παρατήρησε σημαντική σταθερότητα ενός ηλεκτροδίου Si για μεγάλο χρονικό διάστημα παρουσία του οξειδοαναγωγικού συστήματος $\text{ferrocene}^{+/0}$ σε αιθανόλη.

Μία ενδιαφέρουσα τροποποιημένη μορφή αποτελεί το υδρογονομένο πυρίτιο ($\alpha\text{-Si:H}$) το οποίο παρουσιάζει πολύ ενδιαφέρουσες φωτοηλεκτρονικές ιδιότητες. «Κράμα» του πυριτίου με περιεκτικότητα σε υδρογόνο ~15% έχει ένα άμεσο ενεργειακό χάσμα (1.7 eV), σε αντίθεση με το πυρίτιο του οποίου το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο.

9.3 Ημιαγώγιμα οξειδία

Από τα ημιαγώγιμα οξειδία ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν, το TiO_2 και ενώσεις όπως το BaTiO_3 και το SrTiO_3 , καθώς και το ZnO , τα οποία και έχουν μελετηθεί περισσότερο. Η αγωγιμότητα τους, όπως σχεδόν όλων των οξειδίων (με εξαίρεση το Cu_2O και του NiO), είναι n-τύπου, ενώ το ενεργειακό χάσμα των συγκεκριμένων υλικών κυμαίνεται μεταξύ των 3-3.2 eV. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και τα οξειδία WO_3 και Fe_2O_3 των οποίων το E_g είναι πολύ μικρότερο και μπορούν δυνητικά να αξιοποιήσουν μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος.

Τόσο το TiO_2 όσο και τα μικτά οξειδία όπως το BaTiO_3 και το SrTiO_3 ενδιαφέρουν περισσότερο για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού, παρά για την απευθείας μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρισμό. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα, που τους επιτρέπει να απορροφούν μικρό μόνο μέρος του ηλιακού φάσματος (<5%). Λόγω της εξαιρετικής τους σταθερότητας στη φωτοδιάβρωση γίνεται προσπάθεια φωτοευαισθητοποίησης τους με χρωστικές ουσίες, ώστε να είναι εφικτή η απορρόφηση ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος (βλέπε κεφάλαιο 6).

Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι το TiO_2 στην μορφή anatase, αποτελεί τον κατ' εξοχήν καταλύτη στην ετερογενή φωτοκατάλυση, λόγω των εξεχουσών ιδιοτήτων του (βλέπε κεφάλαιο 8).

Η περίπτωση του ZnO παρουσιάζει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον, διότι πρόκειται για ημιαγώγο, ο οποίος σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζει πολύ καλύτερες ιδιότητες από το TiO_2 . Το μειονέκτημα του όμως της έντονης διάβρωσης/ φωτοδιάβρωσης, ειδικά σε όξινα διαλύματα, δεν του δίνει τη δυνατότητα ευρείας πρακτικής εφαρμογής.

Πίνακας 9.1: Οξειδία με ημιαγώγιμες ιδιότητες.

Χημική Ένωση	Τύπος μετάπτωσης	Ενεργειακό χάσμα (eV)	V_{FB} (V/KHK)/ pH
Bi_2O_3	n, p	2.8	-0.1/9
TiO_2	n	3.0-3.2	-1.0/13
ZnO	n	3.2	0.1/6
$BaTiO_3$	n	3.3	-0.8/13
$SrTiO_3$	n	3.2	-1.4/13
V_2O_5	n, p	2.75	0.8/7
WO_3	n, p	2.4-2.8	0.2/7
SnO_2	n	3.8	-0.7
$YFeO_3$	n	2.6	
a- Fe_2O_3	n	2.3	-0.1/9

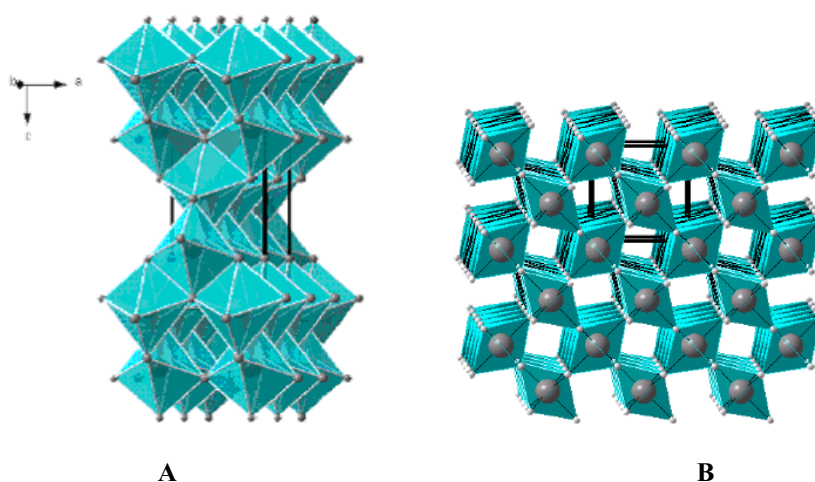
Διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2

Το συγκεκριμένο ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί τον κατεξοχήν ημιαγωγό n-τυπου ο οποίος μελετήθηκε διεξοδικά σε σχέση με τη δυνατότητα αξιοποίησης του σε φωτοβολταϊκές, φωτοηλεκτροχημικές κα φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Το μεγάλο ενδιαφέρον εκδηλώθηκε όταν το 1972 οι Honda και Fujishima ανακοίνωσαν τη διάσπαση του νερού σε H_2 και O_2 σε φωτοηλεκτροχημική κυψέλη παρουσία ηλιακού φωτός χρησιμοποιώντας ως άνοδο το TiO_2 . Συγκεκριμένα παρήγαγαν οξυγόνο στην άνοδο και υδρογόνο στην κάθοδο (λευκόχρυσος). Σημαντικό πλεονέκτημα επίσης του TiO_2 αποτελεί η σταθερότητα που παρουσιάζει στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, καθώς και η δυνατότητα χρησιμοποίησης πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων αντί για μονοκρυσταλλικά υλικά, γεγονός που επιφέρει σημαντική μείωση του κόστους. Τελευταία και στο συγκεκριμένο υλικό γίνεται προσπάθεια αξιοποίησης των ξεχωριστών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα διάφορα υλικά όταν οι διαστάσεις τους είναι της τάξεως νάνο. Νανοδομημένα σωματίδια του TiO_2 χρησιμοποιούνται ευρέως στα φωτοευαίσθητοποιημένα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία.

Το TiO_2 συναντάται στη φύση στις ακόλουθες τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές :του ρουτιλίου (*rutile*), του ανατάση (*anatase*) και του μπρουκίτη (*brookhite*).

Από αυτές ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο πρώτες, οι οποίες έχουν μελετηθεί και εκτενέστερα.

Από θερμοδυναμικής απόψεως το ρουτίλιο είναι σε θερμοκρασία δωματίου περισσότερο σταθερό από τη μορφή του ανατάση, η οποία και μετατρέπεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550 °C στη μορφή του ρουτιλίου.



Σχήμα 9.2: (A) Anatase, (B) Rutile

Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων του TiO₂ οδήγησε στην αποδοχή για τη μορφή του ρουτιλίου ενός ενεργειακού χάσματος ~ 3.05 eV και 3.1-3.2 eV για τη μορφή του ανατάση.

Το καθαρό TiO₂ ανεξαρτήτως μορφής παρουσιάζει μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση που πρακτικά το κάνει να συμπεριφέρεται ως μονωτής. Για το λόγο αυτό όλες οι μελέτες που έχουν ως βάση το συγκεκριμένο οξείδιο αναφέρονται σε περιπτώσεις που μέσω κάποιας επεξεργασίας (εμπλουτισμός με άλλα μέταλλα, θερμική επεξεργασία, κτλ.) επέρχεται αύξηση της αγωγιμότητας του. Αύξηση της αγωγιμότητας του μπορεί να επιτευχθεί με θέρμανση υπό κενό ή σε αδρανή ατμόσφαιρα (H₂, Ar, CO/CO₂) ή με εμπλουτισμό του με διάφορα μέταλλα. Στην πρώτη περίπτωση η θέρμανση υπό κενό ή υδρογόνο οδηγεί στην απώλεια μέρους του O₂ από το μόριο και δημιουργεί Ti_xO_{2-x} όπου η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στην περίσσεια των ατόμων του Ti. Η θέρμανση σε ατμόσφαιρα O₂ ή αέρα επαναφέρει το υλικό στην αρχική του κατάσταση.

Η αύξηση της αγωγιμότητας μπορεί να επιτευχθεί και με την αντικατάσταση ατόμων τιτανίου με άλλα άτομα τα οποία έχουν μεγαλύτερο σθένος, ίδιο μήκος ακτίνας με την ακτίνα του Ti⁺⁴, και τα οξείδιά τους είναι διαλυτά στο ρουτίλιο (εμπλουτισμός). Έχουν χρησιμοποιηθεί οξείδια όπως το WO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, Cr₂O₃

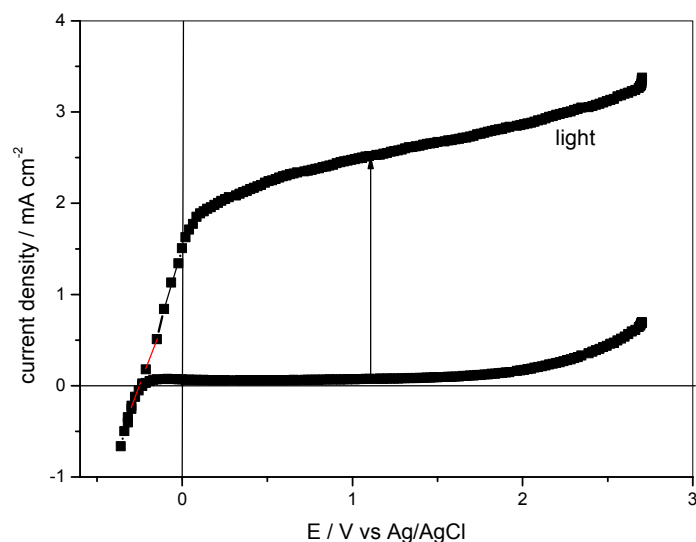
Al_2O_3 . Από αυτά τις καλύτερες ιδιότητες παρουσίασε το Nb_2O_5 . Σε όλες τις περιπτώσεις η βέλτιστη συγκέντρωση του δότη είναι $\sim 0.1 - 0.2$ % κ.β. Εκτός από την αύξηση της αγωγιμότητας ο εμπλουτισμός του TiO_2 στόχο έχει και την τροποποίηση των οπτικών ιδιοτήτων του ώστε να επιτυγχάνεται απορρόφηση φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Όπως ήδη αναφέρθηκε προηγουμένως, σημαντικό μειονέκτημα του TiO_2 αποτελεί το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, τα οποίο επιτρέπει απορρόφηση μικρού μόνο μέρους του ηλιακού φάσματος. Λόγω όμως των πολύ σημαντικών ιδιοτήτων του η επιστημονική κοινότητα έχει καταβάλει πολλές προσπάθειες (περισσότερες από ότι για άλλα υλικά) για την μετατόπιση του φάσματός του προς την περιοχή του ορατού.

Μεγάλο επίσης πλεονέκτημα του TiO_2 , όπως και των άλλων οξειδίων αποτελεί η δυνατότητα παρασκευής πολυκρυσταλλικών μορφών (ηλεκτροδίων), οι ιδιότητες των οποίων παρουσιάζουν συγκρίσιμες αποδόσεις με αυτές των μονοκρυσταλλων. Πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια του TiO_2 μπορούν να παρασκευασθούν με σχετικά χαμηλό κόστος με μεθόδους όπως (α) θερμική οξειδωση ή ανοδίωση φύλλων τιτανίου, sintering κόνεων, με μεθόδους πλάσματος, CVD, (χημική απόθεση υπό κενό) κ.α.

Η μεγάλη ώθηση στη μελέτη του συγκεκριμένου ημιαγωγού οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί το κατεξοχήν υλικό για την κατασκευή των ευαίσθητοποιημένων ηλιακών κυψελών, καθώς και την χρησιμοποίησή του σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (βλέπε Κεφ. 6 και 8). Πρέπει να σημειωθεί ότι η πρώτη εργασία των Honda και Fujishima, σχετικά με την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού με ηλιακό φωτισμό, αναφέρεται σε φωτοανόδους TiO_2 .

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του δίδεται στο Σχ. 9.2. Παρατηρείται ότι η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύμα είναι δυνατή σε δυναμικά αρνητικότερα του E_{FB} , ενώ αντιθέτως για ένα μεγάλο εύρος θετικών δυναμικών πρακτικά είναι αδύνατη. Η αύξηση του ρεύματος σε πολύ υψηλά δυναμικά πόλωσης οφείλεται στην διάσπαση του νερού προς O_2 . Αντιθέτως ο φωτισμός του με φως < 400 nm, όπως είναι επόμενο, επιτρέπει τη διέλευση του ρεύματος λόγω περίσσειας οπών (ανόρθωση της επαφής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης).

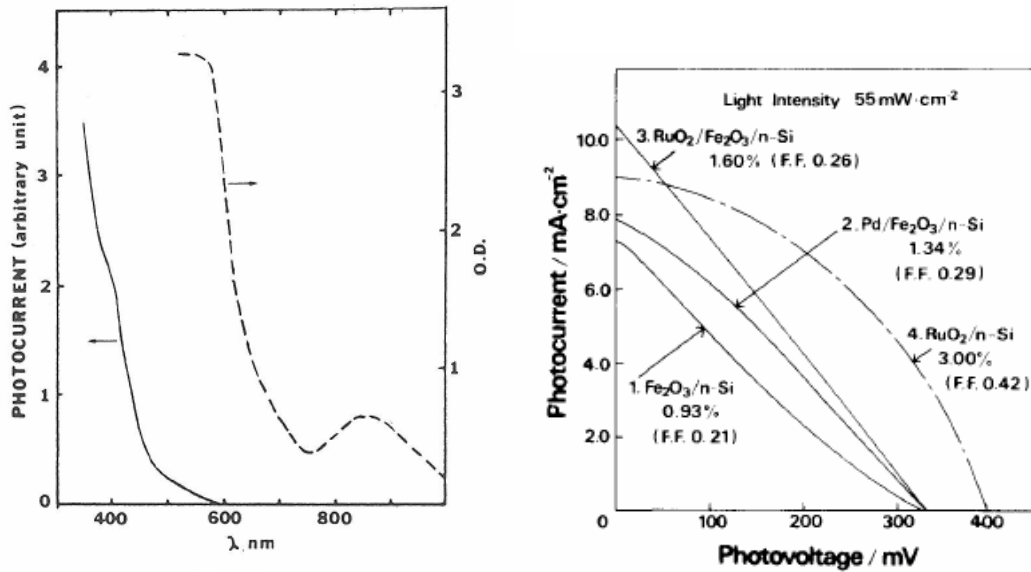


Σχήμα 9.3: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος δυναμικού ενός ηλεκτροδίου από πολυκρυσταλλικό TiO_2 , απουσία και παρουσία φωτός,.

Οξειδίο του σιδήρου, Fe_2O_3

Ο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ είναι ένας εξωγενής ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα ίσο με 2.2 eV. Στη φύση συναντάται ως ορυκτό με το όνομα *αιματίτης* και αποτελεί την πλέον σταθερή μορφή από όλα τα οξείδια του σιδήρου σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Το ύψος του ενεργειακού του χάσματος και η αφθονία του στη φύση είχε σαν αποτέλεσμα την έντονη ενασχόληση πολλών επιστημόνων με τις ηλεκτροχημικές και φωτοηλεκτροχημικές του ιδιότητες. Αποτελεί δε τον μόνο ημιαγωγό με ενεργειακό χάσμα κατάλληλο για απορρόφηση του ορατού φωτός, ο οποίος είναι σταθερός στη διάβρωση για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Έχει χρησιμοποιηθεί για φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές, κατά κύριο λόγο ως πολυκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο ή υπό μορφή σκόνης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε υπό μορφή λεπτού υμενίου για την προστασία και αύξηση της κβαντικής απόδοσης κυψελών πυριτίου. Γενικά όμως αν και έχει ενδιαφέρουσες ημιαγωγικές ιδιότητες, παρουσιάζει χαμηλή κβαντική απόδοση και η απορρόφηση του φωτός δεν δημιουργεί κατά ανάγκη φωτόρευμα ή φωτοδυναμικό. Η περαιτέρω διερεύνηση των φυσικών και φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του, θα μπορούσε να αυξήσει τις κβαντικές αποδόσεις φωτοβολταϊκής μετατροπής.



Σχήμα 9.4: Φάσμα απορρόφησης του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A) και ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου του πυριτίου με προστατευτικό στρώμα Fe_2O_3 (B).

9.3 Ενώσεις του S, Se Te, GaAs, InP και GaP

Χημικές ενώσεις όπως CdS , CdSe , MoSe_2 , WSe_2 , CuInS_2 , CuInSe_2 , κ.α. παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλές φωτοηλεκτροχημικές και φωτοβολταϊκές ιδιότητες, με αποτέλεσμα ηλιακά στοιχεία (στερεά και υγρά) με τα προαναφερθέντα υλικά να έχουν δώσει ιδιαίτερα υψηλές κβαντικές αποδόσεις.

Ημιαγώγιμα ηλεκτρόδια των CdS , CdSe και CdTe βρισκόμενα σε επαφή με οξειδοαναγωγικά συστήματα όπως $\text{S}^{-2}/\text{S}_2^{-2}$, $\text{Se}^{-2}/\text{Se}_2^{-2}$, $\text{Te}^{-2}/\text{Te}_2^{-2}$ αντίστοιχα, επιδεικνύουν αποδόσεις ανάλογες των στερεών ηλιακών στοιχείων. Σημαντικό είναι και το γεγονός ότι οι αποδόσεις τους είναι υψηλές και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πολυκρυσταλλικά δοκίμια.

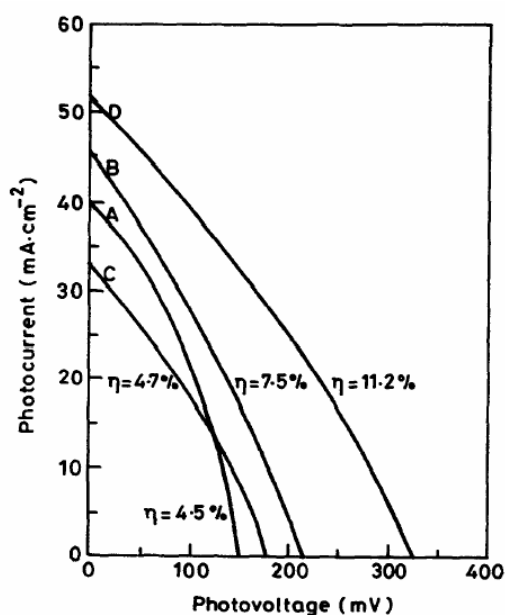
Τα πλεονεκτήματα των προαναφερθέντων οξειδοαναγωγικών συστημάτων έχουν τις εξής δύο ιδιότητες.

(α) δημιουργούν την απαραίτητη πτώση τάσης στη διαφασική περιοχή

$$(E_{\text{redox}} > E_{\text{FB}}) \text{ και}$$

(b) προστατεύουν τον κρύσταλλο από τη φωτοδιάβρωση, λόγω του

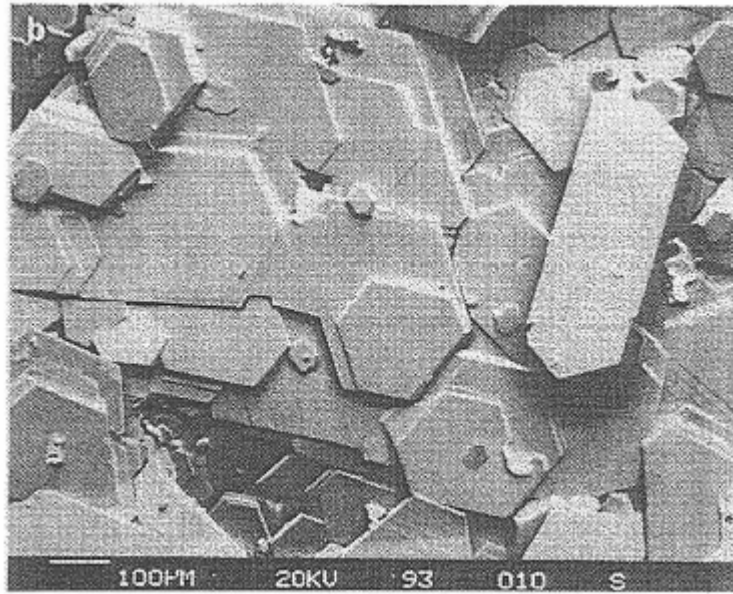
$$(E_{\text{redox}} < E_{\text{dec,p}}).$$



Σχήμα 9.5: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου $n\text{-CuInSe}_2/\text{S}^{2-}$, S_x^{2-} κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

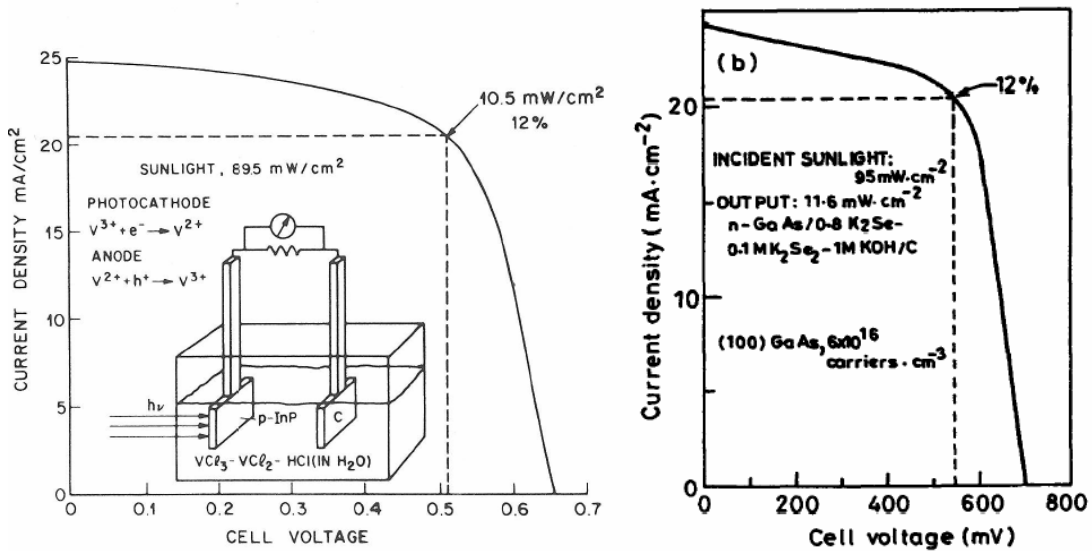
Η απουσία ημιαγώγιμων υλικών που να συνδυάζουν ένα βέλτιστο φωτοηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, οδήγησε τους επιστήμονες στην ανάγκη εύρεσης νέων ημιαγώγιμων υλικών, τόσο για φωτοηλεκτροχημικές όσο και για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Στη δεκαετία του 70 ο Tributsch πρότεινε μία νέα τάξη ημιαγώγιμων ουσιών με το γενικό τύπο MX_2 , όπου $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ru}, \text{Pt}$ και $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, ως αντικείμενο φωτοηλεκτροχημικών ερευνών. Το E_g αυτών των ενώσεων βρίσκεται μεταξύ 1-2 eV, κάτι που τα κάνει ενδιαφέροντα για φωτοβολταϊκές/φωτοηλεκτροχημικές μετατροπές. Πρόκειται γενικώς για ενώσεις των χαλκοαλογονιδίων των στοιχείων μεταπτώσεως, οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση από ενώσεις όπως το CdS, CdSe και CdTe. Η σταθερότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων οφείλονται σε ηλεκτρόνια των d-τροχιακών και όχι σε αυτά των sp-, όπως στη περίπτωση των προαναφερθέντων ημιαγωγών.

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα αυτών των ενώσεων είναι και η φυλλόμορφη δομή τους. Το κρυσταλλικό τους πλέγμα αποτελείται από φύλλα που βρίσκονται σε μια απόσταση μεταξύ τους και συνδέονται με δυνάμεις Van der Waals. Η ιδιομορφία αυτή εξωτερικεύεται στην ανισοτροπία που παρουσιάζουν οι διαφορετικές κατευθύνσεις του κρυστάλλου στις μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.



Σχήμα 9.6: Μονοκρύσταλλοι MoSe₂ με φυλλόμορφη δομή.

Επίσης ιδιαίτερα υψηλές κβαντικές αποδόσεις έχουν επιτευχθεί με ημιαγωγούς όπως το GaAs, InP, GaP, οι οποίοι μπορούν να εμφανίσουν τόσο n-όσο και p-τύπου αγωγιμότητα, ανάλογα με τον εμπλουτισμό τους. Πρόκειται για υλικά με πολύ ενδιαφέρουσες ημιαγωγικές ιδιότητες, αλλά και με πολύ υψηλό κόστος παρασκευής. Επιπλέον πρόκειται για ενώσεις ιδιαίτερα τοξικές, οι οποίες φωτοηλεκτροδιαλύονται πολύ εύκολα.



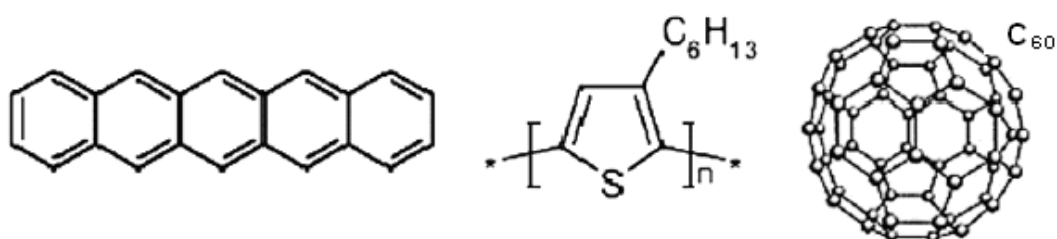
Σχήμα 9.7: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου p-InP/V^{+2/+3}.

Σχήμα 9.8: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου n-GaAs / 1 M KOH, 0.1 M Se⁻², Se_x⁻².

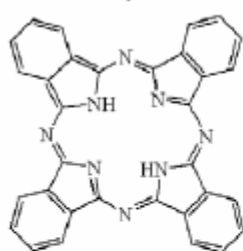
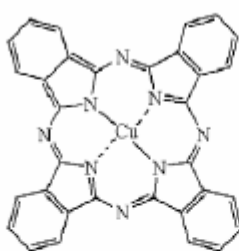
9.5 Ημιαγώγιμα υλικά οργανικής προελεύσεως

Ένας σημαντικός τομέας στην ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελεί και η εύρεση νέων υλικών με καλύτερες ιδιότητες και χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Στην κατεύθυνση αυτή έντονες είναι οι προσπάθειες εύρεσης ημιαγωγών οργανικής προελεύσεως που να πληρούν αυτούς τους όρους (πλαστικά ηλιακά κύτταρα).

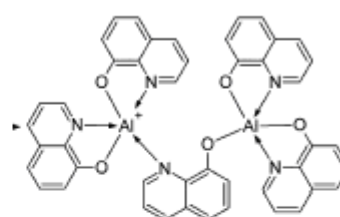
Εκτός από τους ανόργανους ημιαγωγούς, υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων οργανικής προελεύσεως που παρουσιάζουν ημιαγώγιμες ιδιότητες (Σχήμα 9.9). Χρωστικές ουσίες όπως οι κυανίνες, οι φθαλοκυανίνες, τα ξανθένια αποτελούν οργανικά μόρια με ημιαγώγιμες ιδιότητες, τα οποία απορροφούν στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Συσκευές Schottky μεταξύ των οργανικών αυτών μορίων και μετάλλων έχουν ήδη κατασκευασθεί με μικρές όμως αποδόσεις. Το κύριο μειονέκτημα που παρουσιάζουν, είναι το μεγάλο πλήθος προσμείξεων, το οποίο μειώνει σημαντικά την απόδοσή τους.



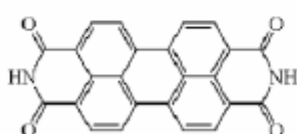
Phthalocyanine:

H₂Pe

CuPe



Perylene:



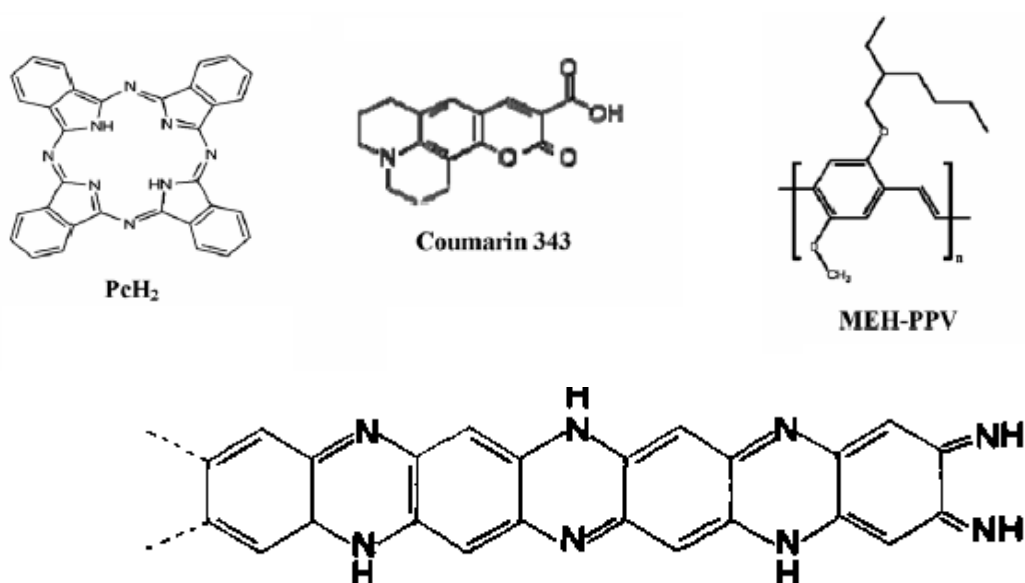
PTCDI



PTCDA

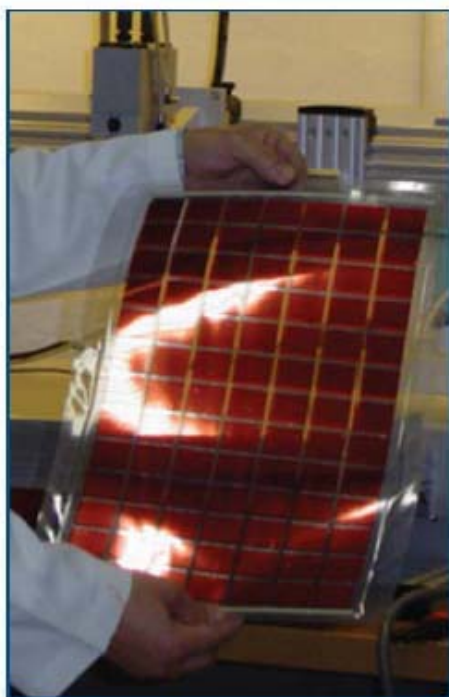


PTCHI



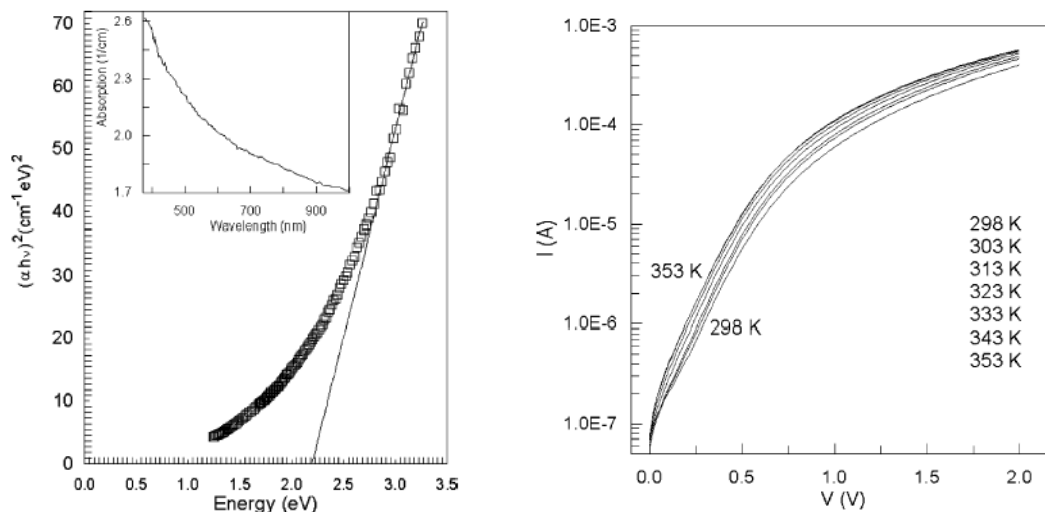
Σχήμα 9.9: Χημικές ενώσεις και πολυμερή οργανικής προέλευσης με ημιαγώγιμες ιδιότητες

Από πρακτικής πλευράς περισσότερο ενδιαφέρουν παρουσιάζουν τα πολυμερή υλικά με ημιαγώγιμες ιδιότητες. Η δυνατότητα επίστρωσης με σχετικά εύκολο τρόπο μεγάλων επιφανειών με τα υλικά αυτά, προσφέρει λύσεις πολύ χαμηλού κόστους, υπό την προϋπόθεση ότι πληρούν τους όρους για φωτοβολταϊκές μετατροπές (βλέπε σχήμα 9.10).

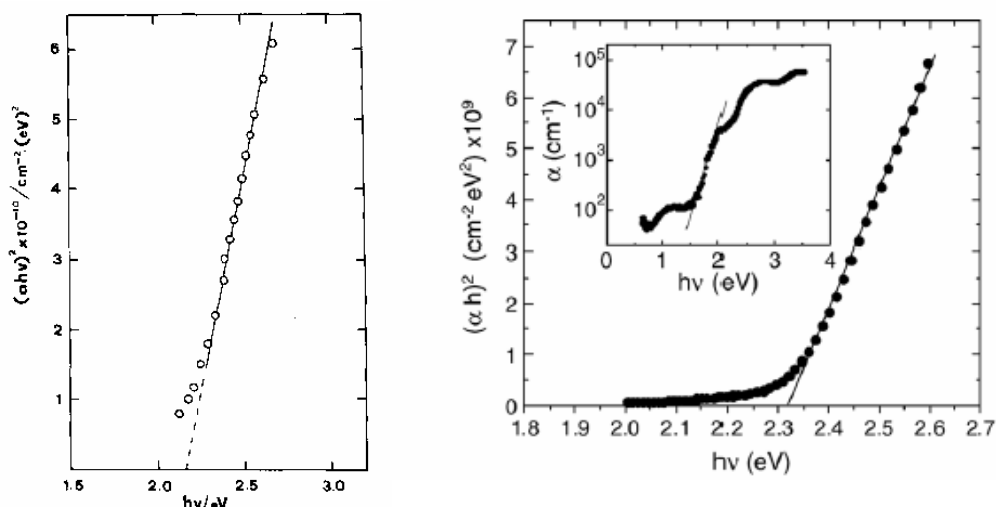


Σχήμα 9.10: Φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα με πολυμερή ημιαγώγιμα υλικά.

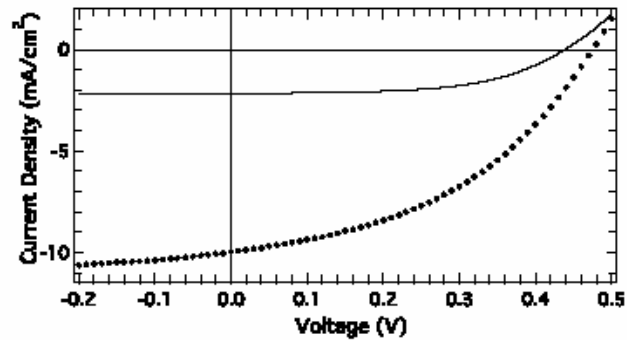
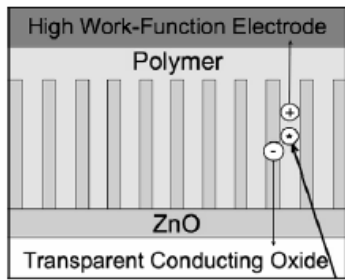
Στο Σχήμα 9.11 και 9.12 δίνεται ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος 3 ημιαγώγιμων πολυμερών, της πολυανιλίνης (PANI), της πολυφαιναζίνης και του C₆₀, βασιζόμενος σε μετρήσεις της οπτικής απορρόφησης του πολυμερούς, καθώς και το ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου αποτελούμενου από PANI/n-Si.



Σχήμα 9.11: Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος της πολυανιλίνης και το ενεργειακό διάγραμμα της επαφής PANI/n-Si.

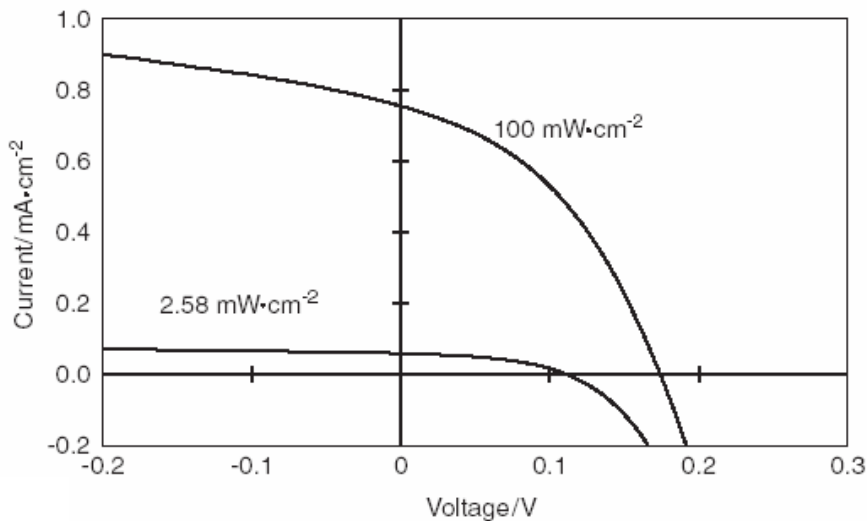


Σχήμα 9.12: Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος της πολυφαιναζίνης και του C₆₀.



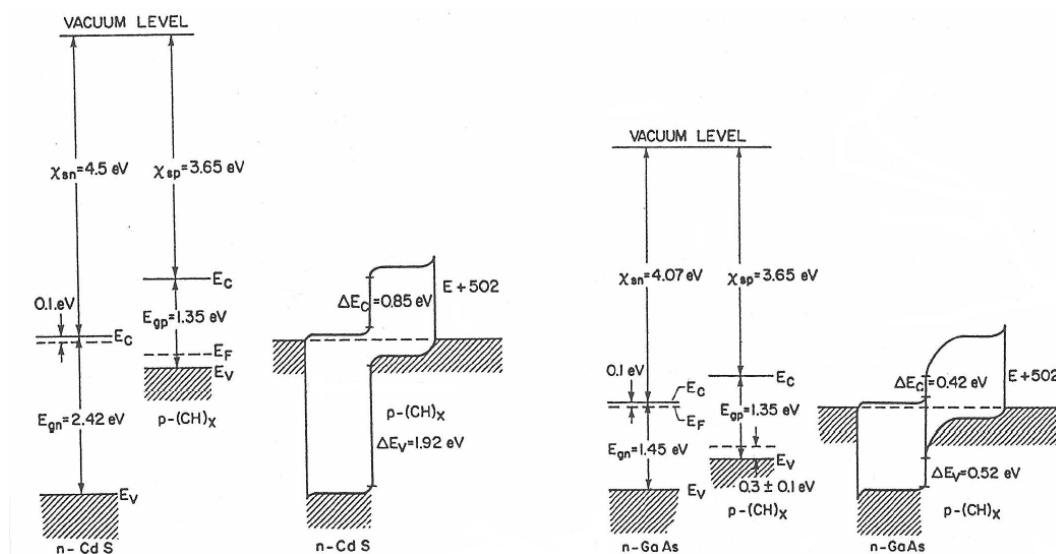
Σχήμα 9.13: Τομή και το ενεργειακό διάγραμμα του ηλιακού στοιχείου ZnO/poly(3-hexylthiophene)

Στο Σχήμα 9.14 δίδονται οι καμπύλες ρεύματος δυναμικού ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου αποτελούμενο από λεπτά πολυμερή υμένια του πολυθειοφαίνιου και της πορφυρίνης σε ακετονιτρίλιο. Το ηλεκτρολυτικό σύστημα αποτελείται από I_2 (0.05 M) και LiI (0.5 M).



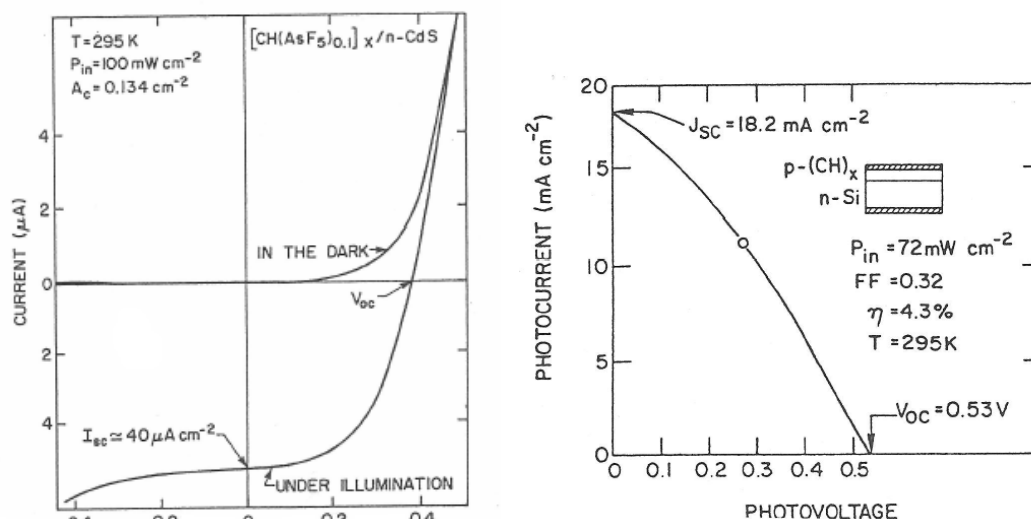
Σχήμα 9.14: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου πολυθειοφαίνιο/ I_2 (0.05 M), LiI (0.5 M) /πορφυρίνη σε ακετονιτρίλιο.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα επίσης αυτού του είδους των ενώσεων αποτελεί το trans-πολυακετυλένιο, $(CH)_x$, καθώς και τα παράγωγα του με αρωματικές ενώσεις. Πρόκειται για ημιαγώγιμες ενώσεις με $E_g=1.3$ eV, που παρουσιάζουν αγωγιμότητα p-τύπου, η οποία μπορεί όμως να μετατραπεί σε n-τύπου με τον εμπλουτισμό του με κατάλληλους δότες ή δέκτες. Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες αυτών των υλικών αλλάζουν ραγδαία με την εμφύτευση (doping) διαφόρων ιόντων και μορίων.



Σχήμα 9.15 : Ενεργειακή απεικόνιση των ετεροεπαφών p-(CH)_x/n-CdS και p-(CH)_x/n-GaAs.

Στο σχήμα 9.15 δίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα των ετεροεπαφών p-(CH)_x/n-CdS και p-(CH)_x/n-GaAs, οι οποίες παρουσιάζουν τα κλασσικά χαρακτηριστικά επαφών p-n, ενώ στο σχήμα 9.16 και 9.17 οι αντίστοιχες επαφές τύπου p-n απουσία και παρουσία φωτός. Φωτοβολταϊκά στοιχεία p-n με τη συμμετοχή του πολυακετυλενίου έχουν παρουσιάσει αποδόσεις ως και 4.3% (βλέπε σχήμα 9.17).



Σχήμα 9.16: Χαρακτηριστικές ρεύματος-δυναμικού απουσία και παρουσία φωτός της ετεροεπαφής p-(CH)_x/n-CdS.

Σχήμα 9.17: Ενεργειακό διάγραμμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου p-(CH)_x/n-Si.

Στον πίνακα 9.2 δίδονται συγκριτικά στοιχεία φωτοβολταϊκών κυττάρων με ανόργανους και οργανικούς ημιαγωγούς.

Πίνακας 9.2 : Σύγκριση ανόργανων και οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Χαρακτηριστικά	Ανόργανα στοιχεία	Οργανικά στοιχεία
$V_{\text{φως}}$ (mV)	~ 600	~600
$I_{\text{φως}}$ (mA)	~30	~3
FF	~ 0.8	~0.56
η (%)	~14	~5

Παρατηρούμε ότι ενώ το φωτοδυναμικό ανοικτού κυκλώματος κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, το φωτόρρευμα κλειστού κυκλώματος διαφέρει κατά μία τάξη μεγέθους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τις πολύ μικρότερες κβαντικές αποδόσεις.

Η έρευνα και ανάπτυξη για την εύρεση ημιαγωγών οργανικής προελεύσεως, κατάλληλων για φωτοβολταϊκές μετατροπές, αν και έχει να επιδείξει εντυπωσιακές επιδόσεις, βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο.

Τα οργανικά πολυμερή παρουσιάζουν επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προστατευτικά επιστρώματα για τα κλασσικά ηλιακά στοιχεία, ως καταλύτες για την παραγωγή του υδρογόνου κ.α. Σημαντικό πλεονέκτημα των υλικών αυτών αποτελεί η εύκολη τροποποίηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, με την εμφύτευση δοτών ή δεκτών, καθώς και η εύκολη και χαμηλού κόστους παραγωγή τους (π.χ. ηλεκτροχημικός πολυμερισμός).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 1- Φυσική και Φυσικοχημεία των ημιαγωγών

1. Kittel, *Εισαγωγή στη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης*, Εκδ. Πνευματικός.
2. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Norstrand, 1950.
3. R. Smith, *Semiconductors*, Cambridge Univ. Press, 1978.
4. J. Simon, J.J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, 1985.
5. H. Gerischer in "*Physical Chemistry: An Advanced Treatise*", Vol. 9, H. Eyring (ed), Academic Press, 1970.
6. R. Bube, *Εισαγωγή στη Φυσική της στερεάς κατάστασης*, ΕΣΠΙ, Αθήνα, 1995.
7. B. Sarpoval, C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer Verlag 1993.
8. S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley&Sons, N.Y., 1981.
9. J. Pancove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publ., N.Y., 1971.

Κεφάλαιο 2 - Ηλεκτροχημεία- Φυσική Ηλεκτροχημεία

1. Α.Αναστόπουλος, Π. Νικήτας, *Κεφάλαια Φυσικής Ηλεκτροχημείας*, Α.Π.Θ., Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη, 2000.
2. Ι. Μουμτζής, Δ. Σαζού, *Ηλεκτροχημεία*, Εκδόσεις Ζήτη, 1992.
3. Ν. Κατσάνος, *Φυσικοχημεία*, Βασική Θεώρηση, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 1993.
4. Δ. Γιαννακουδάκης, *Φυσική Χημεία Ιονικών και Ηλεκτροδιακών Δράσεων*, Εκδόσεις Ζήτη, 1986.
5. Γ. Κοκκινίδης, *Αρχές και μέθοδοι μελέτης ηλεκτροδιακών δράσεων*, Γιαχούδης, Γιαπούλης.
6. P. Atkins, *Φυσικοχημεία*, Τόμος III, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2001.
7. Γ. Καραϊσκάκη, *Φυσικοχημεία*, Εκδόσεις Τραυλός-Ε. Κωσταράκη, 1995.
8. A. Bard, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sohn, N.Y., 1980.
9. J. Bockris, A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, N.Y., 1977.
10. J. Bockris, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, N.Y., 1993.
11. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers Inc., N.Y.

Κεφάλαια 3-9 - Ηλεκτροχημεία και Φωτοηλεκτροχημεία ημιαγωγών, Φωτο-κατάλυση- Φωτοηλεκτροχημική αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας

Βιβλία

1. V. Myamlin, Y. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, 1967.
2. S. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, 1980.
3. Y. Pleskov, Y. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Plenum Press, 1986.
4. Y. Pleskov, *Solar Energy Conversion, A Photoelectrochemical Approach*, Springer Verlag, 1990.
5. H. Finkea, *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, 1988.
6. D.S. Ginley, K. Honda (eds.), *Photoelectrochemistry and Electrosynthesis on Semiconducting Materials*, The Electrochem. Soc., Proceedings 88-14, 1988, N. Y.
7. M. Gratzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, 1989.
8. M. Gratzel, *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, 1983.
9. *Photocatalysis, Science and Technology*, Springer, 2002.
10. Ι. Γεωργιάτσος, *Εισαγωγή στη Βιοχημεία*, 6η Έκδοση, Εκδ. Γιαχούδη, 2005.
11. R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2001.
12. John McHardy and Frank Ludwig (Eds), *Electrochemistry of semiconductors and electronics: processes and devices*, Park Ridge, N.J.,U.S.A. Noyes Publications, c1992.
13. N. Sato, *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*, Amsterdam, New York : Elsevier, 1998.
14. S. Licht, *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 6, Wiley, 2007.
15. N. Serpone, E. Pelizzetti (eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons, N.Y., 1989.
16. M. Schiavello(ed.), *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, 1985, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Holland.

17. M. Schiavello (ed.), Photocatalysis and Environment, Trends and Applications, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on New Trends and Applications of Photoelectrochemistry and Photocatalysis for Environmental Problems, 1988, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Άρθρα Ανασκόπησης

18. YU. V. Pleskov, Solar Energy Conversion In Photoelectrochemical Cells With Semiconductor Electrodes, Progress in Surface Science, Vol. 15, pp. 401-456, 1984.
19. H. Gerischer, in Bolton "Solar Power and Fuels", Academic Press, 1977.
20. Ι. Πούλιος, Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών, Τεχνικά Χρονικά Γ, 13 (1993) 60.
21. H. Tributsch., Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1511–1530.
22. W.P. Gomes and F. Cardon, Electron Energy Levels In Semiconductor Electrochemistry, Progress in Surface Science, Vol. 12, pp. 155-216, 1982.
23. K. Rajeshwar, P. Singh and J. DuBow, Energy Conversion In Photoelectrochemical Systems - A Review, Electrochimica Acta 23, 1978 pp, 1117-1144.
24. M. Archer, Electrochemical aspects of solar energy conversion, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 17.
25. D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, Environ. Sci. Technol., vol. 25 (1991) 1522.
26. A. J. Bard, Photoelectrochemistry And Solar Energy: Progress, Promise And Problems, J. Electroanal. Chem., 168 (1984) 5-20.
27. Allen J. Bard, Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis At Semiconductors, Journal of Photochemistry, 10 (1979) 59 – 75.
28. W.P. Gomes and F. Cardon, Electron Energy Levels In Semiconductor Electrochemistry, Progress in Surface Science, Vol. 12, pp. 155-216, 1982.
29. H. Tributsch Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve, Review, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1511–1530.
30. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 991– 1022.

Επιστημονικά Άρθρα Ιδιαίτερου Ενδιαφέροντος

31. H. Gerischer, Z. Phys. Chemie, NF 26 (1960) 223, 26 (1960) 325, 27 (1961) 48.
32. H. Gerischer, Electrochim. Acta, vol. 35 (1991) 1677.
33. W.P. Gomes and F. Cardon, Electron Energy Levels In Semiconductor Electrochemistry, Progress in Surface Science, Vol. 12, pp. 155-216, 1982.
34. V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, Investigations of the metal-oxide semiconductors promising for photoelectrochemical conversion of solar energy, Solar Energy Materials & Solar Cells 89 (2005) 153–163.
35. Mark S. Wrighton, Peter T. Wolczansk, Arthur B. Ellis, Photoelectrolysis of Water by Irradiation of Platinized n-Type Semiconducting Metal Oxides, Journal of Solid State Chemistry 22,17-29 (1977).
36. H. Gerischer, Photoelectrochemical Catalysis of The Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductor Particles with TiO₂ As an Example, Electrochimica Acta, Vd. 38, No. I, pp. 3-9.1993.
37. H. Gerischer, On The Stability of Semiconductor Electrodes Against Photodecomposition, J. Electroanal. Chem., 82 (1977) 133--143 133
38. H. Gerischer, Electrochemical Photo and Solar Cells Principles and Some Experiments, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58 (1975) 263-274.
39. O.A. Semenikhin, C. Stromberg, M.R. Ehrenburg, U. Konig, J.W. Schultze Photoelectrochemical properties and microstructuring of polythiophenes, Electrochimica Acta 47 (2001) 171–180.
40. T. Kiesewetter, Y. Tomm, H. Tributsch, Composite Materials for Photovoltaics: A Realistic Aim, Solar Energy Materials & Solar Cells 59 (1999) 309-323.
41. A.B. Murphya, et.al., Efficiency of solarwater splitting using semiconductor electrodes, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1999 – 2017.
42. Ye.V. Kuzminskii, G.Ya. Kolbasov, Electrochemical systems for converting solar Energy, Solar Energy Materials and Solar Cells 56 (1999) 93–115.
43. Vladimir M. Aroutiounian, Investigations of the metal-oxide semiconductors promising for photoelectrochemical conversion of solar energy, Solar Energy Materials & Solar Cells 89 (2005) 153–163.
44. Helmut Tributsch Photo-Electrochemical Studies on Intercalation and Semiconducting Intercalation Compounds, Solid State Ionics 9 & 10 (1983) 41-58.

45. D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2363–2376.
46. O.A. Semenikhin, C. Stromberg, M.R. Ehrenburg, J.W. Schultze, Photoelectrochemical properties and microstructuring of polythiophenes, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 171–180.
47. C.D. Lodge and S.H. Pawar, Electrochemical Photovoltaic Cells for Solar Energy Conversion, Review Paper, *Materials Chemistry and Physics*, II (1984) 201-277.
48. James R. Bolton, Solar Cells--A Technology Assessment, *Solar Energy* Vol. 31, No. 5, pp. 483-502 (1983).
49. G. A. Chamberlain, Organic Solar Cells: A Review, *Solar Cells*, 8 (1983) 47 – 83.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ

Φυσικές σταθερές σε μονάδες SI

Μέγεθος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Ταχύτητα φωτός στο κενό	c	2.998 10 ⁸	m s ⁻¹
Σταθερά βαρύτητας	g	9.80665	ms ⁻²
Σταθερά Plank	h	6.63 10 ⁻³⁴	J s
Ατομική Μάζα			
Διηλεκτρική σταθερά κενού	ε ₀	8.85 10 ⁻¹⁴	F cm ⁻¹
Σταθερά Boltzmann	k	1.38 10 ⁻²³	J K ⁻¹
Αριθμός Avogadro	N	6.02 10 ²³	mol ⁻¹
Σταθερά Faraday	F=Ne	9.65 10 ⁴	A s equiv ⁻¹
Στοιχειώδες φορτίο	e	1.6 10 ⁻¹⁹	A s
Σταθερά των αερίων	R	8.315 1.988 0.8206	J K ⁻¹ mol ⁻¹ cal K ⁻¹ mol ⁻¹ L atm ⁻¹ K ⁻¹ mol ⁻¹
	k _B T	25.7 4.12 x10 ⁻²¹	meV J
	RT/F	25.693	mV

Μονάδες πίεσης

1 bar=0.987 atm=10⁵ Nm⁻²=10⁵ Pa=10⁶ dyn cm⁻²=750 torr=750 mmHg

	J	KJ mol ⁻¹	erg	Kcal mol ⁻¹	eV
1 J	1	6.0225 10 ²⁰	10 ⁷	1.4395 10 ²⁰	6.2420 10 ¹⁸
1 KJ mol ⁻¹	1.6604 10 ⁻²¹	1	1.6604 10 ⁻¹⁴	2.3900 10 ⁻¹	1.0363 10 ⁻²
1 erg	10 ⁻⁷	6.0225 10 ⁻¹³	1	1.4395 10 ¹³	6.2420 10 ¹¹
1 Kcal mol ⁻¹	6.9467 10 ⁻²¹	4.184	6.9467 10 ⁻¹³	1	4.3361 10 ⁻²
1 eV	1.6021 10 ⁻¹⁹	9.6490 10	1.6021 10 ⁻¹²	2.3068 10	1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΤΩΝ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

STANDARD POTENTIALS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Selected half-reaction potentials are listed in order of increasingly positive (anodic) assignments, providing a convenient guide to redox couples in a given range of standard potentials. The synopsis consists of two tables, one each for acid and basic solutions, which have been advisedly restricted to selected half-reactions.

<i>Couple</i>	<i>E° (V)</i>	<i>Couple</i>	<i>E° (V)</i>
<i>Standard potentials in acid solutions</i>		Continued	
$(3/2)\text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HN}_3$	-3.10	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.890
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045	$\text{SiO}_2(\text{vit}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.888
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.925	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0.882
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.925	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.81
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.923	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.7626
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.92	$\text{Tl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl} + \text{I}^-$	-0.74
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.916	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$	-0.740
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89	$\text{TlBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0.658
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.84	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.65
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714	$\text{TlCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0.5568
$\text{No}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{No}$	-2.5	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.529
$\text{Md}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Md}$	-2.4	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.52
$\text{Fm}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fm}$	-2.37	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{SbH}_3(\text{g})$	-0.510
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.37	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P}(\text{w}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.508
$\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Y}$	-2.37	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.499
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.34	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nd}$	-2.32	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.424
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sm}$	-2.30	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.4025
$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Gd}$	-2.29	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.356	$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
$\text{Lu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Lu}$	-2.30	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505
$1/2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$	-2.25	$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	-0.35
$\text{Cf}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cf}$	-2.2	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.3382
$\text{Es}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Es}$	-2.2	$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.3363
$\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Am}$	-2.07	$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.280
$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.067	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cm}$	-2.06	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc}$	-2.03	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.268
$\text{Bk}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bk}$	-2.01	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{Cf}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cf}$	-2.0	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{Es}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Es}$	-2.0	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.253
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.97	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0.25
$\text{Fm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fm}$	-1.96	$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23
$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th}$	-1.83	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3$	-0.225
$\text{Np}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Np}$	-1.79	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	-0.2
$\text{Md}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Md}$	-1.7	$\text{CuI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.182
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	-1.70	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	-0.16
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.67	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1522
$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.66	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SiH}_4$	-0.143
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf}$	-1.56	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.1251
$\text{No}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{No}$	-1.2	$\text{WO}_3(\text{c}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.090
$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.2	$\text{P}(\text{w}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3$	-0.063
$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1.191	$\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2$	-0.046
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.13	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$	-0.028
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nb}$	-1.1	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ge}(\text{hex}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.009
		$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000

Continued

Couple	E° (V)
$\text{CuBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Br}^-$	0.033
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.056
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.100
$\text{CuCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.121
$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4$	0.132
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.139 20
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.144
$\text{Np}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{3+}$	0.15
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Sb}_4\text{O}_6 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 4\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{O}$	0.1504
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.158
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.159
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	0.16
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0.1697
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.173
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.22
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$	0.232
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.238
$\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.27
$\text{HCNO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow (1/2)\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.330
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.340
$\text{AgIO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0.354
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.3610
$\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCN}(\text{aq})$	0.373
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.38
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	0.387
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.4491
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.486
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0.49
$\text{RhCl}_6 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.5
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.500
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0.507
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.520
$\text{TeO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.53
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.536
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.546
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuCl}$	0.559
$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.56
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.569
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.59
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.605
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0.636
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.64
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	0.643
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuBr}$	0.654
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 3\text{NH}_4^+$	0.695
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0.698
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0.71
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.739
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.758

Continued

Couple	E° (V)
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Rh}$	0.76
$(\text{SCN})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SCN}^-$	0.77
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.7960
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.7991
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.803
$\text{IrBr}_6^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{IrBr}_6^{3-}$	0.805
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.82
$\text{OsO}_4(\text{c}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.84
$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0.86
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.86
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$	0.861
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{IrCl}_6^{3-}$	0.867
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.9110
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.915
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{AuBr}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.960
$\text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	0.980
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.996
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	1.01
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{PuO}_2^+$	1.02
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.039
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.04
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.055
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{ICl}_2^- + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2$	1.07
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HNO}_3$	1.07
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.12
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.14
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.181
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1.188
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	1.19
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.201
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{NpO}_2^+$	1.24
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	1.275
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1.288
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.297
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.35
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.41
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.44
$\text{PbO}_2(\alpha) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.468
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.478
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.52
$\text{AmO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{AmO}_2^+$	1.59
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.593
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.603
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.604
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.630
$\text{Bk}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Bk}^{3+}$	1.67
$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	1.67
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.674

Continued

Continued

Couple	$E^\circ (V)$
$\text{PbO}_2(\alpha) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.698
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.72
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.72
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.83
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.92
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	1.96
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.980
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.075
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2.153
$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.38
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.430
$\text{Am}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Am}^{3+}$	2.62
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}(\text{aq})$	3.053

Standard potentials in basic solutions

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3.026
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	-2.99
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr} + 2\text{OH}^-$	-2.88
$\text{Y}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Y} + 3\text{OH}^-$	-2.85
$\text{Ho}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ho} + 3\text{OH}^-$	-2.85
$\text{Er}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Er} + 3\text{OH}^-$	-2.84
$\text{Tm}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Tm} + 3\text{OH}^-$	-2.83
$\text{Lu}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Lu} + 3\text{OH}^-$	-2.83
$\text{Gd}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Gd} + 3\text{OH}^-$	-2.82
$\text{Tb}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Tb} + 3\text{OH}^-$	-2.82
$\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2.80
$\text{Sm}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sm} + 3\text{OH}^-$	-2.80
$\text{Dy}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Dy} + 3\text{OH}^-$	-2.80
$\text{Pr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pr} + 3\text{OH}^-$	-2.79
$\text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce} + 3\text{OH}^-$	-2.78
$\text{Nd}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nd} + 3\text{OH}^-$	-2.78
$\text{Pm}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pm} + 3\text{OH}^-$	-2.76
$\text{Yb}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Yb} + 3\text{OH}^-$	-2.74
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.687
$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc} + 3\text{OH}^-$	-2.60
$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2.56
$\text{Am}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Am} + 3\text{OH}^-$	-2.53
$\text{Cm}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cm} + 3\text{OH}^-$	-2.5
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pu} + 3\text{OH}^-$	-2.46
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.310
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{g}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.300
$\text{Np}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Np} + 3\text{OH}^-$	-2.2
$\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + 2\text{OH}^-$	-2.13
$\text{U}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2.10
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2.05
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{TiO} + 2\text{OH}^-$	-1.95
$\text{B}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1.811
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1.7
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.57
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
$\text{ZnS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1.44
$\text{PuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-1.4
$2\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	-1.38
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1.34
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.33
$\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.33
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.285
$\text{CdS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1.255

Continued

Couple	$E^\circ (V)$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.248
$\text{H}_2\text{GaO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.22
$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	-1.14
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.12
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.074
$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.06
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1.04
$\text{HGeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-1.03
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 4\text{OH}^-$	-0.980
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.97
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0.943
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.94
$\text{PbS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0.923
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-0.913
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.91
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.89
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.824
$\text{VO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V} + 2\text{OH}^-$	-0.820
$\text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3\text{OH}^-$	-0.8
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.780
$\text{CdCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.734
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.733
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	-0.72
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691
$\text{FeO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.69
$\text{AsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{Se} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0.67
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.67
$\text{Sb}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.639
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0.622
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0.604
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.594
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.58
$\text{ReO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0.564
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0.542
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.502
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0.476
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^-$	-0.465
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.452
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.45
$\text{NiCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.45
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.44
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.42
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.365
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.36
$\text{Ti}(\text{OH}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + \text{OH}^-$	-0.343
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.33
$\text{Ag}(\text{CN})_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31
$\text{Cu}(\text{SCN}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{SCN}^-$	-0.310
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.29
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.25
$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0.22
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0.100
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.0649
$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TIOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.03
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.058

Continued

<i>Couple</i>	<i>E° (V)</i>
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.07
$\text{HgO}(\text{red}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0977
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	0.1
$\text{VO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{V} + 8\text{OH}^-$	0.120
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.17
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{OH}^-$	0.184
$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	0.20
$\text{PbO}_2(\beta) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{HPbO}_2 + \text{OH}^-$	0.208
$\text{PbO}_2(\beta) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbO}(\text{red}) + 2\text{OH}^-$	0.247
$\text{IO}_5^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.257
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.295
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{PuO}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	0.3
$\text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPbO}_2^- + 3\text{OH}^-$	0.330
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.342
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NH}_3$	0.373
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.374
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	0.42
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0.43
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.47
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.472
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.490
$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0.55
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.584
$\text{RuO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{RuO}_4^{2-}$	0.593
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.62
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.640
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	0.656
$\text{PbO}_4^{4-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPbO}_2^- + 5\text{OH}^-$	0.680
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.681
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0.739
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.766
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.867
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.890
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1.041
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.246
$\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	1.985