



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών  
Διεργασιών  
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

# ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΚΤΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΤΕΛΟΥΣ ΖΩΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ

Αθήνα, Ιούλιος 2023

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας και Καθηγητή Ε.Μ.Π., κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για τις καίριες συμβουλές του κατά τη διάρκεια υλοποίησής του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χάρη Παυλόπουλο για τη συνεχή βοήθεια και καθοδήγησή του τόσο κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας. Οι γνώσεις που μου μετέδωσε σε θεωρητικό και σε εργαστηριακό επίπεδο είναι πολύτιμες.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά της στα πλαίσια της διεξαγωγής των πειραματικών διαδικασιών, καθώς και τους υπόλοιπους Υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για τη γενικότερη συμβολή τους κατά την παρουσία μου στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ, επίσης, την Υποψήφια Διδάκτορα Όλγα-Ανδριάννα Πανίτσα για τη βοήθεια στο χειρισμό του σφαιρόμυλου, όπως και για τη συνεργασία κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων σύνθεσης γεωπολυμερούς.

Τέλος, με αφορμή την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και τους φίλους και συμφοιτητές που με συντρόφευσαν στην πορεία αυτών των χρόνων.

## Περίληψη

Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αξιοποίησης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας είναι η χρήση των φωτοβολταϊκών πάνελ, τα οποία όταν ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους είναι αναγκαίο να ανακυκλωθούν ή να αξιοποιηθούν με εναλλακτικές μεθόδους στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ανάκτηση πυριτίου, της κύριας πρώτης ύλης των φωτοβολταϊκών, για την παρασκευή ενός φωτοκαταλύτη, με στόχο την παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού. Διερευνάται, επίσης, η εναλλακτική χρήση του ανακτημένου πυριτίου στην αλκαλική αντίδραση με NaOH για την παραγωγή αέριου υδρογόνου και η αξιοποίηση του παραπροϊόντος  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  στον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας.

Για την ανάκτηση του πυριτίου από τα πάνελ πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία στους  $550^\circ\text{C}$  και για τον καθαρισμό του από τις εναπομείνουσες προσμίξεις, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα HF και  $\text{HNO}_3$ . Προκειμένου να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική του απόδοση, εφαρμόστηκε χημική επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου, υποβοηθούμενη από άργυρο (Ag) και ο καταλύτης εμπλουτίστηκε με μέταλλα αργύρου, χαλκού (Cu) και πλατίνας (Pt). Ακόμη, πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενός υβριδικού καταλύτη με οξείδιο του κοβαλτίου ( $\text{Si-Co}_3\text{O}_4$ ).

Η διεξαγωγή της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε σε όξινες συνθήκες με  $\text{pH}=3$ , με τη μεθανόλη ως θυσιαζόμενη ένωση, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, προσθέτοντας διαφορετικούς καταλύτες σε πλήθος κύκλων φωτοκατάλυσης. Γενικά, παρατηρήθηκαν χαμηλοί ρυθμοί και αποδόσεις, με τη μέγιστη παραγωγή αέριου υδρογόνου να ανέρχεται στα  $600 \mu\text{mol}$  σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα, με τη συμμετοχή του καταλύτη πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu. Ωστόσο, ο υβριδικός καταλύτης  $\text{Si-Co}_3\text{O}_4$  θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός καθώς εμφάνισε και τη μέγιστη σταθερότητα μεταξύ όλων των τροποποιημένων καταλυτών, με μέσο ρυθμό  $42 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$  και μέγιστη παραγωγή  $270 \mu\text{mol H}_2$  σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα, απόδοση που διατηρεί για τουλάχιστον 4 φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Η αλκαλική αντίδραση πυριτίου προς παραγωγή υδρογόνου, έλαβε χώρα σε δύο είδη διατάξεων και παρουσίασε ικανοποιητικές αποδόσεις της τάξης των 70-85%, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την αναλογία των αντιδραστηρίων, τον όγκο νερού, την κοκκομετρία και το είδος του χρησιμοποιούμενου δείγματος πυριτίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης μεγιστοποιήθηκε λίγο μετά την έναρξή της και είναι υψηλότερος όπου χρησιμοποιείται φωτοκαταλύτης ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά, ανεξάρτητα από το εάν έχει προηγηθεί καθαρισμός. Τέλος, επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι το ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διαλύματος ενεργοποίησης και το παραπροϊόν  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ως στερεός ενεργοποιητής για το γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας.

## Abstract

Photovoltaic Panels form one of the most widespread methods of exploiting Renewable Energy Sources and as they approach their end of life, they need to be either recycled, or utilized alternatively, as part of the sustainable development. This thesis examines the recovery of silicon, which is the main raw material of the panels, in order to prepare a photocatalyst, that will take part in the photocatalytic water splitting production of hydrogen. Another use of the recovered silicon that is investigated, is in the alkaline reaction with NaOH with the aim of producing hydrogen and exploiting  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  for the geopolymerization of fly ash.

To recover silicon from the panels, a thermal treatment was carried out at  $550^\circ\text{C}$  and then the flakes were purified by HF and  $\text{HNO}_3$  solutions. In order to increase silicon's photocatalytic performance, one-step Metal Assisted Chemical Etching, using Ag, and doping with Ag/Cu or Pt took place. Moreover, a Cobalt Oxide ( $\text{Si-Co}_3\text{O}_4$ ) hybrid catalyst was synthesized and evaluated.

The photocatalytic reaction was carried out at  $\text{pH}=3$ , with methanol as a sacrificial agent, under UV radiation, using the prepared catalysts in a number of photocatalytic cycles. In general, low rates and yields were observed and the maximum production of hydrogen came up to  $600\ \mu\text{mol}$  in 6 hours of reactor's operation, in the case of silicon catalyst doped with Ag/Cu. However, the  $\text{Si-Co}_3\text{O}_4$  hybrid catalyst was the most efficient among all modified catalysts, since it exhibited the highest stability for at least 4 consequent photocatalytic cycles with an average rate of  $42\ \mu\text{mol H}_2/\text{h}$  and a maximum production of  $270\ \mu\text{mol H}_2$  in 6 hours of reactor's operation.

The alkaline silicon reaction took place in two different types of devices and showed satisfactory yields up to 70-85%, depending on the temperature, the ratio of the reagents, the volume of water, the granulometry and the type of the silicon sample used. The reaction rate was maximized shortly after its beginning and is higher where a PV-recovered silicon photocatalyst is used, regardless of its purification. Finally, it was confirmed experimentally that the recovered silicon from photovoltaics can be used for the preparation of activation solution and the by-product  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  as a solid activator for geopolymerization of fly ash.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract .....	4
Περιεχόμενα Εικόνων.....	8
Περιεχόμενα Σχημάτων .....	9
Περιεχόμενα Πινάκων .....	10
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	10
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος .....	12
1.1    Εισαγωγή.....	12
1.2    Φωτοβολταϊκά Πάνελ.....	14
1.2.1    Αρχή λειτουργίας φωτοβολταϊκών.....	15
1.2.2 Διαχείριση ενέργειας φωτοβολταϊκού πάνελ .....	16
1.2.3 Δομή μονάδας και συστήματος φωτοβολταϊκού πάνελ.....	17
1.2.4 Γενιές και τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ.....	18
1.2.5 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών και ανάκτηση υλικών .....	20
1.3    Πυρίτιο .....	21
1.3.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες πυριτίου.....	21
1.3.2 Παραγωγή πυριτίου .....	21
1.3.3 Χρήσεις πυριτίου .....	22
1.4    Το πυρίτιο ως ημιαγωγός .....	22
1.4.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα υλικών.....	22
1.4.2 Επίπεδο Fermi .....	24
1.4.3 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών .....	24
1.4.4 Συμπεριφορά πυριτίου ως ενδογενής και εξωγενής ημιαγωγός .....	25
1.5    Φωτοκατάλυση .....	26
1.5.1    Η έννοια της φωτοκατάλυσης και οι εφαρμογές της.....	26
1.5.2    Μηχανισμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.....	27
1.5.3    Φωτοκαταλύτες.....	28
1.5.4    Τροποποίηση και βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτών.....	29
1.5.4    Παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση.....	32
1.6    Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά.....	34
1.6.1 Παραγωγή φωτοκαταλύτη πυριτίου.....	35
1.6.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού.....	36
1.7 Παραγωγή υδρογόνου από την αλκαλική αντίδραση πυριτίου .....	38

1.7.1 Ρυθμός της αντίδρασης και καθοριστικοί του παράγοντες .....	38
1.7.2 Παραπροϊόν πυριτικού νατρίου .....	39
1.8 Σύνθεση γεωπολυμερισμού ιπτάμενης τέφρας .....	40
1.9 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης.....	40
1.9.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC).....	41
1.9.2 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	41
1.9.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ (SEM-EDS).....	43
1.9.4 Φασματομετρία Υπερύθρου (FT-IR) .....	44
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος.....	46
2.1 Ανάκτηση υλικών .....	46
2.1.1 Τεμαχισμός και θερμική επεξεργασία δείγματος .....	46
2.1.2 Διαλογή επιμέρους υλικών και κοσκίνισμα .....	47
2.2 Καθαρισμός δειγμάτων.....	47
2.2.1 Καθαρισμός με νιτρικό οξύ.....	47
2.2.2 Καθαρισμός με υδροφθόριο.....	48
2.3 Κονιορτοποίηση δείγματος.....	48
2.3.1 Πυρίτιο από φωτοβολταϊκά πάνελ.....	48
2.3.2 Πυρίτιο εμπορίου.....	49
2.4 Διεργασίες τροποποίησης .....	49
2.4.1 Χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από άργυρο .....	50
2.4.2 Εμπλουτισμός με χαλκό και άργυρο .....	51
2.4.3 Εμπλουτισμός με πλατίνα.....	51
2.4.4 Σύνθεση υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου .....	52
2.4.5 Χαρακτηρισμός καταλυτών με φυσικές μεθόδους ανάλυσης.....	52
2.5 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου .....	52
2.5.1 Φωτοκαταλυτική διάταξη .....	53
2.5.2 Φάσματα μήκους κύματος πηγών ακτινοβολίας .....	54
2.5.3 Διεξαγωγή πειράματος.....	55
2.6 Παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση πυριτίου με διάλυμα NaOH .....	55
2.6.1 Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου.....	55
2.6.2 Διάταξη AMPTS II.....	56
2.6.3 Κύκλοι Μετρήσεων .....	57
2.6.4 Απομόνωση και χαρακτηρισμός προϊόντος πυριτικού νατρίου.....	58
2.7 Σύνθεση γεωπολυμερούς από πυρίτιο.....	58
2.7.1 Σύνθεση γεωπολυμερούς με διάλυμα ενεργοποίησης .....	58

2.7.2 Παραγωγή στερεού ενεργοποιητή (πυριτικό νάτριο $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας .....	59
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	60
3.1 Ανάκτηση υλικών .....	60
3.2 Καθαρισμός δειγμάτων .....	60
3.3 Διεργασίες τροποποίησης .....	61
3.3.1 Χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από άργυρο .....	61
3.3.2 Εμπλουτισμός με μέταλλα .....	62
3.3.3 Σύνθεση υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου .....	63
3.4 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου .....	65
3.4.1 Δοκιμές σε δείγματα με εναπόθεση αργύρου/χαλκού .....	65
3.4.2 Δοκιμές σε δείγματα με εναπόθεση πλατίνας .....	69
3.4.3 Δοκιμές σε δείγματα υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου.....	70
3.5 Παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση πυριτίου με διάλυμα $\text{NaOH}$ .....	72
3.5.1 Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου .....	72
3.5.2 Κύκλοι μετρήσεων και επεξεργασία αποτελεσμάτων στη διάταξη AMPTS II .....	73
3.5.3 Ανάλυση προϊόντος μεταπυριτικού νατρίου .....	83
3.6 Σύνθεση γεωπολυμερούς από πυρίτιο.....	87
3.6.1 Σύνθεση γεωπολυμερούς με διάλυμα ενεργοποίησης .....	87
3.6.2 Παραγωγή στερεού ενεργοποιητή (πυριτικό νάτριο $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) για το γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας .....	88
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	90
4.1 Παρασκευή φωτοκαταλύτη και φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου .....	90
4.2 Σύγκριση και επιλογή φωτοκαταλύτη.....	90
4.3 Αλκαλική αντίδραση πυριτίου προς παραγωγή υδρογόνου .....	91
4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	92
Βιβλιογραφία.....	93

## Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Από το φωτοβολταϊκό κελί στο φωτοβολταϊκό πάνελ και στο φωτοβολταϊκό σταθμό.....	16
Εικόνα 2: Δομή ηλιακού κυττάρου. ....	17
Εικόνα 3: αριστερά: Φωτοβολταϊκό πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου, κέντρο: Φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, δεξιά: Φωτοβολταϊκό πάνελ άμορφου πυριτίου [17]. ....	19
Εικόνα 4: Γενιές και τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ [22].....	19
Εικόνα 5: Κύκλος ζωής φωτοβολταϊκού πάνελ. ....	20
Εικόνα 6: Το πυρίτιο.....	21
Εικόνα 7: Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου με συμπεριφορά ημιαγωγού n-τύπου [34].....	26
Εικόνα 8: Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου με συμπεριφορά ημιαγωγού p-τύπου [34].....	26
Εικόνα 9: Βελτίωση απόδοσης ενός ημιαγωγού μέσω: Α) Εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από τη VB, Β) Στενής ζώνης χάσματος, C) Εντοπισμένων καταστάσεων κάτω από τη CB D) Σχηματισμού και τροποποίησης χρωματικών κέντρων στη ζώνη χάσματος E) Επιφανειακής τροποποίησης. ....	29
Εικόνα 10: Σχηματική παρουσίαση του μηχανισμού της επιφανειακής προσβολής ενός σταδίου υποβοηθούμενη από Ag [41]. ....	30
Εικόνα 11: Δομή του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού [9].....	34
Εικόνα 12: Βασικά μέρη συστήματος αέριας χρωματογραφίας.....	41
Εικόνα 13: αριστερά: φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, δεξιά: κομμάτια φωτοβολταϊκού πάνελ μετά τον τεμαχισμό. ....	47
Εικόνα 14: Περιστρεφόμενο κυλινδρικό κόσκινο Trommel. ....	47
Εικόνα 15: Εργαστηριακός μύλος άλεσης. ....	49
Εικόνα 16: Πλακίδιο εμπορίου μονοκρυσταλλικού πυριτίου: αριστερά: πριν τη θραύση, δεξιά: κατόπιν θραύσης. ....	49
Εικόνα 17: Σχηματική διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (αριστερά) και εργαστηριακός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας (δεξιά). ....	53
Εικόνα 18: Εξωτερική όψη του συστήματος φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα και μονάδας ψύξης.....	54
Εικόνα 19: Φάσμα εκπομπής λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας.....	54
Εικόνα 20: Φάσμα εκπομπής λάμπας ορατής ακτινοβολίας. ....	54
Εικόνα 21: Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου: αριστερά: αρχική μορφή του διαλύματος κατά την προσθήκη Si, δεξιά: διάταξη αλκαλικής αντίδρασης και συλλογής αερίου.....	56
Εικόνα 22: Συσκευή AMPTS II: αριστερά: θερμοστατικό υδατόλουτρο, δεξιά: συσκευή μέτρησης όγκου.....	57
Εικόνα 23: αριστερά: μηχανήμα ανάδευσης τσιμέντου, δεξιά: τοποθέτηση διαλύματος ενεργοποίησης σε μήτρα. ....	59
Εικόνα 24: Όργανο μέτρησης μηχανικών αντοχών, αριστερά: κάμψη, δεξιά: θλίψη. ....	59
Εικόνα 25: Κομμάτι φωτοβολταϊκού πάνελ μετά την έψηση. ....	60
Εικόνα 26: Αποθήκευση ηλεκτροδίων χαλκού (αριστερά), πυριτίου (δεξιά) κατόπιν διαλογής. ....	60
Εικόνα 27: Κομμάτια πυριτίου μετά την έκπλυση με νερό και ακετόνη.....	60
Εικόνα 28: Ανακτημένο δείγμα πυριτίου μετά τον καθαρισμό με HNO <sub>3</sub> (αριστερά) και μετά τον καθαρισμό με HF (δεξιά). ....	61
Εικόνα 29: Διάλυμα ανακτημένου Si-AgNO <sub>3</sub> -HF κατά την επιφανειακή προσβολή.....	62
Εικόνα 30: Δείγμα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά (αριστερά) και μονοκρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά) μετά το etching με Ag.....	62



Εικόνα 31: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) σε δείγμα καταλύτη πυριτίου με εναπόθεση πλατίνας. ....	63
Εικόνα 32: Δείγματα ανακτημένου πυριτίου λειοτριβημένου με σφαιρόμυλο (αριστερά) και κρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά), μετά τη σύνθεση με οξείδιο του κοβαλτίου. ....	64
Εικόνα 33: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) σε δείγμα υβριδικού καταλύτη πυριτίου με οξείδιο του κοβαλτίου. ....	65
Εικόνα 34: Κατασκευή πλέγματος με κόλλα σιλικόνης και 3 g τροποποιημένου πυριτίου. ...	68
Εικόνα 35: Κατασκευή πλέγματος με carbon paint και 3 g τροποποιημένου πυριτίου. ....	68
Εικόνα 36: Σταθεροποίηση τροποποιημένου πυριτίου σε χάλκινο έλασμα με carbon paint και συγκόλληση στο ανοξειδωτό πλέγμα. ....	69
Εικόνα 37: αριστερά: αντιδραστήρας σε λειτουργία με πλέγμα πυριτίου, δεξιά: αποτελέσματα παραγωγής υδρογόνου.....	69
Εικόνα 38: αριστερά: διάλυμα πυριτικού νατρίου μετά το πέρας της αντίδρασης, δεξιά: παραγόμενη ποσότητα αερίου στον κύλινδρο. ....	73
Εικόνα 39: Δείγματα μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου μετρήσεων. ....	74
Εικόνα 40: Δείγματα μετά την ολοκλήρωση του τρίτου κύκλου μετρήσεων. ....	80
Εικόνα 41: Προϊόν μεταπυριτικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. .	83
Εικόνα 42: Αποξηραμένο υπόλειμμα πυριτίου μετά τη διήθηση.....	83
Εικόνα 43: FT-IR φάσμα αποξηραμένου διηθήματος διάταξης αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου, με 0.1 g Si, 50 mL υδατικού διαλύματος NaOH 4M, 25°C.....	84
Εικόνα 44: FT-IR φάσμα της ένωσης μεταπυριτικού νατρίου [71]. ....	85
Εικόνα 45: FT-IR φάσμα αποξηραμένου διηθήματος διάταξης AMPTS, τρίτου κύκλου μετρήσεων, δείγμα καθαρισμένου πυριτίου, αλεσμένου σε σφαιρόμυλο, ποσότητας 0.8 g Si, αναλογίας 1:20 mol Si:NaOH, 100 mL υδατικού διαλύματος NaOH 1M, 35°C. ....	86
Εικόνα 46: Γεωπολυμερές ιπτάμενης τέφρας με διάλυμα ενεργοποίησης από ανακτημένο Si, μετά από 7 ημέρες σκλήρυνσης.....	87
Εικόνα 47: αριστερά: μίγμα στερεού ενεργοποιητή πριν τη θερμική επεξεργασία, δεξιά: στερεός ενεργοποιητής πυριτικού νατρίου μετά τη θερμική επεξεργασία. ....	88
Εικόνα 48: Φάσμα XRD με ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων πυριτικού νατρίου του στερεού ενεργοποιητή μετά από θερμική επεξεργασία. ....	89

## Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Στόχος έως το 2030 για τη διαχείριση φωτοβολταϊκών πάνελ μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους [8]. ....	13
Σχήμα 2: Φωτοβολταϊκό σύστημα συνδεδεμένο με το οικιακό ηλεκτρικό δίκτυο.....	16
Σχήμα 3: Δομή φωτοβολταϊκού πάνελ. ....	18

Σχήμα 4: Ενεργειακά διαγράμματα μονωτών, ημιαγωγών και μετάλλων.....	23
Σχήμα 5: Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς και (3) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [32].....	24
Σχήμα 6: Σχέση μεταξύ ενέργειας χάσματος επιλεγμένων ημιαγωγών και δυναμικών οξειδοαναγωγής της διάσπασης του νερού [49]. ....	35
Σχήμα 7: Σχηματική παρουσίαση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου μέσω διάσπασης του νερού με φωτοκαταλύτη το TiO <sub>2</sub> εμπλουτισμένο με Pt. ....	36
Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμερου FTIR με συμβολόμετρο Michelson [69].....	45
Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας. ....	46
Σχήμα 10: Διεργασίες τροποποίησης και εμπλουτισμού με πλατίνα ανακτημένου και μεταλλουργικού πυριτίου. ....	52

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Ενέργειες χάσματος (eV) για γνωστούς φωτοκαταλύτες [39]. ....	29
Πίνακας 2: Ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου από την αντίδραση φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού με χρήση φωτοκαταλύτη πυριτίου και θυσιαζόμενης ένωσης μεθανόλης [54]. ....	37
Πίνακας 3: Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στον πρώτο κύκλο μετρήσεων. ....	75
Πίνακας 4: Μέγιστη ογκομετρική παροχή ανά δείγμα στον πρώτο κύκλο και χρόνος εμφάνισής της.....	77
Πίνακας 5: Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων.....	77
Πίνακας 6: Μέγιστη ογκομετρική παροχή ανά δείγμα στο δεύτερο κύκλο και χρόνος εμφάνισής της.....	79
Πίνακας 7: Ποσοότητες και αναλογίες αντιδραστηρίων ανά δείγμα. ....	80
Πίνακας 8: Ενδεικτική απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στον τρίτο κύκλο μετρήσεων.....	81
Πίνακας 9: Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα πριν και μετά τη διήθηση στον τρίτο κύκλο μετρήσεων. ....	83
Πίνακας 10: Ταυτοποίηση FT-IR κορυφών ανά μήκος κύματος [63]. ....	85
Πίνακας 11: Ταυτοποίηση FT-IR κορυφών ανά μήκος κύματος. ....	87
Πίνακας 12: Απόδοση διαφορετικών φωτοκαταλυτών στην αντίδραση διάσπασης του νερού. ....	91

## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

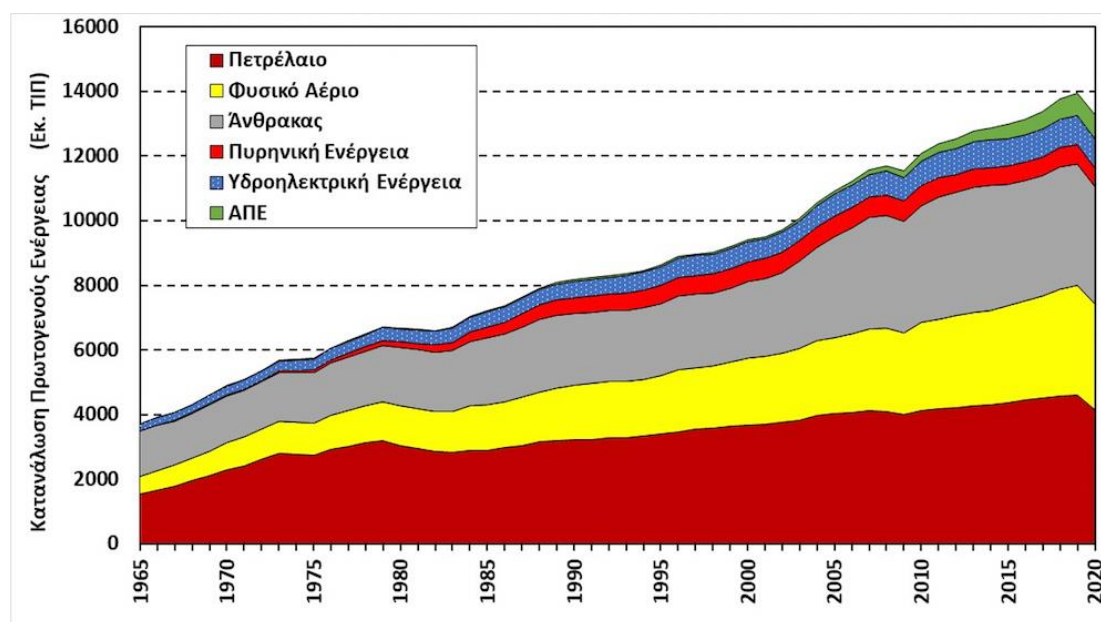
Διάγραμμα 1: Διαχρονική μεταβολή παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας.....	12
Διάγραμμα 2: Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=10 (NaOH), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control).....	65
Διάγραμμα 3: Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=7, καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control). ....	66
Διάγραμμα 4: Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control).....	66
Διάγραμμα 5: Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu.....	67
Διάγραμμα 6: Υδατικό διάλυμα 10% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Pt. ....	70

Διάγραμμα 7: Υδατικό διάλυμα 10% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 0.5gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3, υβριδικός καταλύτης πυριτίου/οξειδίου του κοβαλτίου. ....	71
Διάγραμμα 8: Ραβδόγραμμα ρυθμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε $\mu\text{mol H}_2/\text{h}$ , με χρήση υβριδικού καταλύτη Si-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	72
Διάγραμμα 9: Παραγόμενος όγκος H <sub>2</sub> ως προς χρόνο στον πρώτο κύκλο μετρήσεων. ....	75
Διάγραμμα 10: Ογκομετρική ροή H <sub>2</sub> ως προς χρόνο στον πρώτο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες.....	76
Διάγραμμα 11: Παραγόμενος όγκος H <sub>2</sub> ως προς χρόνο στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων. ....	78
Διάγραμμα 12: Ογκομετρική ροή H <sub>2</sub> ως προς χρόνο στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες. ....	79
Διάγραμμα 13: Ενδεικτική ογκομετρική ροή H <sub>2</sub> ως προς χρόνο στον τρίτο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες. ....	82

## Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

### 1.1 Εισαγωγή

Στις σύγχρονες ανεπτυγμένες κοινωνίες, η ενέργεια καθορίζει την ποιότητα ζωής των ανθρώπων, καθώς αποτελεί καταλυτικό παράγοντα για το σύνολο των καθημερινών τους δραστηριοτήτων. Υπέρογκα ποσά καταναλώνονται στη βιομηχανία, τον αγροτικό και κτηνοτροφικό τομέα και τις μεταφορές. Ως εκ τούτου, η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας, με κύρια μορφή αυτή της ηλεκτρικής, είναι αναγκαία για την οικονομική ανάπτυξη, με αποτέλεσμα τα τελευταία 55 χρόνια να σημειώνει τετραπλασιασμό. Παρατηρώντας το ακόλουθο Διάγραμμα 1, διαπιστώνεται η διαχρονική ανοδική μεταβολή στην ετήσια κατανάλωση ενέργειας του πλανήτη (υπολογισμένη σε Τόνους Ισοδύναμου Πετρελαίου-Τ.Ι.Π.).



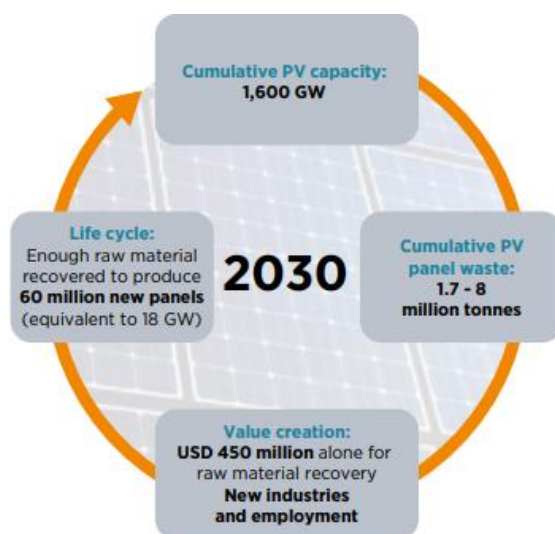
Διάγραμμα 1: Διαχρονική μεταβολή παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας.

Γι' αυτό τα τελευταία χρόνια, η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) βαίνει διαρκώς αυξανόμενη, με την παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση να εξακολουθεί να καλύπτεται σε ποσοστό περίπου 85% από συμβατικά καύσιμα. Δεδομένης, όμως, της αύξησης του πληθυσμού στις αναπτυσσόμενες χώρες, ο χρόνος εξάντλησης των τεχνικο-οικονομικά απολήψιμων βεβαιωμένων ενεργειακών αποθεμάτων του πλανήτη τοποθετείται στα τέλη του 21ου αιώνα [1]. Για την αντιμετώπιση της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων και του φαινομένου του θερμοκηπίου, η ανάγκη χρήσης των ΑΠΕ καθίσταται επιτακτική. Οι ΑΠΕ θεωρούνται μορφές καθαρής, πράσινης ενέργειας, είναι φιλικές προς το περιβάλλον και μπορούν να καλύψουν ακόμα και ενεργειακές ανάγκες των νοικοκυριών, με δυνατότητα παροχής ενέργειας μηδενικών εκπομπών αέριων ρύπων. Μάλιστα, μεταξύ όλων των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η ηλιακή είναι διαθέσιμη στην πλειοψηφία των χωρών του κόσμου, γι' αυτό θεωρείται το πιο ικανό και διαδεδομένο υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων [2].

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας καθίσταται δυνατή από τα φωτοβολταϊκά πάνελ. Σχεδόν το 4% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται με εκμετάλλευση της ηλιακής, όταν το σύνολο των 5 κύριων

ανανεώσιμων πηγών (αιολική, ηλιακή, γεωθερμική, υδροηλεκτρική και βιομάζα) αντιπροσωπεύει το 28% της συνολικής [3]. Τα ποσοστά αυτά δικαιολογούνται, καθώς η χρήση των φωτοβολταϊκών είναι τόσο διαδεδομένη που εντοπίζεται σε εκτάσεις γης (φωτοβολταϊκά πάρκα) και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, έως και σε στέγες σπιτιών για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προς οικιακή χρήση [4].

Στο τέλος του κύκλου ζωής τους, δηλαδή σε χρονικό διάστημα περίπου 20-25 χρόνων, τα φωτοβολταϊκά πάνελ εμφανίζουν τοξική συμπεριφορά προσβάλλοντας τόσο επίγεια, όσο και υδάτινα περιβάλλοντα σε περίπτωση απόθεσής τους σε χωματερές. Επίσης, μπορούν να εντείνουν την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και γενικότερα να προκαλέσουν σοβαρές περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις. Εξαιτίας όλων αυτών, η ανακύκλωση των πάνελ, όπως και η επεξεργασία τους για την ανάκτηση πρώτων υλών, κρίνεται ζωτικής σημασίας, πόσο μάλλον τα επόμενα χρόνια που τα απόβλητά τους αναμένεται να αυξηθούν ραγδαία, λόγω της ανερχόμενης χρήσης τους [5]. Με αφορμή αυτών, έχουν θεσπιστεί κανονισμοί και οδηγίες υποχρεωτικής διαχείρισης των πάνελ με στόχο τη μετάβαση σε ένα βιώσιμο κύκλο ζωής. Μία από αυτές τις οδηγίες είναι η Πρωτοβουλία PV Cycle, σύμφωνα με την οποία η ευρωπαϊκή βιομηχανία φωτοβολταϊκών δεσμεύεται να συλλέγει τουλάχιστον το 65% των φωτοβολταϊκών που έχουν εγκατασταθεί στην Ευρώπη από το 1990 και να ανακυκλώνει το 85% των υλικών [6]. Ακόμη, ο κανονισμός IRENA προβλέπει ότι το 2050 η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων θα ανέρχεται στους 212 Mt και προβάλλει την προσέγγιση μιας κυκλικής οικονομίας, η οποία μπορεί να αποτρέψει δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ταυτόχρονα να προσφέρει οικονομικά και κοινωνικά οφέλη [7]. Συγκεκριμένα, θέτει ως στόχους μέχρι το 2030 την αύξηση της ενεργειακής χωρητικότητας των φωτοβολταϊκών πάνελ και τη διαχείριση των αποβλήτων, ώστε να πραγματοποιηθεί ανάκτηση πρώτων υλών μέσω της απασχόλησης ανθρώπινου δυναμικού παράγοντας, έτσι, 60 εκατομμύρια νέα πάνελ (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1:** Στόχος έως το 2030 για τη διαχείριση φωτοβολταϊκών πάνελ μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους [8].

Κατά την ανάκτηση υλικών από τη φωτοβολταϊκή μονάδα, το πυρίτιο είναι το σημαντικότερο συστατικό. Η σύγχρονη τεχνολογία ανακύκλωσης του πυριτίου

επιτρέπει την ανάκτηση του αρχικού 60%, μία τιμή που θεωρείται χαμηλή. Δεδομένου του υψηλότερου κόστους παραγωγής του, κρίνεται αναγκαία η επαναχρησιμοποίησή του ή έστω η αξιοποίηση των ιδιοτήτων του. Μία από τις κυριότερες ιδιότητες του πυριτίου είναι η λειτουργία του ως ημιαγωγός, ο οποίος ύστερα από κατάλληλες τροποποιήσεις μπορεί να αποκτήσει συμπεριφορά φωτοκαταλύτη.

Πολλές αναφορές κάνουν λόγο για τη φωτοκαταλυτική δράση του πυριτίου στην αντίδραση διάσπασης του νερού ως διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Αυτή είναι μία από τις πλέον υποσχόμενες διεργασίες για τη φωτοχημική μετατροπή και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας με πολυάριθμα οφέλη. Το κυριότερο εξ' αυτών είναι η παραγωγή υδρογόνου, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως κελί καυσίμου. Λόγω του μικρού βάρους του μορίου του, η αποθηκευμένη ενέργεια ανά μονάδα μάζας υδρογόνου ( $119 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) είναι πολύ υψηλή, περίπου έξι φορές μεγαλύτερη από αυτήν του πετρελαίου ( $19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Επίσης, αποτελεί ιδανικό καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική με πολύ υψηλές αποδόσεις (>60%), καθώς δεν υπόκεινται στους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των μηχανών εσωτερικής καύσης [9].

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται κατά κύριο λόγο τη χρήση του ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά πάνελ ως φωτοκαταλύτη προς παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση διάσπασης του νερού. Εξετάζονται ακόμα εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης του πυριτίου, με την ταυτόχρονη εκμετάλλευση όλων των παραπροϊόντων στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας και του εκμηδενισμού των αποβλήτων.

Με την προϋπόθεση, λοιπόν, επίτευξης λογικών αποδόσεων στη φωτοκαταλυτική αντίδραση διάσπασης του νερού, τίθενται τα θεμέλια μιας τεχνολογικής ανακάλυψης βασισμένης στην οικονομία του πράσινου υδρογόνου. Το αέριο υδρογόνο, συνδυαστικά με τον άνθρακα κατά τη δέσμευση του  $\text{CO}_2$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία για τη διύλιση αργού πετρελαίου, τη σύνθεση αμμωνίας για την παραγωγή λιπασμάτων, την παραγωγή μεθανόλης για τη σύνθεση πλαστικών και λοιπών, ή ως καύσιμο για τις μεταφορές. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, όπου αντιδρά χημικά με το οξυγόνο για να παράγει ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να εκπέμπει ρύπους ή αέρια θερμοκηπίου, με μοναδικό παραπροϊόν τους υδρατμούς [10]. Ξεκινώντας, λοιπόν, από φωτοβολταϊκά πάνελ στο τέλος κύκλου ζωής τους τα οποία έχουν φαινομενικά μηδενική αξία, μπορεί να επιτευχθεί η παραγωγή ενός πολύτιμου πράσινου καυσίμου, του υδρογόνου.

## 1.2 Φωτοβολταϊκά Πάνελ

Τα φωτοβολταϊκά (PV) είναι συστήματα που χρησιμοποιούνται ευρέως από το 1970 και μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των φωτοβολταϊκών κυψελών, οι οποίες αποτελούνται από κρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και όταν εκτεθούν στο ηλιακό φως, αξιοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Η εκτεταμένη χρήση τους σε διαφορετικές κλίμακες, αποτελεί ένδειξη ότι το ανθρώπινο είδος δύναται πλέον να καλύπτει ένα ουσιαστικό μέρος των ενεργειακών του αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς να καίει ορυκτά καύσιμα (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) [4,11].

Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης των φωτοβολταϊκών επικεντρώνονται στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και άλλων βλαβερών αερίων ρύπων που παράγονται κατά την καύση των συμβατικών καυσίμων. Άλλωστε η εξάντληση των αποθεμάτων των τελευταίων, καθιστά επιτακτική την έγκαιρη αντικατάστασή τους με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [12]. Άλλα αξιοσημείωτα οφέλη που παρέχουν είναι ότι η πηγή ενέργειας που χρησιμοποιούν, η ηλιακή, είναι ανεξάντλητη, έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, καθώς και αμελητέο κόστος συντήρησης, ενώ παράγουν ενέργεια με μηδενικό κόστος. Ωστόσο, ως βασικό μειονέκτημά τους αναφέρεται το κόστος κατασκευής και εγκατάστασης.

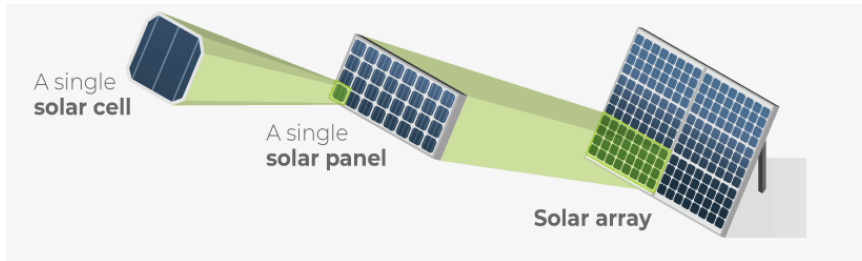
Γι' αυτό, άλλωστε, κύριος μελλοντικός στόχος είναι η ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής, χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα πρώτων υλών ώστε να κατασκευάζονται πιο λεπτά κελιά. Ταυτόχρονα, μελέτες επικεντρώνονται στην επίτευξη υψηλότερης απόδοσης των συστημάτων με χρήση πιο προσιτών και λιγότερο καθαρών υλικών, όπως και με τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση της αξιοπιστίας των βοηθητικών συστημάτων [4,13].

### 1.2.1 Αρχή λειτουργίας φωτοβολταϊκών

Η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών βασίζεται στο «φωτοβολταϊκό φαινόμενο», το οποίο παρατηρήθηκε πρώτη φορά από το Γάλλο φυσικό Edmond Becquerel το 1839. Σύμφωνα με αυτό, κατά την έκθεση ορισμένων υλικών σε φωτεινή ακτινοβολία, ιοντίζεται μία περιοχή του φράγματος δυναμικού τους και προκύπτει πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων των ατόμων τους. Τέτοιου είδους υλικά ονομάζονται ημιαγωγοί και χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι το πυρίτιο, το αρσενιούχο γάλλιο και το θειούχο κάδμιο. Έτσι, δημιουργείται ρεύμα στο ήδη υπάρχον ηλεκτρικό πεδίο του φωτοβολταϊκού στοιχείου, το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρική γεννήτρια και μπορεί να παρέχει ισχύ σε μια μονάδα, με τροφοδοσία την ιονίζουσα ακτινοβολία [14].

Ύστερα από περίπου 100 έτη, το 1946, ο Russel Ohl ανακάλυψε το πρώτο σύγχρονο ηλιακό κελί κατασκευασμένο από πυρίτιο. Έκτοτε, ξεκίνησαν να κατασκευάζονται ηλιακά κελιά με βάση λεπτά στρώματα πυριτίου που μετέτρεπαν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική [15]. Η πρώτη φωτοβολταϊκή μονάδα από πυρίτιο κατασκευάζεται από την Bell Laboratories το 1954, όπου δημιουργήθηκαν ηλιακά κελιά τα οποία μπορούσαν να μετατρέψουν ποσοστό περίπου 4% της ηλιακής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια για τις ηλεκτρικές ανάγκες του εργαστηρίου. Τη δεκαετία του '70 η φωτοβολταϊκή τεχνολογία αναπτύσσεται, χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά σαν βάση κατασκευής των πάνελ και βρίσκει πολλαπλές εφαρμογές σε διαφορετικούς τομείς [16].

Δεδομένου ότι ένα ηλιακό (φωτοβολταϊκό) κελί έχει συνήθως τετράγωνο σχήμα διαστάσεων 10×10 cm, παράγει πολύ μικρή ισχύ (συνήθως μικρότερη από 2W), οπότε χρησιμοποιείται σπάνια μόνο του. Γι' αυτό ενώνεται ηλεκτρικά στη σειρά ή παράλληλα με άλλα, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε τάση και ένταση ρεύματος, δημιουργώντας ένα φωτοβολταϊκό πάνελ. Πολλαπλά πάνελ, στη συνέχεια, συνδέονται μεταξύ τους ώστε να προκύψουν οι φωτοβολταϊκοί σταθμοί.



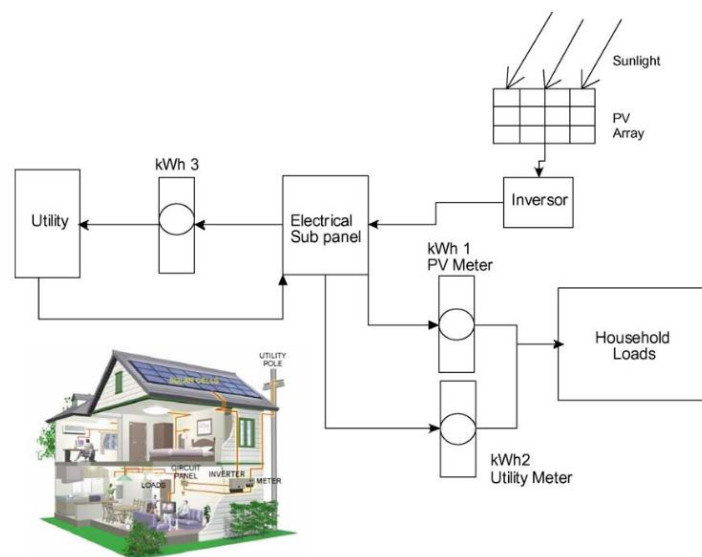
**Εικόνα 1:** Από το φωτοβολταϊκό κελί στο φωτοβολταϊκό πάνελ και στο φωτοβολταϊκό σταθμό.

Όσον αφορά στη σύνδεση των κελιών, η παράλληλη σύνδεση αυξάνει μεν την ένταση του ρεύματος, αποφεύγεται δε, καθώς μεγαλύτερη ένταση ρεύματος προϋποθέτει μεγαλύτερες διατομές αγωγών και συνεπάγεται μεγαλύτερες απώλειες. Οπότε τα κελιά συνήθως συνδέονται σε σειρά, όπου υπάρχει η ίδια ροή ρεύματος ανά κελί, ενώ η τάση είναι ίση με το άθροισμα των τάσεων.

Μέχρι σήμερα, η απόδοση των ηλιακών κελιών και των φωτοβολταϊκών πάνελ που διατίθενται στο εμπόριο, η οποία εκφράζεται ως το ποσοστό μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, κυμαίνεται στο 17-19%. Ωστόσο, αυτή αναφέρεται ότι έχει αγγίζει ερευνητικά ακόμα και το 40% και αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω μελλοντικά, χάρη στη χρήση νέων υλικών [17].

### 1.2.2 Διαχείριση ενέργειας φωτοβολταϊκού πάνελ

Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από τα φωτοβολταϊκά μπορεί είτε να διανεμηθεί στο ηλεκτρικό δίκτυο με τη βοήθεια μετατροπέων, είτε να αποθηκευτεί σε ηλεκτρικούς συσσωρευτές (μπαταρίες) [11]. Στην πρώτη περίπτωση, η ηλεκτρική ενέργεια συνεχούς ρεύματος (DC) που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά, μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) που μπορεί να αξιοποιηθεί από οικιακές ή επαγγελματικές συσκευές.



**Σχήμα 2:** Φωτοβολταϊκό σύστημα συνδεδεμένο με το οικιακό ηλεκτρικό δίκτυο.

Στη δεύτερη περίπτωση, χρησιμοποιώντας μπαταρίες επαρκούς χωρητικότητας, αποθηκεύεται η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται και αξιοποιείται κατά τη διάρκεια



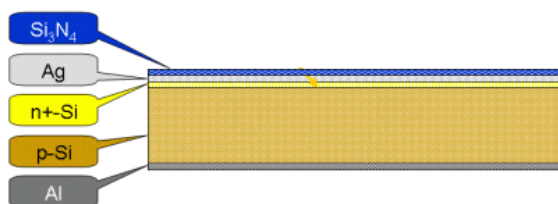
της νύχτας ή σε περιόδους νεφοκάλυψης. Οι μπαταρίες νατρίου-θείου (NaS), αποτελούν μία από τις βέλτιστες επιλογές αποθήκευσης ενέργειας, παρέχοντας ασφαλή, αξιόπιστο και πράσινο ηλεκτρισμό, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα, το κόστος της φωτοβολταϊκής εγκατάστασης [18].

### 1.2.3 Δομή μονάδας και συστήματος φωτοβολταϊκού πάνελ

Ο πιο κοινός ημιαγωγός που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των ηλιακών κελιών είναι το πυρίτιο, αντιπροσωπεύοντας το 95% των πάνελ της αγοράς. Οι κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου αποτελούνται από άτομα πυριτίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους συνθέτοντας ένα κρυσταλλικό πλέγμα που καθιστά τη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρισμό πιο αποδοτική [19].

Για την κατασκευή των ηλιακών κυττάρων, χρησιμοποιείται ένα μίγμα κρυσταλλικού πυριτίου με γάλλιο ή βόριο, δημιουργώντας «ράβδους» πυριτίου. Όταν σε αυτές προστεθεί φώσφορος, τα κύτταρα μπορούν να άγουν τον ηλεκτρισμό. Στη συνέχεια, οι ράβδοι τεμαχίζονται σε λεπτά φύλλα, τα οποία επικαλύπτονται με μία αντιανακλαστική επίστρωση που συμβάλλει στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και χαραζονται λεπτές σχισμές, ώστε να κατευθύνουν τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα ηλιακά κύτταρα ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια μεταλλικών συνδέσμων με τη διεργασία της συγκόλλησης, σχηματίζοντας τα φωτοβολταϊκά πάνελ. Ο αριθμός των ηλιακών κυττάρων που απαρτίζουν το πάνελ ποικίλει ανάλογα με το επιθυμητό μέγεθος. Για την κατασκευή ενός κοινού μεγέθους πάνελ, χρησιμοποιούνται συνήθως 60 ηλιακά κύτταρα, ενώ για εμπορικά projects, χρησιμοποιούνται πάνελ 72 ηλιακών κυττάρων.

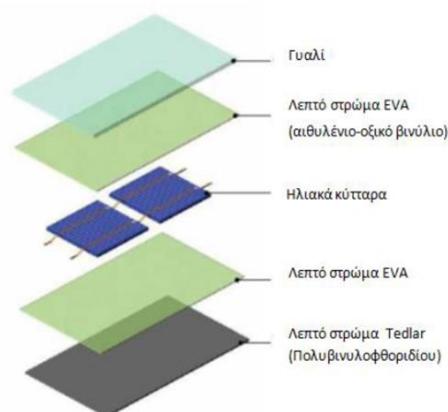
Τα σημαντικότερα τμήματα ενός ηλιακού κελιού (solar cell) είναι δύο στρώματα ημιαγωγικού υλικού τα οποία αποτελούνται από κρυστάλλους πυριτίου (Εικόνα 2). Επειδή το κρυσταλλικό πυρίτιο δεν είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, προτίθενται σ' αυτό προσμίξεις και έτσι δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Στο κάτω στρώμα του ηλιακού κελιού προστίθεται συνήθως βόριο, το οποίο δημιουργεί δεσμούς με το πυρίτιο, οδηγώντας στην ανάπτυξη θετικού φορτίου (p). Στο πάνω στρώμα του ηλιακού κελιού προστίθεται συνήθως φώσφορος, ο οποίος δημιουργεί δεσμούς με το πυρίτιο οδηγώντας στην ανάπτυξη αρνητικού φορτίου (n). Η δημιουργούμενη επιφάνεια μεταξύ των ημιαγωγών τύπου p και n ονομάζεται p-n επαφή (p-n junction) [17].



Εικόνα 2: Δομή ηλιακού κυττάρου.

Για την προστασία των ηλιακών κυττάρων, στο πίσω μέρος τοποθετείται ένα φύλλο κατασκευασμένο από ανθεκτικό πλαστικό υλικό. Συνήθως χρησιμοποιείται πολυβινυλοφθορίδιο, εμπορικά γνωστό ως Tedlar. Στην μπροστινή όψη, τοποθετείται

ένα λεπτό ανθεκτικό γυαλί, προκειμένου να προφυλάσσει τα κύτταρα και τις ηλεκτρικές επαφές από τις ακραίες καιρικές συνθήκες που μπορεί να προκαλέσουν διάβρωση και την υπεριώδη ακτινοβολία. Όλα τα μέρη συγκρατούνται μεταξύ τους με τη βοήθεια στρωμάτων του κολλώδους ελαστομερούς EVA (ethylene vinyl acetate) [6,20].



Σχήμα 3: Δομή φωτοβολταϊκού πάνελ.

Τέλος, τα πάνελ περιβάλλονται από κουτιά σύνδεσης, ώστε να προστατεύονται οι καλωδιώσεις και να διατηρείται η ροή του ηλεκτρισμού προς τον αντιστροφέα (inverter) αποτρέποντας τη αναστροφή της ηλεκτρικής ροής και εξασφαλίζοντας τη σωστή λειτουργία του πάνελ [20].

Ένα τυπικό ενεργειακό φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από το φωτοβολταϊκό πάνελ, τον ρυθμιστή, τη μπαταρία ή ένα γκρουπ μπαταριών και τον μετατροπέα, σε περίπτωση που η εξωτερική μονάδα είναι 220 V (AC) ή 110 V [21].

#### 1.2.4 Γενιές και τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ

Τα φωτοβολταϊκά κατηγοριοποιούνται σε ορισμένες ομάδες με βάση το υλικό κατασκευής τους, την εφαρμογή τους και την εμπορική τους αξία. Οι ομάδες αυτές καλούνται «γενιές» και υποδιαιρούνται σε επιμέρους υποομάδες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους διαφορετικούς «τύπους» φωτοβολταϊκού.

Η πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών, γνωστή ως crystalline silicon, βασίζεται στην τεχνολογία πυριτίου και είναι η κυρίαρχη στην αγορά, χάρη στις υψηλές αποδόσεις του συγκεκριμένου ημιαγωγού. Διακρίνεται στους εξής τρεις τύπους φωτοβολταϊκών: μονοκρυσταλλικού, πολυκρυσταλλικού και άμορφου πυριτίου. Τα πρώτα, θεωρούνται τα πιο αποτελεσματικά με διάρκεια ζωής τα 25 έτη και με υψηλές αποδόσεις που κυμαίνονται στο 15-24%, καθώς αποτελούνται από ένα κομμάτι πυριτίου, γεγονός που καθιστά ευκολότερη τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα δεύτερα, αποτελούνται από μικρότερα μέρη κελιών κρυσταλλικού πυριτίου, κάτι που δυσχεραίνει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και επιφέρει χαμηλότερες αποδόσεις της τάξης των 10-18% και έχει διάρκεια ζωής τα 14 έτη [22]. Γενικά, όσο μεγαλύτερες είναι οι διαστάσεις των μονοκρυσταλλικών επιφανειών του πολυκρυσταλλικού πάνελ, τόσο αυξάνεται και η απόδοσή του. Τέλος, τα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου, δηλαδή μη κρυσταλλικού, είναι εύκαμπτα και παρουσιάζουν μικρές αποδόσεις 6-8% [15,17,23].

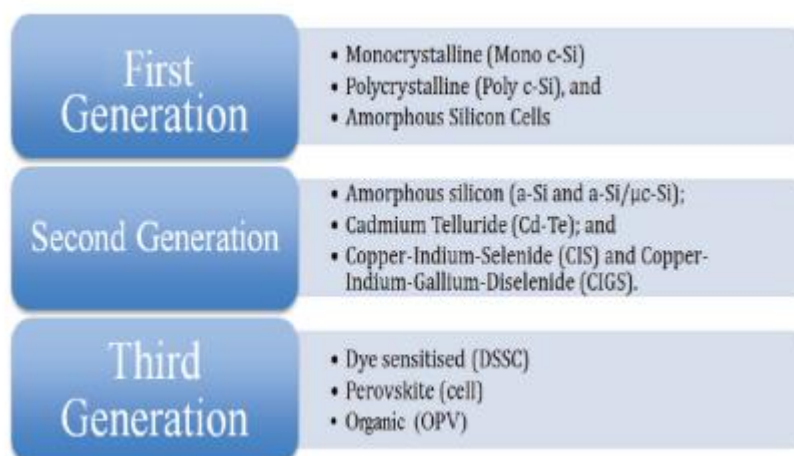


**Εικόνα 3:** αριστερά: Φωτοβολταϊκό πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου, κέντρο: Φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, δεξιά: Φωτοβολταϊκό πάνελ άμορφου πυριτίου [17].

Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διαδεδομένης κατηγορίας είναι η σταθερά υψηλή αποδοτικότητα (23.3-27.6%) και η αφθονία της πρώτης ύλης (πυρίτιο). Ωστόσο, το υψηλό κόστος των υλικών και η δημιουργία σημαντικής ποσότητας αποβλήτων λόγω του τεμαχισμού των πλακιδίων πυριτίου, αποτελούν σοβαρά μειονεκτήματα [23].

Η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών χαρακτηρίζεται ως «thin film» και εμπεριέχει τεχνολογίες άμορφου και λεπτού υμενίου όπως το άμορφο πυρίτιο, το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs), το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και ο ινδιοσεληνιούχος χαλκός (CIGS). Το κόστος των φωτοβολταϊκών δεύτερης γενιάς είναι ελαττωμένο σε σχέση με της πρώτης, όμως και οι αποδόσεις είναι μειωμένες, καθώς κυμαίνονται στο 22-23%.

Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών, χαρακτηρίζεται από τα «concentrator photovoltaics and emerging technologies», περιλαμβάνει ηλιακά στοιχεία κατασκευασμένα από νανοδομές, πολυμερή και χρωστικές ουσίες. Παρά τη χαμηλή απόδοση μετατροπής σε ηλεκτρισμό αυτών των στοιχείων, προσελκύουν ενδιαφέρον λόγω της διαθεσιμότητας των υλικών, της ανταγωνιστικότητας του κόστους, αλλά και της ανεξαρτησίας από τους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται ως συμβατική πρώτη ύλη στα σύγχρονα φωτοβολταϊκά [22,23].



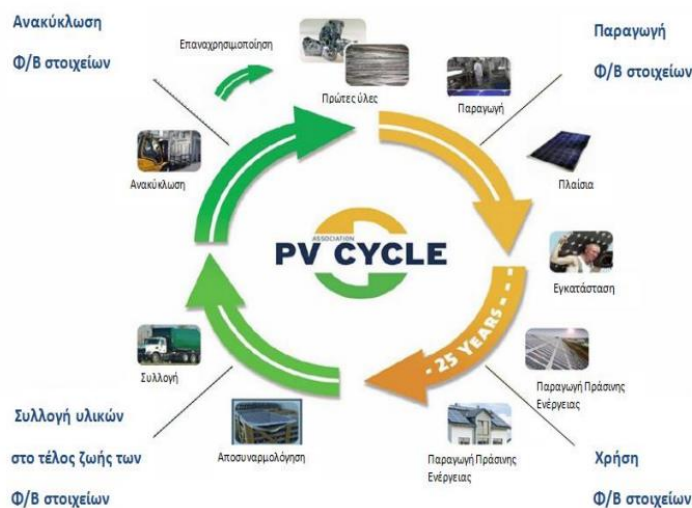
**Εικόνα 4:** Γενιές και τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ [22].

Αξίζει να σημειωθεί, ότι πολλοί θεωρούν ότι υπάρχει και τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών που χαρακτηρίζεται από το χαμηλό κόστος των πολυμερών τρίτης γενιάς, μαζί με την ανθεκτικότητα των καινοτόμων ανόργανων νανοδομών. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ενώσεις όπως τα οξειδία μετάλλων, τα νανοσωματίδια μετάλλων ή ενώσεις οργανικής βάσης [23].

### 1.2.5 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών και ανάκτηση υλικών

Η διάρκεια ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ ορίζεται στα 25 έτη, καθώς μετά το πέρας του συγκεκριμένου διαστήματος δεν μπορεί να εξασφαλιστεί η ικανοποιητική λειτουργία τους. Πρωταρχικός παράγοντας που καθορίζει το χρόνο ζωής ενός πάνελ, είναι η αποσύνθεση του αιθυλενίου οξικού βινυλίου (EVA) από την ηλιακή ακτινοβολία και η επακόλουθη διάβρωση των εσωτερικών υλικών από εξωτερικές επιδράσεις όπως το σπασμένο γυαλί [6]. Σύμφωνα και με μελέτες έκθεσης της εξωτερικής γυάλινης επιφάνειας σε πλήθος ακραίων καιρικών συνθηκών όπως η διάβρωση, οι χημικές αντιδράσεις και οι μηχανικές καταπονήσεις, επιβεβαιώνεται η σημαντική μείωση της αποδοτικότητας των πάνελ [24].

Η διαχείριση των φωτοβολταϊκών στο τέλος της λειτουργίας τους είναι απαραίτητη, καθώς εάν τα πάνελ καταλήξουν σε εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων ή σε χώρους υγειονομικής ταφής, ελλοχεύουν σοβαροί κίνδυνοι απελευθέρωσης τοξικών μετάλλων (Pb, Cs, Cr, Bi) στην ατμόσφαιρα μέσω του αποτεφρωτήρα κατά την αεριοποίηση και στο έδαφος, αντίστοιχα. Συνεπώς, η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών καθίσταται επιτακτική σύμφωνα με ευρωπαϊκές και διεθνείς πολιτικές, κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους, αλλά και για οικονομικούς [21,25].



**Εικόνα 5:** Κύκλος ζωής φωτοβολταϊκού πάνελ.

Από την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών μπορούν να ανακτηθούν συστατικά που συνθέτουν το πλαίσιο αλουμινίου, τα ασημένια πλέγματα, τα σύρματα χαλκού και το γυαλί. Στα πολυκρυσταλλικά πάνελ πυριτίου, μπορούν επίσης να ανακτηθούν τα σπάνια μέταλλα όπως το Ίνδιο, το Γάλλιο, το Γερμάνιο και το Τελλούριο, όπως και πλήθος ημιαγωγών και πρώτων υλών. Ακόμη και η ανάκτηση του πυριτίου από τα απόβλητα των φωτοβολταϊκών, παρόλο που υπάρχει σε αφθονία στη φύση, θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αντιστάθμιση της κατανάλωσης του και τη χρησιμοποίησή του σε νέες διεργασίες, συμβάλλοντας στα πλαίσια της ευρύτερης κυκλικής οικονομίας. Για την επίτευξη αυτού, υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές ανακύκλωσης ανάλογα με το είδος του φωτοβολταϊκού, όπως η επισκευή των

εξαρτημάτων του πάνελ και ο διαχωρισμός των μονάδων και η απομόνωση του πυριτίου και άλλων πρώτων υλών [21].

### 1.3 Πυρίτιο

Ανακτώντας, λοιπόν, πυρίτιο από τα φωτοβολταϊκά μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους, μπορεί κάποιος να αποκομίσει πολλά οφέλη χάρη στην ευρεία χρήση του και τις πολλαπλές του ιδιότητες.

#### 1.3.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες πυριτίου

Το πυρίτιο συμβολίζεται ως Si και είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο, καθώς αποτελεί το 26% του φλοιού της Γης. Είναι το δεύτερο στοιχείο της Ομάδας IVA του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό αριθμό 14 και σχετική ατομική μάζα 28.085. Η φυσική του κατάσταση στους 20 °C είναι στερεή, καθώς έχει υψηλό σημείο τήξης στους 1400 °C και το χρώμα του είναι σκούρο γκρι με γαλαζωπή απόχρωση και μεταλλική λάμψη [26]. Ωστόσο, δε θεωρείται μεταλλικό στοιχείο λόγω της μικρής του ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Εικόνα 6: Το πυρίτιο.

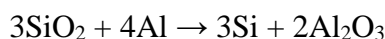
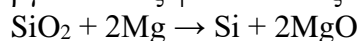
Επιπροσθέτως, το κρυσταλλικό πυρίτιο έχει τετραεδρική δομή, ανάλογη του διαμαντιού, όμως λόγω της μικρότερης ενθαλπίας του δεσμού Si-Si από του C-C, έχει μικρότερη σκληρότητα και χαμηλότερο σημείο τήξης [27]. Σε ατμοσφαιρική πίεση κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή διαμαντιού, η οποία μετατρέπεται σε πλέγμα όταν υποβάλλεται σε πίεση περίπου 15 GPa. Όταν πραγματοποιείται εναπόθεση ατμών σε θερμοκρασίες κάτω των 500 °C μετατρέπεται σε άμορφο πυρίτιο. Σε αντίθεση με τις περισσότερες ενώσεις και στοιχεία, το πυρίτιο συστέλλεται κατά την τήξη και διαστέλλεται κατά την στερεοποίηση [28].

Το στερεό πυρίτιο είναι χημικά αδρανές, οπότε δεν αντιδρά με το οξυγόνο, το νερό και τα υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με το πυρίτιο σε κατάσταση τήξης, το οποίο είναι αρκετά δραστικό, καθώς αντιδρά με την πλειοψηφία των μετάλλων και ανάγει τα πιο πολλά οξειδία των μετάλλων. Δεν εντοπίζεται ποτέ ελεύθερο στη φύση, αλλά σε συνδυασμό με οξυγόνο, δημιουργώντας δεσμούς Si-O. Εμφανίζεται με τη μορφή πυριτικών ή αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως είναι η άργιλος, ο αμίαντος, κλπ και, επίσης, με τη μορφή οξειδίων του πυριτίου SiO<sub>2</sub>, όπως είναι ο χαλαζίας, ο αχάτης, κλπ [27].

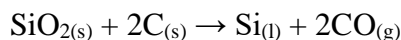
Τέλος, ύψιστης σημασίας είναι και η συμπεριφορά του ως ημιαγωγός με διάκενο ζώνης (band gap) 1,12 eV στους 25°C [29]. Αυτή θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω.

#### 1.3.2 Παραγωγή πυριτίου

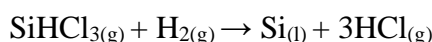
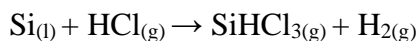
Η παραγωγή του πυριτίου ανέρχεται στους 0.5 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Παρασκευάζεται εργαστηριακά σε σχετικά καθαρή μορφή με αναγωγή του διοξειδίου του πυριτίου με μαγνήσιο ή αργίλιο όπως φαίνεται στις ακόλουθες εξισώσεις:



Για την παρασκευή πυριτίου μεγαλύτερης καθαρότητας (σε υγρή μορφή), πραγματοποιείται θέρμανση του διοξειδίου του πυριτίου με άνθρακα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 2000 °C:



Σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η παραγωγή υπερκάθολου πυριτίου, το παραγόμενο πυρίτιο της παραπάνω αντίδρασης, θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση ρεύματος αερίου υδροχλωρίου. Το προϊόν τριχλωροσιλάνιο υπόκειται σε διαδοχικές αποστάξεις, μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή καθαρότητα, με προσμίξεις της τάξης του ppb.



Εναλλακτικά, για παραλαβή πυριτίου ακόμα μεγαλύτερης καθαρότητας (προσμίξεις κατώτερες της τάξης των ppb), μπορεί να εφαρμοστεί η τεχνική τηγμένης ζώνης [27].

### 1.3.3 Χρήσεις πυριτίου

Το στοιχειακό πυρίτιο χρησιμοποιείται κατεξοχήν στην κατασκευή κραμάτων, αφού εάν προστεθεί στο χάλυβα, το χυτοσίδηρο και σε άλλα ελαφρά κράματα βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες και την αντοχή τους στην οξείδωση. Επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή σιλικόνης. Πρόκειται για πολυμερή διαφόρων σιλοξανών, δηλαδή αλυσίδων πυριτίου-οξυγόνου με δύο μεθυλικές (ή άλλες οργανικές) ομάδες συνδεδεμένες σε κάθε άτομο πυριτίου. Συγκεκριμένα, το λάδι και το καουτσούκ σιλικόνης έχουν ευρεία εφαρμογή σε καλλυντικά και σε τομείς κατασκευής, όπως διαφόρων ειδών κουζίνας, ανταλλακτικών αυτοκινήτων, αδιάβροχων στεγανωτικών στα μπάνια και άλλων. Επίσης, διάφορα πυριτικά ορυκτά, όπως και η silica (διοξείδιο του πυριτίου) περιέχονται στο γρανίτη και σε άλλους λίθους. Συγκεκριμένα, άμμος πλούσια σε silica αποτελεί σημαντικό συστατικό του τσιμέντου, ενώ άμμος σχεδόν καθαρής silica, είναι η βάση πολλών μορφών γυαλιού. Βέβαια, το πυρίτιο είναι περισσότερο γνωστό για την εφαρμογή του στην ηλεκτρονική βιομηχανία και, συγκεκριμένα, στην κατασκευή ημιαγωγών και ηλιακών κυψελίδων, δηλαδή φωτοβολταϊκών στοιχείων. Σε αυτόν τον τομέα απαιτείται εξαιρετικά υψηλή καθαρότητα, καθώς η παρουσία μόλις 1 ppb φωσφόρου μπορεί να μειώσει την ειδική αντίσταση του πυριτίου από 150 σε 0.1 kW·cm. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές του ιδιότητες, συχνά εμπλουτίζεται με μικρές ποσότητες βορίου, γαλλίου, φώσφορου ή αρσενικού. Ο καθαρισμός του πυριτίου είναι ιδιαίτερα δαπανηρός για την παραγωγή. Αρκεί να αναφερθεί ότι το υπερκάθαρο πυρίτιο είναι 1000 φορές πιο ακριβό από το μεταλλουργικό, καθαρότητας 99% [26,27].

## 1.4 Το πυρίτιο ως ημιαγωγός

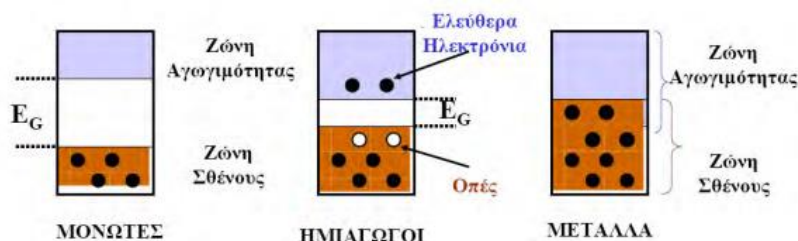
### 1.4.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα υλικών

Σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών, η οποία αφορά σε κρυσταλλικά στερεά των οποίων τα άτομα είναι περιοδικά διατεταγμένα, δημιουργούνται τόσες στάθμες ενέργειας, όσα και τα άτομα του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα, εάν N τα άτομα του κρυστάλλου, κάθε στάθμη ηλεκτρονίων διευρύνεται σε ζώνη ενέργειας με N στάθμες ενέργειας. Σε αυτές τις στάθμες, περιέχονται το πολύ δύο ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή Pauli. Μέσα σε κάθε ζώνη ενέργειας, η ενεργειακή

διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών είναι αμελητέα, οπότε η πρώτη θεωρείται ως ένα ενιαίο σύνολο ενεργειακών σταθμών.

Κάθε ενεργειακή ζώνη καθορίζεται από ένα ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο, τα οποία είναι δυνατόν να συμπληρωθούν με ηλεκτρόνια, με όμοιο τρόπο όπως τα τροχιακά των μορίων. Η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται Ζώνη Σθένους (Valence Band, VB), με ανώτερο άκρο  $E_{VG}$ , ενώ η χαμηλότερη ενεργειακή κενή ζώνη, Ζώνη Αγωγιμότητας (Conduction Band, CB), με κατώτερο άκρο  $E_{CB}$ . Η διαφορά ενέργειας  $E_g$  μεταξύ αυτών των άκρων της Ζώνης Αγωγιμότητας και της Ζώνης Σθένους, ονομάζεται Ενέργεια Ζώνης Χάσματος ή Ενεργειακό Χάσμα (bandgap energy).

Ανάλογα με τη σχετική θέση των  $E_{VG}$  και  $E_{CB}$ , τα στερεά χωρίζονται σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Εάν οι VB και CB επικαλύπτονται, με αποτέλεσμα σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια να μπορούν να κινηθούν σε όλο το εύρος του στερεού, τότε το στερεό είναι μέταλλο. Εάν, όμως, διαχωρίζονται μεταξύ τους με ένα κενό (χάσμα), το οποίο ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap) που δεν επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας χωρίς την προσφορά ενέργειας, τότε το στερεό είναι είτε ημιαγωγός είτε μονωτής [9,30].



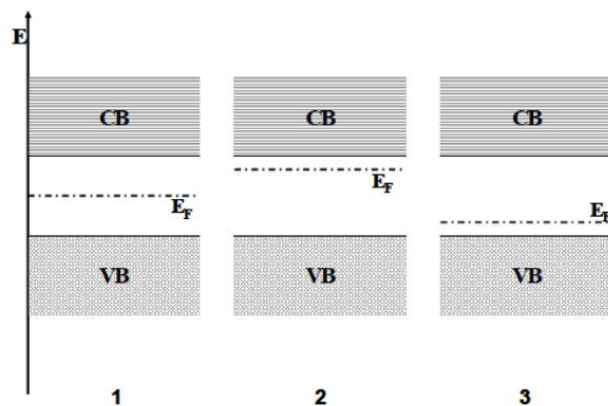
Σχήμα 4: Ενεργειακά διαγράμματα μονωτών, ημιαγωγών και μετάλλων.

Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο των 4 eV, ενώ στους ημιαγωγούς μικρότερο των 4 eV. Επίσης, στους ημιαγωγούς είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με θερμική ή φωτονική διέγερση. Με αυτή την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους, δημιουργείται μία θετικά φορτισμένη κενή θέση, η οποία ονομάζεται «οπή».

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς και εξωγενείς ανάλογα με την καθαρότητά τους. Οι ημιαγωγοί που οφείλουν την ηλεκτρική τους συμπεριφορά στην υπάρχουσα ηλεκτρονική δομή των καθαρών υλικών, δηλαδή στη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, ονομάζονται ενδογενείς. Από την άλλη, οι ημιαγωγοί των οποίων η ηλεκτρική συμπεριφορά υπαγορεύεται από άτομα προσμίξεων, δηλαδή οι ενεργειακές στάθμες προκύπτουν από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο ή την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ενδογενούς, ονομάζονται εξωγενείς. Οι τελευταίοι διακρίνονται σε τύπου n και τύπου p ανάλογα με τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών [30,31].

### 1.4.2 Επίπεδο Fermi

Το επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi  $E_F$ , ορίζεται ως το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή οπές μίας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία. Πρακτικά, χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ημιαγωγών και η μετατόπισή του προκαλεί παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, βρίσκεται ακριβώς στο μέσο της περιοχής του ενεργειακού χάσματος. Σε έναν εξωγενή ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi μετακινείται ανάλογα με το είδος της προστιθέμενης πρόσμιξης. Συγκεκριμένα, σε έναν n-τύπου ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς κάτω από τη Ζώνη Αγωγιμότητας. Αυτό δικαιολογείται, καθώς έχει γίνει προσθήκη ατόμων που είναι δότες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων να είναι αυξημένη. Από την άλλη, στους p-τύπου ημιαγωγούς βρίσκεται λίγο πάνω από τη Ζώνη Σθένους. Αυτό συμβαίνει λόγω της προσθήκης δεκτών ηλεκτρονίων, η οποία συνεπάγεται την πιθανότητα αύξησης του αριθμού των οπών. Μάλιστα, η θέση του επιπέδου Fermi μπορεί να μετατοπιστεί κατά την επαφή του ημιαγωγού n-τύπου και p-τύπου με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει φορτισμένα είδη [9,31,32].



**Σχήμα 5:** Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (1) ενδογενείς ημιαγωγούς, (2) n-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς και (3) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [32].

### 1.4.3 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών

Η φωτοδιέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει θερμικά ή φωτονικά. Στην περίπτωση της θερμικής διέγερσης, ο ημιαγωγός πρέπει να έχει μικρό ενεργειακό χάσμα ώστε να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στη φωτοδιέγερση, ηλεκτρόνια κατάλληλης ενέργειας προσπίπτουν στον ημιαγωγό. Για να καταφέρει ένα ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, πρέπει να απορροφήσει ένα φωτόνιο, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ελεύθερου ηλεκτρονίου και ελεύθερης οπής στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο, οι φωτοπαραγόμενοι φορείς συμβάλλουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων φορτίου και κατ' επέκταση στην αύξηση της αγωγιμότητας. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενεργειακή χάσματος, δηλαδή, σύμφωνα με το νόμο του Planck, είναι αναγκαία η συνθήκη:  $h\nu \geq E_g$  [9,32].

Βάσει αυτών εξηγείται και η φωτοδιέγερση των ημιαγωγών στα φωτοβολταϊκά. Κατά την πρόσπτωση του ηλιακού φωτός, στην επιφάνεια του πάνελ ορισμένα φωτόνια

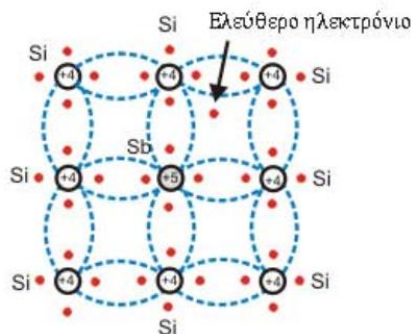


διεγείρονται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Αναλυτικά, το ηλιακό φως είναι μια δέσμη φωτονίων που αποτελείται από διαφορετικά μήκη κύματος, οπότε και από διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος μπορούν να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, απ' όπου μπορούν να βγουν από τη συσκευή και να παράγουν ηλεκτρική ισχύ. Τα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια χάσματος αποτυγχάνουν να διεγείρουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα η προσλαμβάνουσα ενέργεια να μετατρέπεται σε θερμότητα και να απορροφάται από το ηλιακό στοιχείο. Γι' αυτό τα ηλιακά κύτταρα σε άμεσο ηλιακό φως έχουν ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία από αυτή του περιβάλλοντος και για την παραγωγή ηλεκτρισμού από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, δεν απαιτείται η λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες [33].

#### 1.4.4 Συμπεριφορά πυριτίου ως ενδογενής και εξωγενής ημιαγωγός

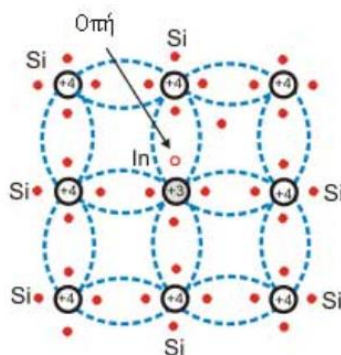
Το πυρίτιο θεωρείται ο σημαντικότερος και πιο ευρεία χρησιμοποιούμενος ημιαγωγός. Συγκεκριμένα, πρόκειται για έναν ενδογενή ημιαγωγό του οποίου η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην υπάρχουσα ηλεκτρονιακή δομή του καθαρού ατόμου. Συχνά απαντάται με προσμίξεις, καθώς αρκούν ελάχιστες συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων για να αυξήσουν την αγωγιμότητά του. Στο στοιχείο του πυριτίου κάθε ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας του ατόμου συνδέεται με τα γειτονικά του σχηματίζοντας τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Με αύξηση της θερμοκρασίας, σπάζουν οι δεσμοί και το αποδεσμευμένο ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα σθένους αποκτά επιπλέον ενέργεια για την ελεύθερη κίνησή του στον κρύσταλλο. Αυτή η αποδέσμευση του ηλεκτρονίου αφήνει ένα κενό στη στιβάδα σθένους που ονομάζεται «οπή». Στην περίπτωση των προσμίξεων, οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών καθορίζονται πλέον από εξωγενείς παράγοντες και ο ημιαγωγός ονομάζεται εξωγενής [30,34].

Όταν στο πυρίτιο προστεθούν μικρές ποσότητες πεντασθενών στοιχείων της VA ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, όπως P, As, Sb, μια διαδικασία γνωστή ως εμπλουτισμός, αυτό αποκτά προσμίξεις. Τα άτομα της πρόσμιξης ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού και σχηματίζουν εκ νέου ομοιοπολικούς δεσμούς με γειτονικά άτομα. Επειδή τα συγκεκριμένα στοιχεία έχουν πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και δημιουργούνται μόνο τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί, απομένει ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε προστιθέμενο άτομο μετά τη διευθέτηση του πλέγματος. Συνεπώς, η προσθήκη τέτοιων προσμίξεων, έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια και πολύ λίγες οπές στον ημιαγωγό. Αυτά τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του πυριτίου και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, μπορούν να μεταβούν εύκολα σε αυτή, μετατρέποντας το πυρίτιο σε ημιαγωγό καλής αγωγιμότητας. Επειδή στην προκειμένη περίπτωση, η αγωγιμότητα οφείλεται σε πλεόνασμα αρνητικών (negative) φορτίων, δηλαδή μεγαλύτερη συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων από τη συγκέντρωση των οπών, το πυρίτιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός n-τύπου [29,34,35].



Εικόνα 7: Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου με συμπεριφορά ημιαγωγού n-τύπου [34].

Αντίστοιχα, προσθέτοντας προσμίξεις τρισθενών στοιχείων της IIIA ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, όπως B, Al, Ga, υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού τριών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων Si. Συνεπώς, σε κάθε άτομο της πρόσμιξης υπάρχει έλλειμα ηλεκτρονίων και κατ' επέκταση άδειες ζώνες οι οποίες μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια. Οπότε, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού μεταπηδούν στις άδειες ζώνες των ατόμων πρόσμιξης, απελευθερώνοντας σπές. Τότε, δημιουργείται αγωγιμότητα λόγω θετικών (positive) φορτίων που κινούνται στο πλέγμα, με τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων να είναι μικρότερη από αυτή των οπών και το πυρίτιο ονομάζεται ημιαγωγός p-τύπου [29,34,35].



Εικόνα 8: Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου με συμπεριφορά ημιαγωγού p-τύπου [34].

## 1.5 Φωτοκατάλυση

Στη σύγχρονη εποχή, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), οι οποίες κερδίζουν σημαντικό έδαφος χάρη στα πολλαπλά περιβαλλοντικά οφέλη τους. Μερικές από τις σπουδαιότερες μεθόδους αυτής της κατηγορίας, είναι η φωτόλυση (UV), η οζονόλυση ( $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η ομογενής και ετερογενής φωτοκατάλυση. Όλες αυτές βασίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ( $\cdot OH$ ), οι οποίες αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για πολλές οργανικές ενώσεις. Εστιάζοντας στη φωτοκατάλυση, η οποία αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, πρόκειται για μία διεργασία στην οποία λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση με την παρουσία καταλύτη, ο οποίος διεγείρεται από το φως και επιταχύνει το ρυθμό της [36].

### 1.5.1 Η έννοια της φωτοκατάλυσης και οι εφαρμογές της

Κατά τη φωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα και η διαδικασία της φωτοευαισθητοποίησης, κατά την οποία μια χημική ουσία υπόκειται σε φωτοχημική μεταβολή, λόγω της

αρχικής απορρόφησης της ακτινοβολίας από μια άλλη χημική ουσία, η οποία ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης και τα αντιδρώντα στο διάλυμα. Στην ομογενή φωτοκατάλυση, ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, ενώ στην ετερογενή σε διαφορετική.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση πραγματοποιείται σε διαλύματα ημιαγωγών ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  κλπ.) παρουσία υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας. Ο καταλύτης-ημιαγωγός αποτελεί μία ουσία που δεν συμμετέχει στην αντίδραση, δηλαδή δεν καταναλώνεται σε αυτή. Τα αντιδρώντα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης προσκολλώνται στην επιφάνεια του καταλύτη και, έτσι, η αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνειά του [9,36].

Μερικές από τις συνηθισμένες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι:

1. η επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων [36],
2. η οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά προϊόντα,
3. η αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών (φωτοκαταλυτική απολύμανση) που περιέχονται στα λύματα μαζί με άλλους οργανικούς ρύπους,
4. η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων και
5. η αποικοδόμηση του πετρελαίου στα λύματα

Ειδικά για το πετρέλαιο, είναι ένας από τους πιο επικίνδυνους και μη βιοαποικοδομήσιμους παράγοντες, που ρυπαίνει το νερό και να διαταράσσει υδατικά οικοσυστήματα. Μέσω των φωτοκαταλυτικών διεργασιών, το αργό πετρέλαιο και άλλα αποστάγματα υδρογονανθράκων που απελευθερώνονται κατά τη διάσπασή του ή από τα διωλιστήρια, μπορούν να διασπαστούν με ταχείς ρυθμούς [37].

#### 1.5.2 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Μία φωτοκαταλυτική αντίδραση αποτελείται από τα επόμενα βασικά στάδια:

- 1) Μεταφορά μάζας (διάχυση) του αντιδρώντος/ων από την κύρια μάζα του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου.
- 2) Διάχυση του αντιδρώντος από την είσοδο του πόρου μέσω των πόρων του καταλύτη προς την αμέσως πλησιέστερη εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
- 3) Προσρόφηση του αντιδρώντος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.
- 4) Αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη.
- 5) Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια
- 6) Εσωτερική διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
- 7) Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κύρια μάζα του ρευστού.

Τα στάδια 1,2, 3, 5 και 6 πραγματοποιούνται με ταχύ ρυθμό και περιγράφονται από την εξίσωση Langmuir. Οπότε, ο συνολικός ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και πραγματοποιείται στο τέταρτο και βραδύτερο στάδιο.

Ο μηχανισμός μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παρουσία φωτοκαταλύτη αποτελείται από τρία διαδοχικά στάδια. Στο πρώτο, ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους

διεγείρονται και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας όταν φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Έπειτα, αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένες οπές παρουσιάζονται στην επιφάνεια του, τα οποία συμπεριφέρονται ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και είναι ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, είτε θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια δέκτες/δότες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, είτε θα πραγματοποιηθεί επανασύνδεση φορέων. Τέλος, στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ανάγονται και οδηγούν στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να παράγει ρίζες υδροξυλίου.

Είναι γνωστό ότι οι οργανικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να οξειδωθούν από το νερό. Επομένως, όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι υψηλή, αυξάνεται η πιθανότητα η φωτοπαραγόμενη οπή να αντιδράσει απευθείας με την ένωση, αντί να αντιδράσει με τον νερό παράγοντας ρίζες υδροξυλίου [38].

Το μήκος κύματος των φωτονίων που μπορούν να ενεργοποιήσουν την παραπάνω διαδικασία δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda(nm) = \frac{h * c}{E_g(eV)} = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

Όπου,

$\lambda$  : το μήκος κύματος του φωτονίου

$h$  : η σταθερά του Planck

$c$  : η ταχύτητα του φωτός

$E_g$  : το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού

### 1.5.3 Φωτοκαταλύτες

Οι φωτοκαταλύτες είναι σώματα που αυξάνουν το ρυθμό της αντίδρασης κατά την απορρόφηση φωτός. Όλοι είναι ημιαγωγοί, οπότε έχουν την ικανότητα να άγουν τον ηλεκτρισμό, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία φωτός, με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως φωτοκαταλύτες. Όταν εκτεθούν σε φως επιθυμητού μήκους κύματος, ή αλλιώς επαρκούς ενέργειας, η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους και αυτό μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και κατ' επέκταση οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες.

Η ενέργεια χάσματος των περισσότερων φωτοκαταλυτών κυμαίνεται μεταξύ 1.5-3.0 eV [37].

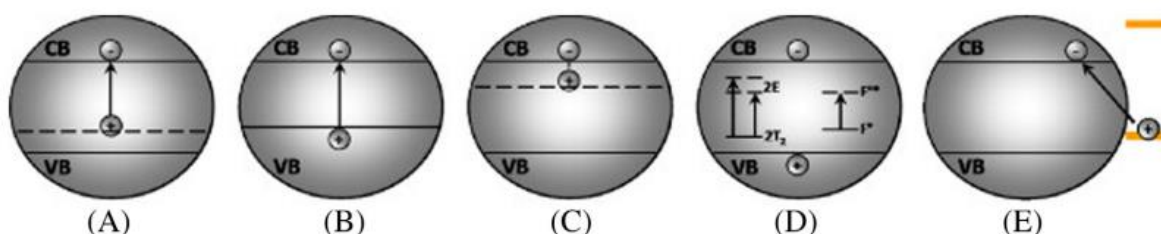
**Πίνακας 1:** Ενέργειες χάσματος (eV) για γνωστούς φωτοκαταλύτες [39].

Photo-catalyst	Band gap
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-2.2
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0-3.7
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3.2
WO <sub>3</sub>	2.6-2.8
BiVO <sub>4</sub>	2.4
ZnO	3.2, 3.3
Si	1.1
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	2.1
TaON	2.4
MoS <sub>2</sub>	1.73
CuO	1.55
GaAS	1.4
Cu <sub>2</sub> O	2
GaP	2.25
CdSe	1.7
SiC	3.26
CdS	2.4

#### 1.5.4 Τροποποίηση και βελτιστοποίηση φωτοκαταλυτών

Γίνονται συνεχώς προσπάθειες βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δράσης των προηγούμενων υλικών με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών. Οι ημιαγωγοί με μεγάλο ενεργειακό χάσμα και λευκό χρώμα, δεν απορροφούν στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας, γι' αυτό πρέπει να τροποποιηθούν [37]. Ένας φωτοκαταλύτης που λειτουργεί αποδοτικά, πρέπει να είναι φωτοενεργός, να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή στο υπεριώδες φάσμα, να μην έχει τοξική δράση, να είναι φωτοσταθερός και χημικά αδρανής [9].

Βελτίωση της απόδοσης μπορεί να επιτευχθεί με σχηματισμό «εντοπισμένης» κατάστασης ακριβώς πάνω από τη ζώνη σθένους ή κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, με χρήση ημιαγωγού μικρού ενεργειακού χάσματος, με δημιουργία χρωματικού κέντρου στο ενεργειακό χάσμα, ή, τέλος, με επιφανειακή τροποποίηση.



**Εικόνα 9:** Βελτίωση απόδοσης ενός ημιαγωγού μέσω: Α) Εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από τη VB, Β) Στενής ζώνης χάσματος, C) Εντοπισμένων καταστάσεων κάτω από τη CB D) Σχηματισμού και τροποποίησης χρωματικών κέντρων στη ζώνη χάσματος Ε) Επιφανειακής τροποποίησης.

Οι τεχνικές με τις οποίες πραγματοποιούνται τα παραπάνω είναι μέσω εναπόθεσης μετάλλων ή αμετάλλων (doping), codoping με διάφορους συνδυασμούς υλικών δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, σύζευξης φωτοκαταλυτών, ευαισθητοποίησης και άλλων [37].

##### 1.5.4.1 Χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από μέταλλα

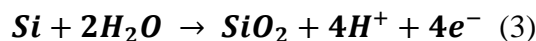
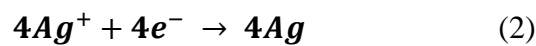
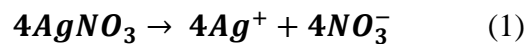
Η χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από μέταλλα (Metal Assisted Chemical Etching - MACE) είναι μια χημική διεργασία διάνοιξης πορώδους και δημιουργίας νανοδομών στην επιφάνεια του καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται

σημαντικά η ειδική επιφάνειά του, ο αριθμός των ενεργών κέντρων του και η προσροφητική του ικανότητα. Θεωρείται μία οικονομική μέθοδος και πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία, χωρίς να απαιτεί υψηλά ποσά ενέργειας και κοστοβόρο εξοπλισμό.

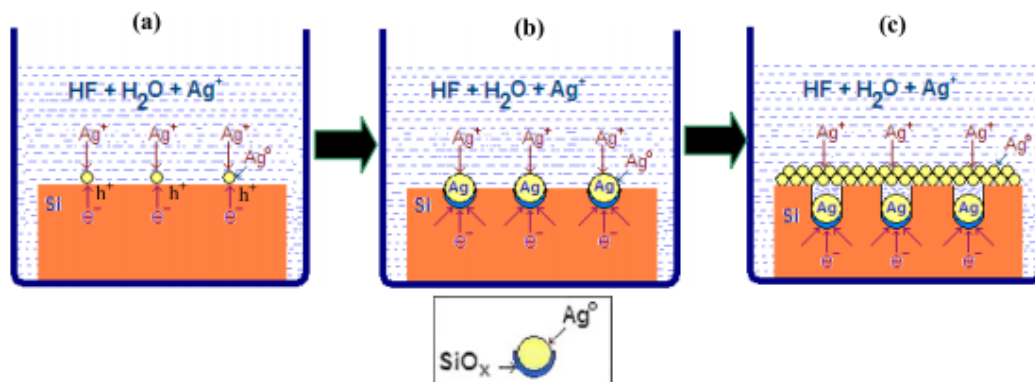
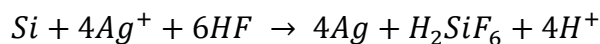
Εστιάζοντας στο πυρίτιο, τον ημιαγωγό που αξιοποιείται στην προκειμένη περίπτωση και χρησιμοποιώντας συνήθως άργυρο (Ag) ως βοηθητικό μέταλλο, το Etching μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε ένα, είτε σε δύο κύρια στάδια.

#### 1.5.3.1.1 Διεργασία ενός σταδίου

Στην επιφανειακή προσβολή ενός σταδίου, αρχικά, γίνεται εναπόθεση αργύρου (Ag) σε flakes πυρίτιου που τοποθετούνται σε διάλυμα HF/AgNO<sub>3</sub> υπό θέρμανση, ώστε να αρχίσει η οξειδωση του Si και η διάλυσή του. Κατά την εναπόθεση των σωματιδίων Ag, τα κατιόντα Ag<sup>+</sup> έλκουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους των γειτονικών ατόμων Si, πραγματοποιείται η αναγωγή τους και παράγεται SiO<sub>2</sub>, το οποίο διαλύεται από το HF, δημιουργώντας οπές. Έτσι, η επιφάνεια «χαράσσεται» κάτω από τον εναποθέντα Ag, σχηματίζονται πυρήνες Ag στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα τα σωματίδια του μετάλλου διεισδύουν στο υπόστρωμα του υλικού, διανοίγοντας αυλούς στο υλικό. Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνεται το βάθος των πόρων, όμως προκαλείται ανομοιογένεια στην επιφάνεια. Η εναλλαγή των φορτίων συμβαίνει κατά κύριο λόγο στη διεπιφάνεια, όπου βρίσκονται το HF και το παραπροϊόν H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.



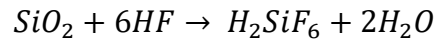
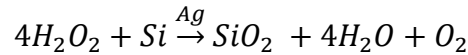
Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:



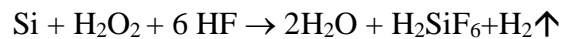
**Εικόνα 10:** Σχηματική παρουσίαση του μηχανισμού της επιφανειακής προσβολής ενός σταδίου υποβοηθούμενη από Ag [41].

### 1.5.3.1.2 Διεργασία δύο σταδίων

Στην επιφανειακή προσβολή δύο σταδίων, αφού γίνει η εναπόθεση του μετάλλου, όπως περιγράφεται στις παραπάνω εξισώσεις, πραγματοποιείται επιφανειακή προσβολή του Si σε διάλυμα HF με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> υποβοηθούμενη από τον άργυρο υπό θέρμανση.



Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:



Στην πάνω εξίσωση, ο Ag λειτουργεί σαν καταλύτης και διανοίγει αυλούς στο στερεό. Στο τέλος, με τη βοήθεια του ισχυρού διαλύματος HF, απομακρύνεται ο εναπομένον Ag και τα οξείδια που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του καταλύτη [40–42].

Η διαφορά των δυο μεθόδων είναι ότι η ενός σταδίου επιφανειακή προσβολή είναι πιο αργή διεργασία και δε γίνεται προσθήκη οξειδωτικού μέσου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ως εκ τούτου, ο Ag τελικά δεν απομακρύνεται από την επιφάνεια του καταλύτη.

### 1.5.3.1.3 Μορφολογία ύστερα από την επιφανειακή προσβολή

Για την περιγραφή του προσανατολισμού των κρυσταλλογραφικών επιπέδων χρησιμοποιείται το 0 και 1, όπου ο αριθμός 0 αντιπροσωπεύει την επιφάνεια και ο αριθμός 1 την παρουσία ατόμων σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση της επιφάνειας στο κρυσταλλικό πλέγμα. Λόγω της διαφορετικής συμμετρίας του πλέγματος, ο προσανατολισμός του κρυστάλλου επηρεάζεται από φαινόμενα κβαντικού περιορισμού, τα οποία προκαλούν διαφοροποιήσεις στις κατανομές των φορτίων και τις κινητικές ιδιότητες.

Σε περίπτωση που υπάρχουν άτομα σε δύο άξονες, η επιφανειακή γεωμετρία συμβολίζεται με (110), (011) ή (101), ανάλογα τους άξονες (x,y,z), ενώ αν υπάρχουν άτομα σε τρεις με (111). Η επιφανειακή προσβολή που πραγματοποιείται δεν είναι ομοιογενής και κατακόρυφη λόγω των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Τα Si (111) και (110) είναι τα κυρίαρχα κρυσταλλογραφικά επίπεδα στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, παρόλα αυτά, η επιφανειακή προσβολή δρα αποτελεσματικότερα σε επίπεδο (100). Εκεί τα άτομα Si είναι συνδεδεμένα με το υπόστρωμα με δυο ομοιοπολικούς δεσμούς, σε αντίθεση με τα επίπεδα (111) και (110) που συνδέονται με περισσότερους και είναι πυκνότερα, κάτι που συνεπάγεται αργούς ρυθμούς επιφανειακής προσβολής. Το επίπεδο (100) που έχει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς κατευθύνεται συμμετρικά στο αντιδραστικό διάλυμα, οδηγώντας σε μια γεωμετρία που ευνοεί την επιφανειακή προσβολή ατόμων Si κατά τις (100) κατευθύνσεις [43–45].

### 1.5.3.2 Εναπόθεση μετάλλων

Η εναπόθεση μετάλλων (doping) είναι μία τεχνική τροποποίησης των φωτοκαταλυτών, μέσω της προσθήκης προσμίξεων στους αρχικούς καταλύτες που βελτιώνουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ο «εμπλουτισμός» αυτός του καταλύτη, πραγματοποιείται με την προσθήκη τόσο μετάλλων, όσο και αμετάλλων, τα οποία βελτιώνουν τη φωτο-απόκρισή του στην ορατή περιοχή, δημιουργώντας νέες ενεργειακές στάθμες μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας, μειώνοντας έτσι

το ενεργειακό χάσμα [37]. Συγκεκριμένα για τον εμπλουτισμό του πυριτίου, χρησιμοποιούνται συνήθως ευγενή μέταλλα, ανθεκτικά στη διάβρωση και την οξειδωση που προκαλείται στον υγρό αέρα, όπως ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh), ο χαλκός (Cu), ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag). Ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο σχηματίζεται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σαν μια ικανή παγίδα ηλεκτρονίων παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών. Έτσι, οι φωτοπαραγόμενες οπές διαχέονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οξειδώνουν είδη που συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων. Το doping πραγματοποιείται με χημική εναπόθεση κατά την εμφύσηση των δειγμάτων πυριτίου σε υδατικό διάλυμα υδροφθορίου που περιέχει άλατα των μετάλλων. Για παράδειγμα, για την εναπόθεση χαλκού και αργύρου χρησιμοποιούνται άλατα  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  αντίστοιχα, ενώ για την εναπόθεση πλατίνας (Pt) χρησιμοποιείται διάλυμα  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [32,34,35].

#### 1.5.4 Παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Υπάρχουν ορισμένες παράμετροι που επιδρούν στο μηχανισμό της φωτοκατάλυσης.

Οι σημαντικότερες είναι οι εξής:

##### ➤ Συγκέντρωση καταλύτη

Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι μια βέλτιστη τιμή βελτιώνει την δραστηριότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης χάρη στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια, λόγω του κορεσμού του διαλύματος, μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια εξαιτίας της θολότητας που αυτά προκαλούν. Μάλιστα, σε περιπτώσεις υπερβολικής φόρτισης παρατηρούνται έντονα φαινόμενα καθίζησης. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από το ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου.

##### ➤ Επιφάνεια και ποσότητα καταλύτη

Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του καταλύτη, τόσο υψηλότερος είναι και ο ρυθμός της αντίδρασης. Αναφορικά με την ποσότητα, ο ρυθμός της οξειδωσης αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη, χάρη στην παρουσία περισσότερων ενεργών κέντρων, μέχρι μία ορισμένη τιμή συγκέντρωσής του. Αυτή εξαρτάται τόσο από τη γεωμετρία του καταλύτη, όσο και από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, καθώς η βέλτιστη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί όταν όλα τα σωματίδια του καταλύτη έρχονται σε πλήρη επαφή με την ακτινοβολία.

##### ➤ Οξυγόνο

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, ενώ συμβάλλει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος και, κατ' επέκταση, στην καλύτερη επαφή του διαλύματος με τον καταλύτη. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού λυμάτων, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίησή τους.

##### ➤ pH

Το pH επιδρά στο ρυθμό της φωτοκατάλυσης πολλαπλώς. Γενικά, προτιμάται το διάλυμα στο οποίο λαμβάνει χώρα η φωτοκατάλυση να είναι όξινο και το pH να



βρίσκεται πλησίον του ισοηλεκτρικού σημείου του καταλύτη. Οπότε, η επίδραση γενικά εξαρτάται από το είδος του ρύπου, εάν υπάρχει και από το ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη, λόγω της ηλεκτροστατικής επίδρασης μεταξύ της επιφάνειάς του και του ρύπου. Επίσης, για την επιλογή του pH πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παράγονται κάποιες φορές πολλά ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία υιοθετούν διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το pH του διαλύματος, γεγονός που επηρεάζει την έκβαση της αντίδρασης. Η ρύθμιση του pH επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας οξέος ή βάσης στο διάλυμα.

➤ Θερμοκρασία

Η φωτοκατάλυση δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία του διαλύματος, καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι πολύ μικρή για θερμοκρασιακό εύρος από 20°C έως 80°C επειδή η διέγερση των φωτονίων δεν απαιτεί θέρμανση. Ωστόσο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αυξάνεται, οπότε ο ρυθμός της μειώνεται. Βέβαια και η αύξηση της θερμοκρασίας περιορίζει τη διαλυτότητα του οξυγόνου, κάτι που επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης.

➤ Είδος και συγκέντρωση υποστρώματος

Η συγκέντρωση του υποστρώματος κατά την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζει το ρυθμό οξειδωσης των οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνει. Όσο προχωράει η αντίδραση, τόσο μειώνεται ο ρυθμός της, αφού τα σωματίδια του καταλύτη πληρώνονται από τα συστατικά ώστε να οξειδωθούν. Για να επιτευχθεί πλήρης οξειδωση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί κορεσμό στην επιφάνεια του καταλύτη και μειώνει το ρυθμό της φωτοκατάλυσης.

➤ Ένταση και μήκος κύματος ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις (0–20 mW/cm<sup>2</sup>), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (25 mW/cm<sup>2</sup>), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου που λαμβάνουν χώρα σε , ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου. Αναφορικά με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας οπότε εξαρτάται από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη.

➤ Είδος αντιδραστήρα

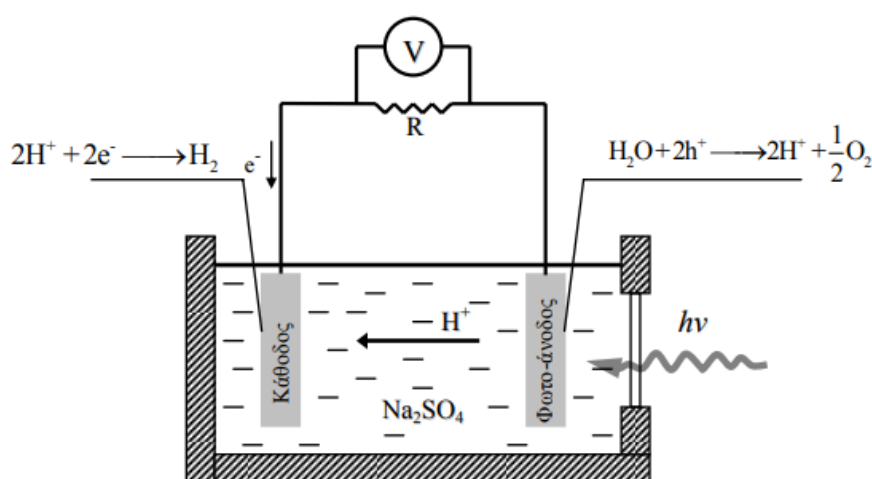
Προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση του διαλύματος, ο αντιδραστήρας πρέπει να αναδεύεται τακτικά και να έχει μεγάλη αναλογία επιφάνειας ανά όγκο ώστε να εκτίθεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσό ενεργού καταλύτη στην ακτινοβολημένη επιφάνεια.

➤ Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας [36,47].

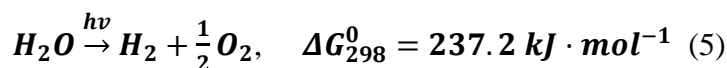
## 1.6 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με χρήση ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοδιάσπασης του νερού (water-splitting) θεωρείται μία από τις πιο ανερχόμενες διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, αφού το υδρογόνο είναι ένα «πράσινο» καύσιμο, με μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας. Οι πρώτοι που ανέδειξαν τη δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου από τη διάσπαση των μορίων του νερού ήταν οι Fujishima και Honda το 1970. Αυτό μπορεί να συμβεί σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο από διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και ακτινοβολία στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους [48].



**Εικόνα 11:** Δομή του πρώτου φωτοηλεκτροχημικού κελιού για την φωτοηλεκτρόλυση του νερού [9].

Η άμεση παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου από την φωτολυτική διάσπαση του νερού παρουσιάζεται παρακάτω:



Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φωτονίων ενέργειας 6.5-4.0 eV, που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος στην περιοχή των 190-310 nm.

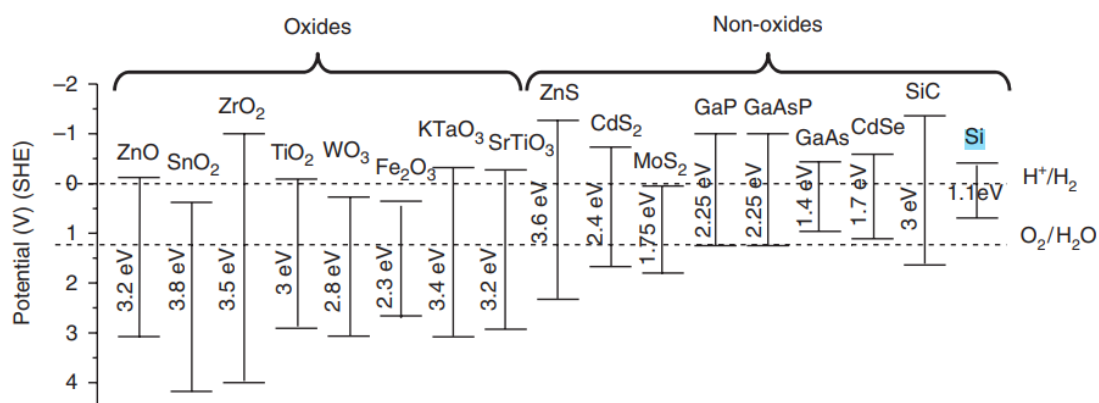


Η προηγούμενη ενέργεια βρίσκεται έξω από το φάσμα της διαθέσιμης ηλιακής ακτινοβολίας στη Γη (295-1100 nm ή 3,5-1,1 eV) και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην αρχική (Εξίσωση 6) και την τελική (Εξίσωση 7) κατάσταση της αντίδρασης είναι μόλις 1,23 eV, κάτι που σημαίνει ότι φωτόνια με  $\lambda < 1000 \text{ nm}$  έχουν τη δυνατότητα να επάγουν τη διάσπαση του νερού.

Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για την άμεση φωτόλυση του νερού (Εξίσωση 5) δικαιολογείται από την ύπαρξη ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο οφείλεται στην ενδιάμεση δημιουργία ριζών όπως  $H^{\bullet}$  και  $OH^{\bullet}$ . Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με χρήση κατάλληλων (φωτο)καταλυτικών συστημάτων. Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα περιλαμβάνουν φωτοκαταλύτες, οι οποίοι δημιουργούν τα απαραίτητα φωτοχημικά βήματα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, μέσω της οποίας γίνεται αποθήκευση ενέργειας στη μορφή αερίου  $H_2$  [9].

### 1.6.1 Παραγωγή φωτοκαταλύτη πυριτίου

Ένας ικανός φωτοκαταλύτης που μπορεί να συμμετάσχει στην αντίδραση διάσπασης του νερού είναι το ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά συστήματα πρώτης γενιάς, δεδομένων των προαναφερθέντων ιδιοτήτων του ως ημιαγωγός. Ωστόσο, ακόμα και μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις, η απόδοση του πυριτίου ως φωτοκαταλύτη είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με ευρέως διαδεδομένους φωτοκαταλύτες, όπως το  $TiO_2$ . Ένας παράγοντας που υποβαθμίζει την απόδοση του πυριτίου, είναι το σχετικά μικρό ενεργειακό του διάκενο, που σημαίνει ότι απαιτεί φωτόνια υψηλότερης ενέργειας για να διεγείρει τα ηλεκτρόνια και να προωθήσει την αντίδραση. Αυτό συνεπάγεται χαμηλές αποδόσεις στην αντίδραση διάσπασης του νερού. Δεύτερον, ο ανασυνδυασμός φορέων-φορτίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης τείνει να είναι γρηγορότερος σε σύγκριση με άλλους φωτοκαταλύτες, μειώνοντας τη συνολική απόδοση. Τέλος, το πυρίτιο έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια, με αποτέλεσμα ο αριθμός των ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες για την αντίδραση να είναι μικρός και η απόδοσή της μειωμένη.



**Σχήμα 6:** Σχέση μεταξύ ενέργειας χάσματος επιλεγμένων ημιαγωγών και δυναμικών οξειδοαναγωγής της διάσπασης του νερού [49].

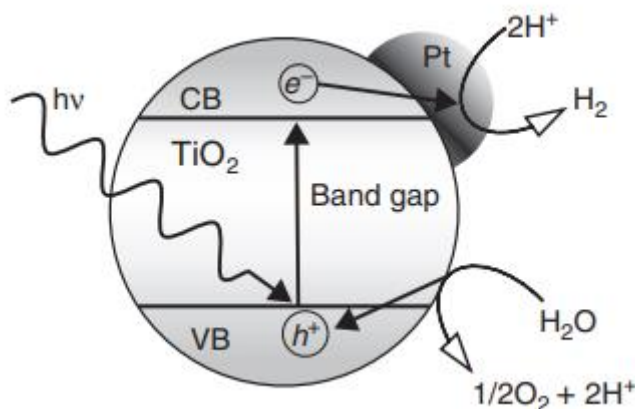
Για να ξεπεραστούν οι προηγούμενοι περιορισμοί και να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα του πυριτίου ως φωτοκαταλύτη, εφαρμόζονται νέες τεχνικές κατασκευής και τροποποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων του υλικού. Οι κυριότερες εξ' αυτών είναι η κατασκευή πυριτίου σε νανοδομές, όπως νανοσύρματα, νανοσωλήνες ή νανοράβδους για να αυξηθεί η ειδική επιφάνειά του και να βελτιωθεί η ικανότητα συλλογής φωτός και ο εμπλουτισμός του (doping) με άλλα στοιχεία για τη βελτίωση των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας. Ακόμα, εφαρμόζεται και η τεχνική του υβριδισμού, κατά την οποία

γίνεται συνδυασμός του πυριτίου με άλλα υλικά για τη δημιουργία ενός υβριδικού φωτοκαταλύτη που εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες και των δύο υλικών [42,50].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατασκευή φωτοκαταλυτικών συστημάτων "Z-σχήματος", τα οποία απαρτίζονται από φωτοκαταλυτικούς μηχανισμούς ετεροδομών με τη συμμετοχή δύο ημιαγωγών. Οφείλουν το όνομά τους στο γράμμα Z που σχηματίζεται κατά την επαφή των δύο ημιαγωγών και τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών από τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους τους [51]. Στα συστήματα αυτά, η διέγερση των δύο απορροφητών φωτός ή ενός συστήματος "Z-σχήματος", σε σύγκριση με τη διέγερση ενός μεμονωμένου απορροφητή φωτός, επιτρέπει τη σύλληψη φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας από μεγαλύτερο εύρος του ηλιακού φάσματος, γεγονός που μπορεί ενδεχομένως να οδηγήσει σε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση. Συγκεκριμένα, το τετροξείδιο του κοβαλτίου ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), ένα οξείδιο μετάλλου μεταπτώσεως τύπου n με διάκενο ζώνης 2,2 eV, επιτρέπει την απορρόφηση του ορατού φωτός και το δυναμικό του κατώτατου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας του C ( $\text{ECB} = 0,37 \text{ V}$ ) είναι σχεδόν ευθυγραμμισμένο με το δυναμικό του άκρου της ζώνης σθένους των SiNWs ( $\text{EVB} = 0,59 \text{ V}$ ). Επομένως, το  $\text{Co}_3\text{O}_4$  είναι ένας καλός υποψήφιος για την κατασκευή αποτελεσματικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων "Z-σχήματος" σε συνδυασμό με τα SiNWs που παρασκευάζονται από ανακτημένο πυρίτιο φωτοβολταϊκών 1ης γενιάς [52].

#### 1.6.2 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού

Για την επιτυχή διεξαγωγή της φωτολυτικής παραγωγής υδρογόνου (Εξίσωση 5) μέσω της ηλεκτρικής διέγερσης ενός ημιαγωγού με συμπεριφορά φωτοκαταλύτη, γίνεται απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το διάκενο ζώνης αυτού. Η ενέργεια αυτή ανυψώνει τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους, στη ζώνη αγωγιμότητας, σχηματίζοντας ζεύγη ηλεκτρονίων( $e_{\text{CB}}^-$ )-οπών( $h_{\text{VB}}^+$ ).

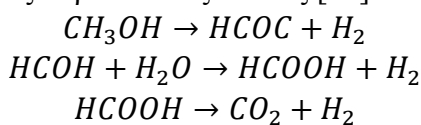


**Σχήμα 7:** Σχηματική παρουσίαση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου μέσω διάσπασης του νερού με φωτοκαταλύτη το  $\text{TiO}_2$  εμπλουτισμένο με Pt.

Μάλιστα, είναι συνήθως αρκετά μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των φωτοχημικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα αυτές να είναι μη επηρεάζονται εύκολα από τη θερμοκρασία και να μπορούν να λάβουν χώρα και σε θερμοκρασίες δωματίου [49].

Μία άλλη προσέγγιση για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του νερού που εφαρμόζεται ευρέως, δεν περιλαμβάνει την παραγωγή

οξυγόνου. Σύμφωνα με αυτή, μια οργανική ένωση, η οποία μπορεί να είναι διαλυμένη τόσο σε αστικά όσο και βιομηχανικά υγρά απόβλητα χρησιμοποιείται ως «θυσιαζόμενη» ένωση στην ημιαντίδραση αναγωγής του νερού. Στην περίπτωση αυτή, δεν υπάρχει αποθήκευση ενέργειας αλλά το υδρογόνο παράγεται ταυτόχρονα με την οξείδωση της οργανικής ένωσης [9]. Η μεθανόλη, η απλούστερη αλκοόλη με μία ομάδα υδροξυλίου και ένα άτομο άνθρακα, θεωρείται η ιδανική θυσιαζόμενη ένωση για τη φωτοκαταλυτική αντίδραση παραγωγής υδρογόνου. Μάλιστα, ύστερα από μελέτες, υποστηρίζεται ότι η υψηλή σχετική συγκέντρωση της μεθανόλης/νερού συμβάλλει στη βελτιωμένη δραστηριότητα της αέριας φάσης και, συνεπώς, στη μείωση ανταγωνισμού με το νερό για προσρόφηση. Βέβαια, αν και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης, σαν κυρίαρχα ενδιάμεσα εμφανίζονται τα HCOH και HCOOH, όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις [53].



Τα κύρια εμπόδια που περιορίζουν την πρακτική εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στις ενδόθερμες αντιδράσεις υπό το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως είναι η παραγωγή υδρογόνου από το νερό, συνίσταται στο ότι οι περισσότεροι κατάλληλοι ημιαγωγοί απορροφούν φως σε μήκος κύματος κατώτερο των 400 nm, το οποίο αντιστοιχεί σε ένα ποσοστό μικρότερο του 5% του ηλιακού φάσματος, καθώς και στον υψηλό αριθμό ανασυνδυασμού των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων (φορέων-φορτίων) που συμβαίνει σε αυτές τις διεργασίες [49].

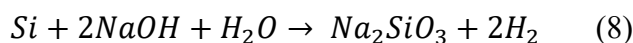
**Πίνακας 2:** Ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου από την αντίδραση φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού με χρήση φωτοκαταλύτη πυριτίου και θυσιαζόμενης ένωσης μεθανόλης [54].

Starting material	Synthesis method	Product	Cocatalyst	Light source	Solvent	H <sub>2</sub> generation rate (μmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
Metallurgical grade Si	Ball milling	Si microparticles	– Pt	300 W Xe lamp with 420 nm cutoff filter	Water and methanol	4.2 1003.3 <sup>21</sup>
Si powder	Cryo-exfoliation	Si nanosheets	–	300 W Xe lamp with 400 nm cutoff filter	Water and methanol	54.8 <sup>23</sup>
CaSi <sub>2</sub>	Topochemical	Si nanosheets	–	Not available	Water	~8988 Ma et al. <sup>24</sup>
Diamond-wire sawing silicon waste	Metal-assisted chemical etching	Porous Si nanosheets	Ag	300 W Xe lamp with 400 nm cutoff filter	Water and methanol	157.43 Li et al. <sup>20</sup>
Montmorillonite clay	Mg reduction	Porous Si nanosheets	– Pt	300 W Xe lamp with 400 nm cutoff filter	Water and methanol	486 723 Ryu et al. <sup>26</sup>
Talc clay	Mg reduction	Porous Si flakes	– Pt	300 W Xe lamp with 400 nm cutoff filter	Water and methanol	709.51 1031.62 Jang et al. <sup>27</sup>
MCM-41 (mesoporous SiO <sub>2</sub> )	Mg reduction	Porous Si particles	–	300 W Xe lamp with 400 nm cutoff filter	Water and tri- ethanolamine	604.7 Sun et al. <sup>28</sup>
Mesoporous SiO <sub>2</sub>	Mg reduction	Porous Si particles	–	300 W Xe lamp with 420 nm cutoff filter	Water and methanol	1785 Song et al. <sup>29</sup>
Stöber SiO <sub>2</sub> nanoparticles	Mg reduction	Porous Si nanoparticles	–	White LED (400–800 nm)	Water and methanol	4437 Curtis et al. <sup>31</sup>
SiCl <sub>4</sub>	NaK reduction	Porous Si nanoparticles	–	300 W Xe lamp	Water and methanol	882.4 Dai et al. <sup>32</sup>
Si, SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sputtering	Si quantum dots	–	500 W Xe lamp (310–750 nm)	Water and methanol	~1600 Sugimoto et al. <sup>39</sup>

Παρόλο που η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου απέχει ακόμα από τη διεύρυνση σε μεγάλη κλίμακα, λόγω των χαμηλών αποδόσεων που εμφανίζει, η σπουδαιότητά της την καθιστά ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης. Ειδικά στην περίπτωση χρήσης ανακτημένου πυριτίου ως φωτοκαταλύτη, δίνεται η δυνατότητα μείωσης του κόστους των φωτοβολταϊκών μονάδων, βελτιώνοντας την απόδοση των υλικών τους και αξιοποιώντας τις ηλιακές τους συγκεντρώσεις. Με την προϋπόθεση ότι έχουν προηγηθεί οι κατάλληλες τεχνικές κατεργασίες, ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι απόδοσης των υλικών και με τον κατάλληλο μηχανικό σχεδιασμό πιλοτικής κλίμακας, η άμεση παραγωγή πράσινου υδρογόνου από τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, μπορεί να ανέλθει στο προβλεπόμενο βιώσιμο κόστος που θέτει το DOE (US Department of Energy) των \$2.00-\$4.00 ανά κιλό H<sub>2</sub> [55].

### 1.7 Παραγωγή υδρογόνου από την αλκαλική αντίδραση πυριτίου

Μία από τις εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής αερίου υδρογόνου από απόβλητα πυριτίου, είναι η αντίδρασή του τελευταίου με αλκαλικά διαλύματα, όπως NaOH ή KOH. Εν προκειμένω, κατά την απλή αντίδραση με NaOH (εξίσωση 6), αξιοποιείται σκόνη πυριτίου που περιέχεται σε απόβλητα, το οποίο δεν αξίζει να επαναχρησιμοποιηθεί ή οι διεργασίες επεξεργασίας του είναι αρκετά κοστοβόρες, ώστε να πραγματοποιηθεί ανάκτηση ενέργειας με τη μορφή αερίου υδρογόνου. Επιπλέον, εκτός από το επιθυμητό αέριο, παράγεται και πυριτικό νάτριο ως παραπροϊόν, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους που θα αναφερθούν εκτενέστερα παρακάτω.



Η παραπάνω αντίδραση, μπορεί να προσομοιωθεί με έναν απλό σταθμό παραγωγής υδρογόνου μικρής κλίμακας με βασική πρώτη ύλη το απόβλητο του πυριτίου. Μπορεί, επίσης, να προσομοιωθεί με μια ολοκληρωμένη διάταξη παραγωγής πράσινου καυσίμου με κελί καυσίμου, χρησιμοποιώντας το υδρογόνο ως αέριο καύσιμο και μία γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος [56].

#### 1.7.1 Ρυθμός της αντίδρασης και καθοριστικοί του παράγοντες

Σχετικά με το ρυθμό της συγκεκριμένης αντίδρασης, καταγράφεται σε βιβλιογραφικές αναφορές, ότι αυτός σε θερμοκρασία δωματίου είναι ιδιαίτερα χαμηλός λόγω της υψηλής ενέργειας που απαιτεί η διάσπαση του ισχυρού δεσμού Si-O. Ωστόσο, η χρήση πυριτίου υψηλής καθαρότητας ( $\geq 99.99\%$ ) αυξάνει σημαντικά το ρυθμό της αντίδρασης, καθώς αυτό μπορεί να διαλυθεί γρήγορα σε υδατικό διάλυμα NaOH, ακόμη και στους 25°C. Πυρίτιο υψηλής καθαρότητας μπορεί να παρασκευαστεί με οικονομικές μεθόδους επεξεργασίας των αρχικών του προσμίξεων, όπως διεργασίες καθαρισμού με ισχυρά οξέα.

Το προϊόν πυριτικό νάτριο παράγεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα χάρη, αφενός στον υψηλό ρυθμό διάλυσης του καθαρού πυριτίου και αφετέρου στον καθοριστικό ρόλο των φαινομένων διάχυσης που παρατηρούνται λόγω του ίδιου του πυριτικού νατρίου. Προφανώς η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό και, συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες ανώτερες των 35°C η διάλυση του πυριτίου καθορίζεται από τη χημική αντίδραση, ενώ σε θερμοκρασίες κατώτερες των 30°C καθορίζεται από τη διάχυση. Οπότε θεωρείται ότι η σχέση μεταξύ της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης και της θερμοκρασίας περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k$$

Όπου, k είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης

A ο προεκθετικός παράγοντας (σταθερά Arrhenius), με όμοιες μονάδες με τον k  
E<sub>a</sub> η ενέργεια ενεργοποίησης (J·mol<sup>-1</sup>)

T η απόλυτη θερμοκρασία (K) και

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (= 8.31 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)

Συνεπώς, σε θερμοκρασία δωματίου 25°C ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από τα φαινόμενα διάχυσης, καθώς η παραγωγή του προϊόντος πυριτικού νατρίου υψηλού ιξώδους ενθυλακώνει τα σωματίδια του πυριτίου και επιβραδύνει τη διάχυση του διαλύτη, αποτελώντας το «βραδύ» στάδιο της συνολικής αλκαλικής αντίδρασης του πυριτίου. Στο αρχικό αυτό στάδιο, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι υψηλός, με αποτέλεσμα να παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα αέριου υδρογόνου και σε αυτή τη θερμοκρασία απαιτείται χρονικό διάστημα δύο ωρών για την πλήρη διάλυση του πυριτίου. Περαιτέρω άνοδος της θερμοκρασίας (≥35°C) δεν αυξάνει σημαντικά το ρυθμό της αντίδρασης, όμως μειώνει αισθητά το ιξώδες του πυριτικού νατρίου, περιορίζοντας έτσι την επίδραση της διάχυσης και μετατρέποντας το μηχανισμό με τέτοιο τρόπο ώστε να διευκολύνεται η διάλυση του πυριτίου στο υδατικό διάλυμα του καυστικού νατρίου [57,58].

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης, είναι η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου. Μελέτες δείχνουν ότι μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση από 0.2 σε 1 mol/L, ο ρυθμός διάλυσης του πυριτίου μετατρέπεται από 63.6% σε 91.0% τις δύο πρώτες ώρες διεξαγωγής της αντίδρασης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, δεν προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση στο ρυθμό. Σε μειωμένες συγκεντρώσεις (της τάξης των 0.2 mol/L), αρχικά ο ρυθμός διάλυσης εξακολουθεί να είναι πολύ υψηλός, όμως με την πρόοδο της αντίδρασης παρατηρείται ραγδαία πτώση, πιθανότατα εξαιτίας της αλλαγής του μηχανισμού [57].

Τέλος, ακόμα και η μοριακή αναλογία των αντιδρώντων φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης. Έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου από την αντίδραση πυριτίου με νερό σε υδατικό διάλυμα NaOH 20 wt.% μειώνεται, όσο μειώνεται και η μοριακή αναλογία του νερού προς το πυρίτιο ως προς τη στοιχειομετρία. Ενδεικτική αναλογία για την επίτευξη αποδόσεων άνω των 80%, είναι τα 12 mL υδατικού διαλύματος NaOH 20 wt.% ανά γραμμάριο πυριτίου [58].

### 1.7.2 Παραπροϊόν πυριτικού νατρίου

Εκτός από τον καθοριστικό ρόλο που επιτελεί το παραγόμενο πυριτικό νάτριο, ή αλλιώς μεταπυριτικό νάτριο, για την πραγματοποίηση της ίδιας της αντίδρασης, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος διαφορετικών εφαρμογών, εντάσσοντας τη διαδικασία στα πλαίσια μιας βιώσιμης ανάπτυξης και εκμηδενίζοντας τα απόβλητα. Συγκεκριμένα, βρίσκει εφαρμογή στην παρασκευή γυαλιού ως βασικό συστατικό και στη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με καλή απόδοση σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας [56,59]. Επίσης, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, το μεταπυριτικό νάτριο αποκτά ισχυρές λιπαντικές ιδιότητες και έχει βρεθεί ότι στους 920°C είναι ένα πολλά υποσχόμενο λιπαντικό τήγματος για τις χαλύβδινες επαφές, μειώνοντας τις τριβές και το ποσοστό φθοράς έως και 50% [60].

Βέβαια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του ως ενεργοποιητής γεωπολυμερισμού. Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η συμμετοχή του στην παραγωγή

γεωπολυμερών αφρού επικαλυμμένων με PLA, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλούς δείκτες βιωσιμότητας, θερμικής σταθερότητας, υψηλής απόδοσης στη συγκράτηση σωματιδίων οξειδίων των μετάλλων και καλής ικανότητας χύτευσης σε διάφορες διαστάσεις και μορφές [61]. Τέλος, το άνυδρο μεταπυριτικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αλκαλικός ενεργοποιητής για τη δημιουργία ενός συνδετικού γεωπολυμερούς για τη σταθεροποίηση του εδάφους [62].

### 1.8 Σύνθεση γεωπολυμερισμού ιπτάμενης τέφρας

Τα γεωπολυμερή είναι αργιλοπυριτικά πολυμερή, τα οποία βρίσκουν πολλές εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα, παρέχοντας συγκρίσιμες αποδόσεις με αυτές των συμβατικών συνδετικών τσιμέντων. Το μεγάλο τους πλεονέκτημα στηρίζεται στο ότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον και η παραγωγή τους δεν εκπέμπει ρύπους. Θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενα υποκατάστατα του τσιμέντου για έναν πράσινο κατασκευαστικό τομέα, που χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη βιώσιμα κατασκευαστικά υλικά [63].

Η διεργασία παραγωγής τους ονομάζεται γεωπολυμερισμός και περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση μεταξύ ενός στερεού αργιλοπυριτικού υλικού με υδατικά διαλύματα υδροξειδίων ή πυριτικών αλκαλίων πολύ υψηλής συγκέντρωσης, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλότερες ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) [61]. Η πρώτη ύλη μετατρέπεται σε ένα τρισδιάστατο, ανόργανο, άμορφο ή ημικρυσταλλικό υλικό. Αυτό το σύνθετο υλικό που προκύπτει είναι εργάσιμο σε νωπή κατάσταση, αλλά με την πάροδο του χρόνου πήζει και σκληραίνει αναπτύσσοντας αντοχή. Λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την σύνθεση τους, τα γεωπολυμερή έχουν πολύ χαμηλή ενσωματωμένη ενέργεια και μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε σύγκριση με άλλα συμβατικά δομικά υλικά. Ο ακριβής μηχανισμός του γεωπολυμερισμού δεν έχει ακόμα πλήρως αποσαφηνιστεί, αλλά εκτιμάται ότι περιλαμβάνει μια επιφανειακή αντίδραση που αποτελείται από επιμέρους στάδια.

Ανάλογα με την επιλογή των πρώτων υλών καθώς και την κατάλληλη επεξεργασία τους, τα παραγόμενα γεωπολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν μια μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, μικρή συρρίκνωση, μικρούς ή μεγάλους χρόνους πήξης, αντοχή σε οξέα, πυραντίσταση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα [64].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του γεωπολυμερισμού ως μέθοδος διαχείρισης της ιπτάμενης τέφρας. Η ιπτάμενη τέφρα δημιουργείται κατά την καύση στερεών καυσίμων και κατακρατείται στη μονάδα ελέγχου των απαερίων καύσης μέσω φίλτρων. Τα χαρακτηριστικά της εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή του γαιάνθρακα και από τις συνθήκες καύσης, καθώς η παρουσία λεπτόκοκκων σωματιδίων στην τέφρα προσδίδει καλή θλιπτική αντοχή στα γεωπολυμερή. Η σύνθεση του γεωπολυμερισμού ιπτάμενης τέφρας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση διαλύματος ενεργοποίησης είτε με χρήση στερεού ενεργοποιητή [63,65].

### 1.9 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης

Οι φυσικές μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση, την ποσοτικοποίηση και το χαρακτηρισμό ουσιών και δομών είναι η αέρια χρωματογραφία (GC), η Φασματομετρία Υπερύθρου (IR), η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και το



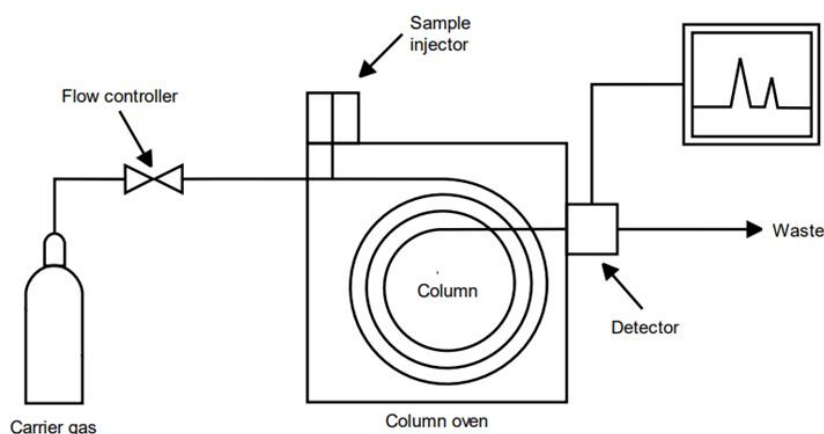
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), συνδυαστικά με το Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (EDS).

Η GC είναι μία μέθοδος διαχωρισμού, η IR κατατάσσεται στις μεθόδους μοριακής φασματοσκοπίας, η XRD ανήκει στις μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας, ενώ η SEM-EDS στις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής υλικών.

### 1.9.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Η βασική αρχή της Αέριας Χρωματογραφίας (GC), στηρίζεται στη διαφορετική ταχύτητα μετατόπισης των επιμέρους συστατικών του υπό εξέταση δείγματος, μέσω μιας στερεής πορώδους φάσης ή μιας κατάλληλης υγρής φάσης. Ως κινητή φάση, επιλέγεται ένα φέρον αέριο, το οποίο είναι χημικά αδρανές και μεταφέρει το δείγμα μέσα στην στήλη, στην οποία λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των συστατικών του. Συνήθως τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το ήλιο, το αργό, το άζωτο και το υδρογόνο. Η GC βρίσκει πολλαπλές περιβαλλοντικές εφαρμογές στον προσδιορισμό ρύπων, στην ανάλυση τροφίμων και ποτών, στην ιατρική και τη φαρμακευτική.

Στην παρακάτω Εικόνα 12 φαίνονται τα βασικά μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας. Το προς ανάλυση δείγμα εισέρχεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο είτε μέσω ένεσης σε ένα ελαστικό διάφραγμα, είτε μέσω ειδικά κατασκευασμένης βαλβίδας. Στην συνέχεια αυτό το ρεύμα του φέροντος αερίου, που μεταφέρει το δείγμα, διέρχεται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος δίνει σήμα σε ένα καταγραφέα. Οι διάφορες αναλύσεις γίνονται σε ορισμένη θερμοκρασία και για αυτόν τον λόγο η στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο θάλαμο. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). Τέλος μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο διαφορετικά είδη στήλης, οι πακτωμένες και οι τριχοειδείς [66].



Εικόνα 12: Βασικά μέρη συστήματος αέριας χρωματογραφίας.

### 1.9.2 Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, από  $10^{-5}$ - $100 \text{ \AA}$ , που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων. Η φασματομετρία ακτινών X περιορίζεται στην περιοχή  $0.1\text{-}25 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ ).

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος πάνω στο επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος της εξεταζόμενης ένωσης. Είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος που βρίσκει εφαρμογή στην ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων, στην κρυσταλλογραφία (εύρεση κρυσταλλικής δομής), στη ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων και λοιπών.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι ο βομβαρδισμός ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτοντας στο στόχο, διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών του στοιβάδων προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά εξωτερικών στοιβάδων. Η παραπάνω ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).

Κατά την πρόσκρουση των ακτίνων X στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με συγκεκριμένη γωνία  $\theta$ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο και ούτω καθεξής. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης των ακτίνων και πραγματοποιείται υπό δύο προϋποθέσεις. Πρώτον, οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίσες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και δεύτερον, τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.

Σύμφωνα με το θεμελιώδη νόμο του Bragg, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της προηγούμενης δέσμης είναι η:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

όπου  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα

$\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$d$  η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου

Σημειώνεται ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση:  $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$  και σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική.

Τα βασικά τμήματα ενός οργάνου XRD είναι τα εξής:

- Πηγή (σωλήνες ακτίνων X, ραδιοϊσότοπα ή δευτερογενείς πηγές φθορισμού)
- Διάταξη περιορισμού του μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας)
- Χώρος τοποθέτησης δείγματος
- Ανιχνευτής ή μεταλλάκτης ακτινοβολίας
- Σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος

Όταν μια δέσμη ακτίνων X διέρχεται μέσω ενός λεπτού στρώματος υλικού, η ισχύς της μειώνεται ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ή της σκέδασής της. Επειδή η σκέδαση που προκαλείται σχεδόν από όλα τα στοιχεία είναι μικρή, μπορεί να αγνοηθεί σε περιοχές όπου πραγματοποιείται απορρόφηση της ακτινοβολίας. Το φάσμα απορρόφησης ενός στοιχείου είναι απλό και αποτελείται από μερικές ευδιάκριτες κορυφές. Τα μήκη κύματος αυτών είναι χαρακτηριστικά του στοιχείου και συνήθως ανεξάρτητα της χημικής του κατάστασης. Οι απότομες ασυνέχειες που εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης ακτίνων X αμέσως μετά τα μέγιστα απορρόφησης, ονομάζονται «αιχμές απορρόφησης» [66].

### 1.9.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (SEM-EDS)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή της λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη χρήση μια δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Λόγω της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων είναι εφικτή η εστίαση σε πολύ μικρές επιφάνειες, όπως οι κόκκοι ενός υλικού, σε αντίθεση με τα φωτεινά κύματα που χρησιμοποιούνται στα συμβατικά μικροσκόπια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, με το οποίο αλληλοεπιδρά, αποδίδοντας κατά αυτό τρόπο πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Ένα πλεονέκτημα του SEM σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής είναι η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίας της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάρους πεδίου που παρέχει η μέθοδος. Επομένως το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των παραγόμενων ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από τη προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα συστήματα-οργανολογία:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων (επιτρέπει τη δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσής της πάνω στο δείγμα)
- Σύστημα πληροφοριών, το οποίο περιλαμβάνει τους ανιχνευτές και το σύστημα παρουσίας (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή)
- Σύστημα κενού (διατηρεί τα υποσυστήματα της στήλης στο αντίστοιχο κενό)

Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων του SEM έρχεται σε επαφή με το δείγμα, λαμβάνει χώρα μια σειρά αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται φόρτιση, δηλαδή συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα, θέρμανση του δείγματος, ελαστική και μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. Κατά την ελαστική σκέδαση, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια αλλάζουν την τροχιά κίνησης τους χωρίς να μεταβάλλεται η κινητική τους ενέργεια. Το αποτέλεσμα αυτού του φυσικοχημικού φαινομένου είναι η παραγωγή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την παραγωγή της εικόνας SEM. Ανάλογα με τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος και την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης, μεταβάλλεται το

βάθος που φτάνουν. Δεδομένου ότι το ποσοστό των BSE διαφέρει ανάμεσα σε ελαφρά (~6%) και βαρύτερα στοιχεία (~50%), οι μεταβολές προκαλούν διαφοροποιήσεις στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό, όπου οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται φωτεινότερες από τις ελαφρύτερες, παρέχοντας, έτσι, πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Κατά τη μη ελαστική σκέδαση, μέρος της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων μεταφέρεται στα άτομα του δείγματος παράγοντας δευτερογενή ηλεκτρόνια, ακτινοβολίας, ζεύγη ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών σε ημιαγωγούς και μονωτές και εσωτερικές τροποποιήσεις του πλέγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Αυτά είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια, οπότε όταν παράγονται σε μεγαλύτερο βάθος, δεν καταγράφονται στη μέτρηση [67,68].

#### 1.9.4 Φασματομετρία Υπερύθρου (FT-IR)

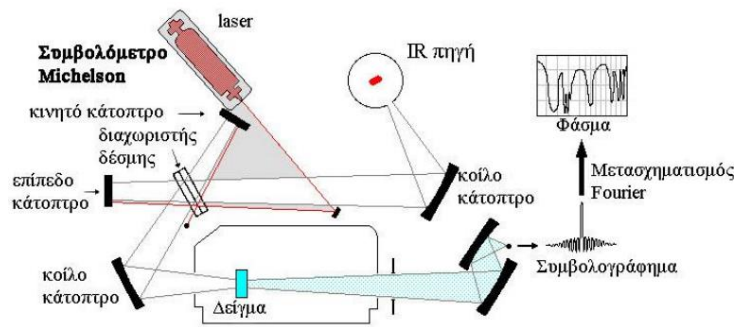
Η Φασματομετρία Υπερύθρου (IR) στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Χρησιμοποιείται συνήθως για την ταυτοποίηση ουσιών, τον έλεγχο καθαρότητάς τους, τοξικολογικούς ελέγχους πυρκαγιών, θαλασσών ή ακόμη και άλλων.

Το φάσμα υπερύθρου χωρίζεται σε εγγύς (0.8-2.5  $\mu\text{m}$ ), μέσο (2.5-25  $\mu\text{m}$ ) και άπω (25-300  $\mu\text{m}$ ) υπέρυθρο. Η περιοχή του συγκεκριμένου φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολίες με κυματαριθμούς από 12800 έως 10  $\text{cm}^{-1}$ , ωστόσο η περιοχή 2000-650  $\text{cm}^{-1}$  επιτρέπει ευκολότερη ταυτοποίηση φασμάτων, καθώς εκεί παρατηρούνται πολλές ζώνες φασμάτων απορρόφησης IR. Για να απορροφήσει ένα μόριο υπέρυθρη ακτινοβολία πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του λόγω της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του.

Τα βασικά τμήματα ενός κλασικού φασματοφωτόμετρου IR διασποράς είναι:

- Μία πηγή που εκπέμπει ακτινοβολία σε όλη την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (λάμπα με νήμα Ni-Cr, ή Nerst, ή λυχνία Globar)
- Έναν μονοχρωμάτορα, όπου το στοιχείο διασποράς είναι συνήθως ένα πρίσμα ή ένα φράγμα περίθλασης
- Έναν ανιχνευτή υπερύθρου, ο οποίος είναι συνήθως θερμικός ανιχνευτής ή φωτοαγωγίμιος
- Ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, τα κλασικά φασματοφωτόμετρα έχουν αντικατασταθεί από φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier, χάρη στην ταχύτητα, την αξιοπιστία, τον ικανοποιητικό λόγο σήματος προς θόρυβο και της εύκολης χρήσης τους. Γενικά, οι δύο τύποι οργάνων παρέχουν τις ίδιες πληροφορίες, με τη διαφορά ότι η FTIR φασματοσκοπία χρησιμοποιεί συμβολόμετρο αντί για μονοχρωμάτορα, επιτρέποντας να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά όπως συμβαίνει στα φασματοφωτόμετρα διασποράς. Τα τρία βασικά μέρη ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson, είναι η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπερύθρου (Σχήμα 8). Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από δύο κάτοπτρα M1 και M2, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα, είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror).



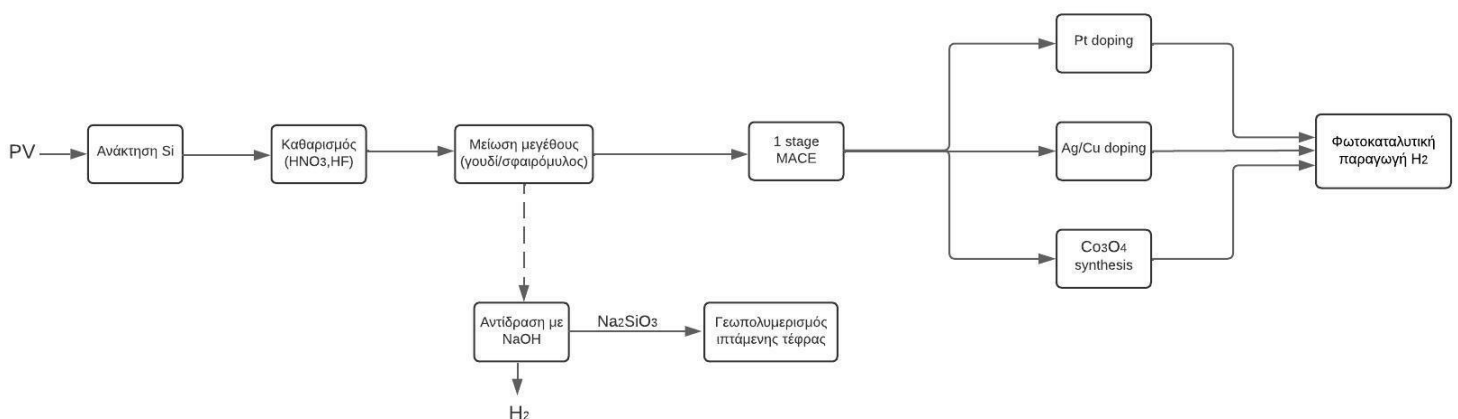
**Σχήμα 8:** Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμερου FTIR με συμβολόμετρο Michelson [69].

Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης όπου διαχωρίζεται σε δύο δέσμες, εκ των οποίων η μία προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη στο κινητό και στη συνέχεια, αφού αντανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Στο τέλος, σχεδόν το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρόλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές [66,69].

## Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

Αξιοποιούνται ως πρώτη ύλη φωτοβολταϊκά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου πρώτης γενιάς, τα οποία παραλαμβάνονται από τα φωτοβολταϊκά πάρκα, μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής τους. Αυτά αποτελούνται από γυαλί, κόλλα, αντί-ανακλαστική επιφάνεια, φύλλο αλουμινίου, οπισθόφυλλο Tedlar, ηλεκτρόδια χαλκού και πλακίδια πυριτίου. Το πυρίτιο απομονώνεται από τα υπόλοιπα υλικά του πάνελ, με στόχο τη μετέπειτα χρήση του στις διεργασίες. Προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοσή του, χρησιμοποιείται για λόγους σύγκρισης μεταλλουργικό πυρίτιο εμπορίου, όπως και μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.

Λαμβάνουν χώρα χημικές διεργασίες καθαρισμού και εμπλουτισμού με μέταλλα του ανακτημένου πυριτίου, με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του ως ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Ακόμη, πραγματοποιείται η αντίδρασή του με υδατικό διάλυμα NaOH προς παραγωγή υδρογόνου και μελετάται η απόδοσή της. Τέλος, εξετάζεται η σύνθεση γεωπολυμερούς από ανακτημένο πυρίτιο, εκμεταλλευόμενοι το παραπροϊόν του πυριτικού νατρίου της προηγούμενης αντίδρασης.



Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

### 2.1 Ανάκτηση υλικών

#### 2.1.1 Τεμαχισμός και θερμική επεξεργασία δείγματος

Σε πρώτο στάδιο, το φωτοβολταϊκό πάνελ τεμαχίζεται σε μικρότερα μέρη ώστε να καταστεί εφικτός ο διαχωρισμός των υλικών που το απαρτίζουν και η απομόνωση του υλικού ενδιαφέροντος, δηλαδή του πυριτίου. Χρησιμοποιείται ψαλίδι λαμαρίνας, με το οποίο το πάνελ κόβεται σε μικρά παραλληλόγραμμα τμήματα διαστάσεων 4 cm × 3 cm κατά προσέγγιση.



**Εικόνα 13:** αριστερά: φωτοβολταϊκό πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, δεξιά: κομμάτια φωτοβολταϊκού πάνελ μετά τον τεμαχισμό.

Μετά τον τεμαχισμό, τα κομμάτια του φωτοβολταϊκού πάνελ τοποθετούνται σε κάψες πορσελάνης και οδηγούνται στο φούρνο. Πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία στους 550°C για περίπου 30 λεπτά. Μέσω αυτής της διεργασίας απομακρύνεται η υγρασία, τα πτητικά και οργανικά στερεά, καθώς και η κόλλα (EVA). Το υπόλειμμα είναι ένα μίγμα γυαλιού, πυριτίου, ηλεκτροδίων και στάχτης.

### 2.1.2 Διαλογή επιμέρους υλικών και κοσκίνισμα

Το προηγούμενο υπόλειμμα, αφού πρώτα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, οδηγείται στο περιστρεφόμενο κυλινδρικό κόσκινο Trommel προκειμένου να επιτευχθεί η διαλογή των ογκωδών γυάλινων κομματιών και των ηλεκτροδίων. Από το τελικό μίγμα, με τη βοήθεια τσιμπίδας και κόσκινου, διαχωρίζονται οι διακριτές ανεπιθύμητες προσμίξεις και λαμβάνεται η τελική ποσότητα πλακιδίων πυριτίου. Τα ηλεκτρόδια χαλκού συλλέγονται και αποθηκεύονται ξεχωριστά.



**Εικόνα 14:** Περιστρεφόμενο κυλινδρικό κόσκινο Trommel.

## 2.2 Καθαρισμός δειγμάτων

Αφού πραγματοποιηθεί η διαλογή, τα κομμάτια του πυριτίου ξεπλένονται με άφθονο απιονισμένο νερό και ακετόνη, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα στάχτης από την καύση και άλλες ανεπιθύμητες επικαθίσεις στην επιφάνειά τους. Για τον μετέπειτα καθαρισμό τους, χρησιμοποιείται διάλυμα νιτρικού οξέος (65%) και υδροφθορικού οξέος (48%).

### 2.2.1 Καθαρισμός με νιτρικό οξύ

Κατ' αρχάς, το δείγμα ξεπλένεται με νιτρικό οξύ. Χάρη στις διαβρωτικές ιδιότητες του διαλύματος, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του αργύρου και του χαλκού των

ηλεκτροδίων από την επιφάνεια του πυριτίου, καθώς και των υπολειμμάτων άλλων μετάλλων.

Προστίθενται 5 g στερεού πυριτίου ανά 100 mL διαλύματος  $\text{HNO}_3$  (4 N) και ακολουθεί ανάδευση σε shaker στα 200 rpm για 24 ώρες. Στη συνέχεια, το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και παραμένει σε φούρνο ρυθμισμένο στους 105 °C για μία ημέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας.

### 2.2.2 Καθαρισμός με υδροφθόριο

Χρησιμοποιείται διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) προκειμένου να καθαριστεί το δείγμα από τις προσμίξεις διαφόρων μετάλλων, τα οποία συνθέτουν την αντί-ανακλαστική επικάλυψη στην μπροστινή όψη του πυριτίου, από τη λεπτή στρώση αλουμινίου στην πίσω, όπως και από κόκκους γυαλιού που συμπαρασύρονται κατά τη συλλογή των κομματιών πυριτίου.

Αναλυτικά, ολόκληρη η ποσότητα του ανακτημένου πυριτίου βυθίζεται σε διάλυμα υδροφθορίου 10% w/w για περίπου 3 ώρες, τηρώντας την ίδια αναλογία 5 g δείγματος ανά 100 mL διαλύματος. Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και παραμένει σε φούρνο για μία ημέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Σημειώνεται ότι η προηγούμενη διεργασία πραγματοποιείται κάτω από ενεργοποιημένο απαγωγό, προκειμένου οι παραγόμενοι επικίνδυνοι ατμοί του διαλύματος κατά την αντίδραση να μη διαφύγουν στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Επίσης, τόσο η συγκεκριμένη, όσο και οι ακόλουθες διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιείται υδροφθόριο (HF) απαιτούν ποτήρια ζέσεως από PTFE.

## 2.3 Κονιορτοποίηση δείγματος

### 2.3.1 Πυρίτιο από φωτοβολταϊκά πάνελ

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία καθαρισμού του ανακτημένου δείγματος πυριτίου, αυτό τοποθετείται εντός γουδιού και πραγματοποιείται κονιορτοποίηση. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η ομοιομορφία και η μείωση της κοκκομετρίας του δείγματος, δηλαδή η αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του. Ο τελευταίος παράγοντας συμβάλλει στην αύξηση της καταλυτικής δράσης του πυριτίου.

Για περαιτέρω μείωση της κοκκομετρίας του τελικού δείγματος, χρησιμοποιείται ο εργαστηριακός μύλος άλεσης ‘Planetary Micro Mill, pulverisette 7’, της εταιρείας Fritsch (Εικόνα 15). Το ήδη κονιορτοποιημένο δείγμα μοιράζεται σε ίσες ποσότητες σε δύο όμοια δοχεία μαζί με τα ειδικά σφαιρίδια από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 5 mm. Τα δοχεία σφραγίζονται, τοποθετούνται εντός της συσκευής και πραγματοποιούνται τρεις κύκλοι άλεσης, καθένας εκ των οποίων περιλαμβάνει ένα λεπτό άλεση στα 800 rpm, ακολουθούμενη από δύο λεπτά παύσης.



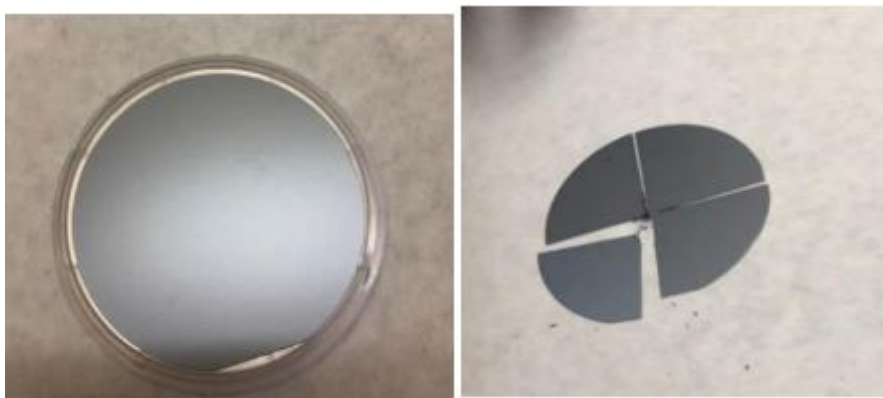


**Εικόνα 15:** Εργαστηριακός μύλος άλεσης.

### 2.3.2 Πυρίτιο εμπορίου

Για λόγους σύγκρισης, οι παραπάνω διαδικασίες επαναλαμβάνονται σε ορισμένη ποσότητα αγορασμένου μεταλλουργικού πυριτίου, ώστε αυτό να χρησιμοποιηθεί στις ακόλουθες διεργασίες και να αξιολογηθεί η απόδοση.

Επίσης, χρησιμοποιείται και ένα πλακίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο θρυμματίζεται σε μικρότερα τμήματα μέσω ενός χτυπήματος στο νοητό του κέντρο.



**Εικόνα 16:** Πλακίδιο εμπορίου μονοκρυσταλλικού πυριτίου: αριστερά: πριν τη θραύση, δεξιά: κατόπιν θραύσης.

## 2.4 Διεργασίες τροποποίησης

Προκειμένου να τροποποιηθεί κατάλληλα το πυρίτιο ως καταλύτης και να ενταθεί η ευαισθητοποίησή του στην ηλιακή ακτινοβολία, πραγματοποιείται αφενός αύξηση της ειδικής του επιφάνειας μέσω επιφανειακής προσβολής (Etching) και αφετέρου ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής του δράσης μέσω εναπόθεσης (Doping) μετάλλων στην επιφάνειά του. Ακόμη, ελέγχεται και η δράση ενός υβριδικού καταλύτη πυριτίου/οξειδίου του κοβαλτίου.

Σχετικά με την επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από μέταλλα (Metal Assisted Chemical Etching), είναι μία απλή μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε δείγματα πυριτίου που έχουν ανακτηθεί από φωτοβολταϊκά, καθώς η βελτιστοποίηση και ο έλεγχος των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος καθορίζονται από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση αντιδρώντων και ο χρόνος αντίδρασης. Όσον αφορά στο Doping, το οποίο πραγματοποιείται με ευγενή μέταλλα (Pt, Au, Pd, Ag), ή και άλλα όπως ο χαλκός (Cu), στην παρούσα εργασία ελέγχεται η δράση του αργύρου (Ag), του χαλκού (Cu) και της πλατίνας (Pt). Η επιλογή των δύο πρώτων γίνεται στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, εφόσον ο χαλκός και ο άργυρος είναι μέταλλα που βρίσκονται ήδη σε σημαντική ποσότητα στα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς και ανακτώνται από αυτά. Επομένως, συνδυάζοντας τα ρεύματα ανάκτησης πυριτίου-μετάλλων προς παρασκευή ενός ικανού φωτοκαταλύτη, μπορούν να μειωθούν τα κόστη παρασκευής του. Από την άλλη, η επιλογή της πλατίνας γίνεται για τον έλεγχο συμπεριφοράς του καταλύτη, σε περίπτωση αύξησης των απαιτήσεων της αντίδρασης water-splitting, δεδομένου ότι η Pt θεωρείται το αποδοτικότερο θεωρητικά μέταλλο εναπόθεσης. Συνεπώς, μετά τον καθαρισμό, στα δείγματα ανακτημένου πυριτίου εφαρμόζονται οι προαναφερθείσες διεργασίες τροποποίησης. Χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια:

- 48% HF
- 65% HNO<sub>3</sub>
- 99.5% AgNO<sub>3</sub>
- 99% CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O
- Chloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)
- Cobalt Nitrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- 99.8% Ethanol

#### 2.4.1 Χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από άργυρο

Παρασκευάζονται οι νανοδομές Si-Nanowires (SiNWs), μέσω επιφανειακής προσβολής ενός κύριου σταδίου υποβοηθούμενης από μέταλλα, μια χημική διεργασία γνωστή ως Metal Assisted Chemical Etching (MACE). Το μέταλλο που επιλέγεται είναι ο άργυρος (Ag) και η διεργασία πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, δημιουργώντας οξειδωτικές συνθήκες με αύξηση της θερμοκρασίας. Τηρείται η αναλογία όγκου/μάζας: 40 mL διαλύματος ανά g δείγματος και ως δείγμα χρησιμοποιείται ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά διαφορετικής κοκκομετρίας σε μορφή σκόνης (είτε από κονιορτοποίηση με γουδί, είτε από άλεση με σφαιρόμυλο) και μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.

Παρασκευάζεται διάλυμα AgNO<sub>3</sub> (0.035 M)/HF (4.6M)/H<sub>2</sub>O σε πλαστικό ογκομετρικό κύλινδρο κατασκευασμένο από PTFE, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αντοχή του στα ισχυρά, διαβρωτικά οξέα. Προστίθενται εντός του, 50 mL διαλύματος AgNO<sub>3</sub>, 100 mL H<sub>2</sub>O και 35 mL HF. Το τελικό διάλυμα αραιώνεται έως τα 200 mL με νερό και μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως κατασκευασμένο από το ίδιο υλικό.

Για το ανακτημένο πυρίτιο συγκεκριμένης κοκκομετρίας, ζυγίζονται 5 g δείγματος και προστίθενται στο παρασκευασθέν διάλυμα. Αυτό οδηγείται σε υδατόλουτρο, το οποίο έχει ρυθμιστεί στους 55°C για 30 λεπτά και αναδεύεται συστηματικά. Προκειμένου να παραληφθεί το στερεό πυρίτιο, απαλλαγμένο από τα οξείδια του προηγούμενου

διαλύματος και άλλες προσμίξεις, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση. Το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται σε δοχείο αποβλήτων υδροφθορίου, προκειμένου να αποθεθεί με ασφάλεια. Ακολουθεί ο καθαρισμός του ιζήματος (Si) που απέμεινε στα δοχεία με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  και άφθονο απιονισμένο νερό. Συλλέγεται το εναπομείναν ίζημα σε ποτήρι ζέσεως και οδηγείται προς ξήρανση στους  $105^\circ\text{C}$  για μία ημέρα. Την επόμενη ημέρα, συγκεντρώνεται το στερεό πυρίτιο σε μορφή σκόνης απαλλαγμένο από την υγρασία.

Για το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο εμπορίου, ακολουθείται επίσης η προηγούμενη διαδικασία επιφανειακής προσβολής.

#### 2.4.2 Εμπλουτισμός με χαλκό και άργυρο

Όπως έχει προαναφερθεί, για την εναπόθεση χαλκού και αργύρου, χρησιμοποιούνται άλατα  $\text{CuSO}_4$ , και  $\text{AgNO}_3$ , αντίστοιχα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, στο προκύπτον διάλυμα από το Etching, τα σωματίδια του αργύρου παραμένουν στην επιφάνεια των νανοδομών και γίνεται εναπόθεση του χαλκού.

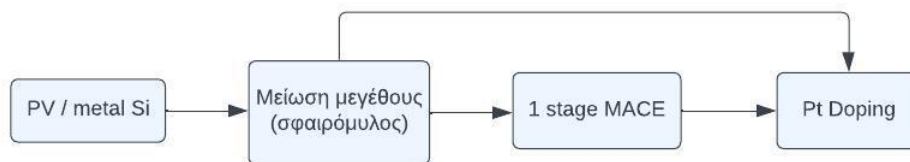
Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα  $\text{HF}$  1.38M, αραιώνοντας 2 mL πυκνού υδροφθορίου (48% w/w) με απιονισμένο νερό. Έπειτα, ζυγίζονται 1.4g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  και διαλύονται σε 40 mL του προηγούμενου διαλύματος, ώστε να προκύψει τελικό διάλυμα 0.14M  $\text{CuSO}_4$ . Τα δείγματα πυριτίου εμβαπτίζονται σε αυτό για 2 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αναλογία 40mL/g Si. Οπότε αναμειγνύονται 2 mL  $\text{HF}$ , 5 mL  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  και 33 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και στο τελικό διάλυμα προστίθεται 1 g Si. Όμοια διαδικασία ακολουθείται και για το πλακίδια μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Τα δείγματα απομονώνονται με φυγοκέντρηση, ξεπλένονται με άφθονο απιονισμένο νερό και ξηραίνονται στους  $105^\circ\text{C}$  για μια ημέρα.

#### 2.4.3 Εμπλουτισμός με πλατίνα

Στην προκειμένη περίπτωση, λαμβάνει χώρα εμπλουτισμός του υλικού με πλατίνα (Pt). Η εναπόθεση των σωματιδίων με πλατίνα πραγματοποιείται με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σε δείγμα ανακτημένου ή μεταλλικού πυριτίου μετά από κονιορτοποίηση με ball milling. Εν συντομία, 1 g σκόνης πυριτίου εμβαπτίζεται σε διάλυμα  $\text{HF}$  νέας συγκέντρωσης 0,2 M που περιέχει αντίστοιχη ποσότητα  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  για να επιτευχθεί γραμμομοριακή αναλογία Pt/Si 0.0625% [46].

Τα δείγματα εξετάζονται με και χωρίς την εφαρμογή της διεργασίας επιφανειακής προσβολής. Η ίδια διεργασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας μεταλλικό πυρίτιο του εμπορίου για λόγους σύγκρισης. Συγκεντρωτικά, οι διεργασίες που εφαρμόστηκαν στα δείγματα καταλύτη πυριτίου με εναπόθεση πλατίνας παρουσιάζονται στο διάγραμμα ροής στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 10:** Διεργασίες τροποποίησης και εμπλουτισμού με πλατίνα ανακτημένου και μεταλλουργικού πυριτίου.

#### 2.4.4 Σύνθεση υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου

Τέλος, για την παρασκευή ενός υβριδικού καταλύτη, πραγματοποιείται σύνθεση του πυριτίου με οξείδιο του κοβαλτίου. Για να καλυφθούν τα SiNWs με στρώμα τετροξειδίου του κοβαλτίου ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), μικρή ποσότητα πυριτίου βυθίζεται σε αναδεδυμένο διάλυμα αιθανόλης που περιέχει διαλυμένο  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  σε επιλεγμένη συγκέντρωση 0.3M για 5 λεπτά [52].

Για το ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά, ζυγίζεται ποσότητα σκόνης 3 g και εμβαπτίζεται στο προπαρασκευασμένο διάλυμα Cobalt Nitrate. Το διάλυμα οδηγείται προς θερμική επεξεργασία (annealing) στους  $400^\circ\text{C}$  σε κλίβανο υπό ατμόσφαιρα αέρα για δύο ώρες, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται σταδιακά, προκειμένου να επιτευχθεί ήπια εξάτμιση της αιθανόλης και αποβολή των νιτρικών από το σώμα του καταλύτη.

Για το wafer μονοκρυσταλλικού πυριτίου του εμπορίου, ζυγίζεται ποσότητα 0.6 g και ακολουθείται πανομοιότυπη διαδικασία για λόγους σύγκρισης.

#### 2.4.5 Χαρακτηρισμός καταλυτών με φυσικές μεθόδους ανάλυσης

Η μορφολογία των δειγμάτων και η απόδοση των προηγούμενων διεργασιών εξετάζεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) και της φασματομετρικής μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων X (X-ray Diffraction XRD). Με τη SEM γίνεται η ταυτοποίηση του ανακτημένου πυριτίου από τα φωτοβολταϊκά πάνελ, προσδιορίζεται η καθαρότητα του, η αποτελεσματικότητα των τεχνικών καθαρισμού του, καθώς και η μορφολογία του. Συγκεκριμένα το μικροσκόπιο που χρησιμοποιείται είναι ένα Jeol 6380 L V Scanning Electron Microscope, με τάση επιτάχυνσης ρυθμισμένη στα 20 kV και χρήση ανιχνευτών οπίσθιας σκέδασης και δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Η ταυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιείται μέσω στοιχειακής ανάλυσης με φασματοσκοπία διασκορπισμού ενέργειας (Oxford INCA Energy Dispersive Spectrometer-EDS).

Με την XRD, αναλύεται η κρυσταλλική δομή των υλικών και των μετατροπών που υφίσταται μετά τις τροποποιήσεις. Το σύστημα που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις είναι ένα BRUKER D8 ADVANCE περιθλασίμετρο και το δείγμα τοποθετείται σε ειδικές θήκες σε μορφή σκόνης. Οι κορυφές που προκύπτουν στο φάσμα από την περίθλαση ταυτοποιούνται μέσω συγκεκριμένου λογισμικού.

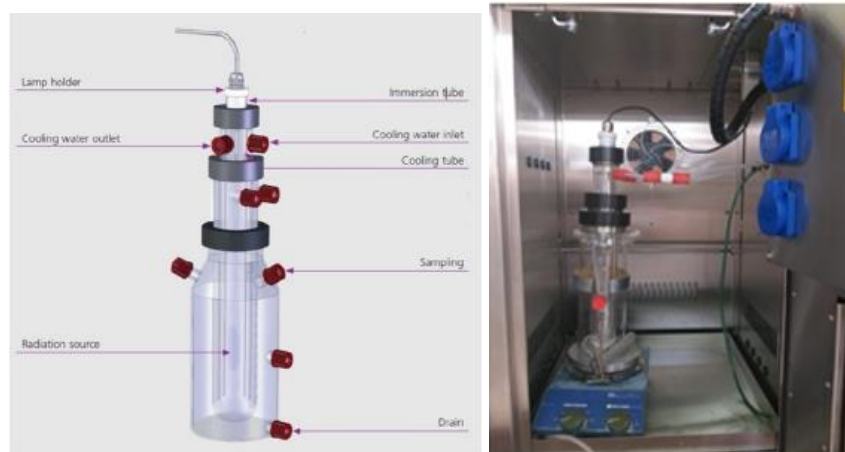
### 2.5 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα κατάλληλου pH, το οποίο περιέχει νερό, μεθανόλη ως θυσιαζόμενη ένωση, HCl και καταλύτη πυριτίου. Διενεργούνται διαφορετικά πειράματα προκειμένου να

αξιολογηθούν οι αποδόσεις τόσο του πυριτίου ως καταλύτη με εναπόθεση Ag/Cu ή Pt, όσο και του υβριδικού καταλύτη Si-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.5.1 Φωτοκαταλυτική διάταξη

Χρησιμοποιείται αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch), αποτελούμενος από ένα κυλινδρικό δοχείο (Reactor Vessel) κατασκευασμένο από borosilicate glass το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με μήκος κύματος > 300nm. Κατά μήκος του υπάρχουν κατάλληλες οπές για την πλήρωση, το άδειασμα και τη λήψη δείγματος από αυτόν.



**Εικόνα 17:** Σχηματική διάταξη φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (αριστερά) και εργαστηριακός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας (δεξιά).

Ανάλογα με το επιθυμητό φάσμα στο οποίο πραγματοποιείται η απορρόφηση της ακτινοβολίας, χρησιμοποιείται, είτε ένας λαμπτήρας υπεριώδους (Hg-Arc), είτε ένας λαμπτήρας ορατού φωτός (Xenon-Arc) ισχύος 150 W έκαστος. Καθένας από αυτούς ενσωματώνεται σε έναν μικρότερο σωλήνα βύθισης (immersion tube), ώστε να μην έρχεται σε επαφή με ανεπιθύμητα εξωτερικά σωματίδια. Το συγκεκριμένο σύστημα λαμπτήρα-δοχείου τοποθετείται εντός σωλήνα ψύξης (cooling tube), συνδεδεμένου με εναλλάκτη θερμότητας νερού/αέρα ισχύος 100 W, για να αποφευχθεί η υπερθέρμανσή του. Τόσο ο σωλήνας ψύξης, όσο και ο σωλήνας βύθισης είναι κατασκευασμένα από ειδικό κρύσταλλο quartz, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας μήκους κύματος >200 nm ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμο το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η φωτοκαταλυτική διάταξη αγοράστηκε από την εταιρία Karl Brieden - Peschl Ultraviolet.

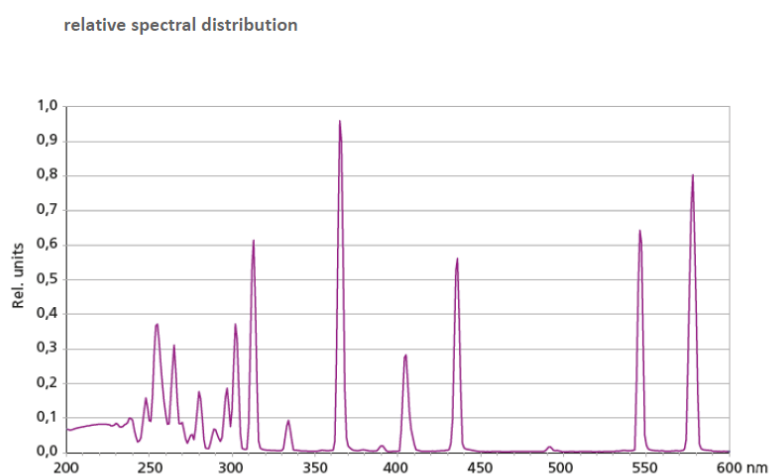
Το συνολικό σύστημα βρίσκεται προστατευμένο εντός μεταλλικής κατασκευής, ώστε να αποτρέπεται η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία του εξωτερικού χώρου.



**Εικόνα 18:** Εξωτερική όψη του συστήματος φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα και μονάδας ψύξης.

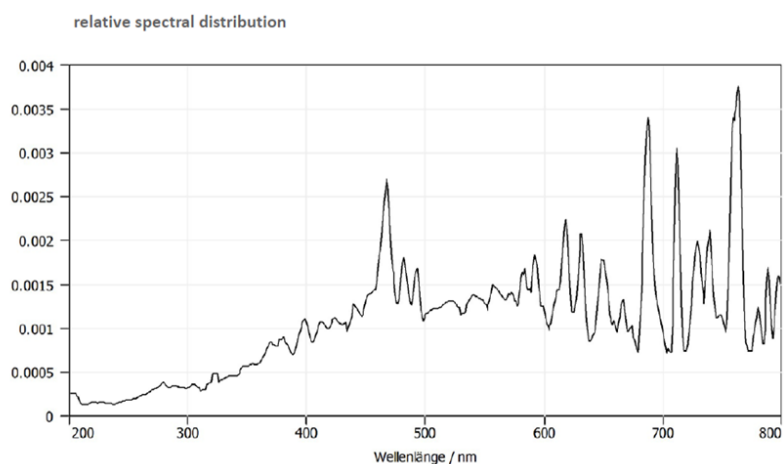
### 2.5.2 Φάσματα μήκους κύματος πηγών ακτινοβολίας

Ο λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας είναι το μοντέλο novaLIGHTTXE150, της εταιρείας KARLBRIEDEN και εκπέμπει στο παρακάτω φάσμα ακτινοβολίας:



**Εικόνα 19:** Φάσμα εκπομπής λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας.

Ο λαμπτήρας ορατού φάσματος είναι αγορασμένο από την ίδια εταιρεία και εκπέμπει το ακόλουθο φάσμα ακτινοβολίας:



**Εικόνα 20:** Φάσμα εκπομπής λάμπας ορατής ακτινοβολίας.

### 2.5.3 Διεξαγωγή πειράματος

Στην αρχή πραγματοποιούνται πειράματα για τη διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών (όξινων, ουδέτερων ή βασικών) σε 3 διαφορετικά pH (3,7 και 10, αντίστοιχα) χρησιμοποιώντας καταλύτη με εναπόθεση Ag/Cu και συγκρίνονται με τη συμπεριφορά του καταλύτη διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>).

Ο αντιδραστήρας πληρώνεται με 600 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 3-10% v/v μεθανόλη ως θυσιαζόμενη ένωση και κατάλληλη ποσότητα υδροχλωρικού οξέος, ώστε το αρχικό pH του διαλύματος να ρυθμιστεί στο 3. Στη συνέχεια, προστίθεται ο καταλύτης σε μορφή πούδρας με αναλογία 1gcat/L. Για λόγους σύγκρισης της απόδοσης, χρησιμοποιούνται διαφορετικοί καταλύτες ανακτημένου πυριτίου και μεταλλουργικού πυριτίου εμπορίου σε κάθε μέτρηση. Αρχικά, προστίθεται καταλύτης με εναπόθεση Ag/Cu, έπειτα με εναπόθεση Pt και, τέλος, υβριδικός καταλύτης Si-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Στο τέλος, το δοχείο του αντιδραστήρα σφραγίζεται αεροστεγώς και παρέχεται αδρανές αέριο (αργό), ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας πριν την παροχή ακτινοβολίας. Στην έξοδο του αντιδραστήρα τοποθετείται παγίδα αερίου με septum, ώστε να μπορεί να ληφθεί δείγμα για ανάλυση της σύστασης και ποσοτικό προσδιορισμό του παραγόμενου υδρογόνου σε αέριο χρωματογράφο.

Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση στα 600 RPM με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, για περίπου 30 λεπτά έως ότου η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει τους 55°C και γίνει αποκατάσταση μόνιμων συνθηκών. Τη χρονική στιγμή t=0 min, σταματάει η παροχή του αδρανούς αερίου Ar και το σύστημα ξεκινά να ακτινοβολείται. Στα διαφορετικά πειράματα εξετάζεται η επίδραση ηλιακής και υπεριώδους ακτινοβολίας, επομένως χρησιμοποιείται και λάμπα τόξου υδραργύρου με φάσμα εκπομπής στο υπεριώδες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται δείγμα 1 mL αερίου με σύριγγα από την τοποθετημένη παγίδα και μετριέται η ποσότητα υδρογόνου που έχει παραχθεί μέσω αέριας χρωματογραφίας.

## 2.6 Παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση πυριτίου με διάλυμα NaOH

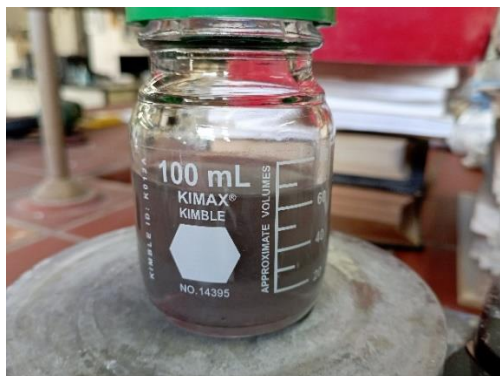
Γίνεται μελέτη της αντίδρασης του πυριτίου με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, μέσω δύο διαφορετικών διατάξεων. Η πρώτη είναι μία διάταξη κατασκευασμένη από βασικά εργαστηριακά σκεύη, ενώ η δεύτερη είναι η AMPTS II. Καταρχάς, παρασκευάζεται διάλυμα NaOH διαφορετικών συγκεντρώσεων 1-4 M. Για συγκέντρωση διαλύματος 4 M, ζυγίζονται 160 g πέλλετ NaOH και διαλύονται σε 1 L H<sub>2</sub>O. Το συγκεκριμένο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο και στα δύο είδη διατάξεων που ακολουθούν.

### 2.6.1 Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου

Κατασκευάζεται ένα σύστημα παραγωγής υδρογόνου αποτελούμενο από δύο μέρη. Το πρώτο περιλαμβάνει το δοχείο μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση, ενώ το δεύτερο μέρος το δοχείο συλλογής του παραγόμενου αερίου. Τα προηγούμενα συνδέονται μεταξύ τους με σωληνάκια σιλικόνης.

Στην αρχή, στήνεται η διάταξη (Εικόνα 21). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μία αεροστεγώς σφραγισμένη duran με septum, για τη μέτρηση της σύστασης του παραγόμενου αερίου, όπου προστίθενται 0.1 g σκόνης Si, 50 mL υδατικού διαλύματος NaOH, κατάλληλη ποσότητα H<sub>2</sub>O και μαγνητικός αναδευτήρας. Αυτή, στη συνέχεια, τοποθετείται πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα ρυθμισμένη στους 25°C και σε ήπια ανάδευση. Για τη συλλογή του παραγόμενου αερίου, γεμίζεται ένα μεγάλο δοχείο με

νερό μέσα στο οποίο βυθίζεται ανάποδα ένας ογκομετρικός κύλινδρος και στερεώνεται σε μία βάση στήριξης με κοχλίες. Ο όγκος του εκτοπιζόμενου νερού στον ογκομετρικό κύλινδρο αντιστοιχεί στον όγκο του παραγόμενου αερίου από την αντίδραση.



**Εικόνα 21:** Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου: αριστερά: αρχική μορφή του διαλύματος κατά την προσθήκη Si, δεξιά: διάταξη αλκαλικής αντίδρασης και συλλογής αερίου.

Μετά το πέρας της αντίδρασης λαμβάνεται ενέσιμα δείγμα από το παραγόμενο αέριο και οδηγείται προς ανάλυση μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC). Επίσης, το προϊόν ξηραίνεται και ταυτοποιείται με υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Επαναλαμβάνονται δύο δοκιμές του προηγούμενου πειράματος προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

### 2.6.2 Διάταξη AMPTS II

Εναλλακτικά, για τη μέτρηση του όγκου του παραγόμενου υδρογόνου από την αντίδραση, χρησιμοποιείται η διάταξη AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System). Η συγκεκριμένη προορίζεται για τη μέτρηση του όγκου του μεθανίου σε βιολογικές διεργασίες αναερόβιας χώνευσης, όμως εκτελεί ικανοποιητικά και την απαιτούμενη λειτουργία σε αυτή την περίπτωση. Εκτός του ταυτόχρονου υπολογισμού του όγκου του παραγόμενου υδρογόνου σε πολλαπλά διαλύματα, παρέχει, επίσης, τη δυνατότητα παρακολούθησης του ρυθμού με τον οποίο εκλύεται σε πραγματικό χρόνο, όπως και της ρύθμισης της θερμοκρασίας.

Αφού πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες προετοιμασίες των δειγμάτων, ρυθμίζεται η θερμοκρασία του θερμοστατικού υδατόλουτρου για καθέναν από τους τρεις κύκλους μετρήσεων. Τοποθετούνται οι αναδευτήρες στα δοχεία, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τους ρυθμιστές και με τη συσκευή μέτρησης όγκου με πλαστικούς ελαστικούς σωλήνες. Μέσω του λογισμικού, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων όγκου και ογκομετρικής ροής του παραγόμενου αερίου.





**Εικόνα 22:** Συσκευή AMPTS II: αριστερά: θερμοστατικό υδατόλουτρο, δεξιά: συσκευή μέτρησης όγκου.

### 2.6.3 Κύκλοι Μετρήσεων

Διεξάγονται τρεις κύκλοι πειραμάτων προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου και στο ρυθμό της αντίδρασης. Εξετάζονται διαφορετικές θερμοκρασίες, κοκκομετρίες του αντιδρώντος πυριτίου και αναλογίες αντιδρώντων.

#### 2.6.3.1 Πρώτος κύκλος μετρήσεων

Στον πρώτο κύκλο, γίνεται προετοιμασία τριών ειδών διαλυμάτων διαφορετικής προέλευσης πυριτίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται σε μορφή σκόνης, κονιοροποιημένο με γουδί, καθαρισμένο και μη πυρίτιο από φωτοβολταϊκά (clean PV-Si και PV-Si), καθώς και μεταλλουργικό πυρίτιο εμπορίου (M-Si).

Συνολικά παρασκευάζονται εννέα διαφορετικά διαλύματα, τρία από το κάθε είδος, προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων και να ελαχιστοποιηθούν τυχόν πειραματικά σφάλματα.

Ζυγίζονται, έπειτα, 0.8 g σκόνης Si, η οποία προστίθεται σε 300 mL απιονισμένου νερού. Λίγο πριν την τοποθέτηση των δοχείων στη διάταξη, προστίθενται 100 mL προπαρασκευασθέντος διαλύματος NaOH προκειμένου να πραγματοποιηθεί έγκαιρα η μέτρηση του παραγόμενου αερίου, καθώς η αντίδραση ξεκινά να λαμβάνει χώρα άμεσα. Έτσι, προκύπτουν τελικά διαλύματα συγκέντρωσης 1 M (αραίωση αρχικού διαλύματος NaOH σε τετραπλάσιο όγκο). Η θερμοκρασία της διάταξης ρυθμίζεται στους 25°C.

#### 2.6.3.2 Δεύτερος κύκλος μετρήσεων

Στο δεύτερο κύκλο, επαναλαμβάνεται όμοια η προηγούμενη διαδικασία με τη διαφορά ότι τώρα η θερμοκρασία της διάταξης ρυθμίζεται στους 35°C.

#### 2.6.3.3 Τρίτος κύκλος μετρήσεων

Στον τρίτο κύκλο, συμμετέχουν διαλύματα με διαφορετική κοκκομετρία πυριτίου και διαφορετικές αναλογίες αντιδραστηρίων, ώστε να γίνει μία ευρύτερη σύγκριση. Η θερμοκρασία της διάταξης ρυθμίζεται στους 35°C.

Αρχικά, μελετάται η επίδραση της κοκκομετρίας σε διαλύματα ίδιων αναλογιών. Παρασκευάζονται δύο διαλύματα, χρησιμοποιώντας καθαρισμένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά, αλεσμένο σε σφαιρόμυρο (PV clean BM), με αναλογία πυριτίου προς

NaOH 1:2. Για καθένα από αυτά, ζυγίζεται ποσότητα πυριτίου 2.8 g και προστίθεται σε 350 mL H<sub>2</sub>O και 50 mL NaOH.

Στη συνέχεια, παρασκευάζεται διάλυμα πυριτίου από φωτοβολταϊκά χωρίς να έχει προηγηθεί καθαρισμός, κονιορτοποιημένο σε γουδί (PV γουδί ακαθάριστο) και NaOH, με αναλογία πυριτίου προς NaOH 1:2. Ζυγίζεται ποσότητα πυριτίου 2.8 g και προστίθεται σε 350 mL H<sub>2</sub>O και 50 mL NaOH.

Για τη μελέτη της επίδρασης της αναλογίας των αντιδρώντων, ακολουθεί η παρασκευή τριών διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας καθαρισμένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά, αλεσμένο σε σφαιρόμυρο (PV clean BM) με αναλογία πυριτίου προς NaOH 1:20. Ζυγίζεται ποσότητα πυριτίου 0.8 g και προστίθεται σε 300 mL H<sub>2</sub>O και 100 mL NaOH.

Τέλος, εξετάζεται η επίδραση διαφορετικού όγκου νερού. Παρασκευάζονται τέσσερα διαλύματα καθαρισμένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά, με αναλογία πυριτίου προς NaOH 1:7. Στα δύο πρώτα, ζυγίζεται ποσότητα πυριτίου 2.8 g και προστίθενται 350 mL H<sub>2</sub>O και 50 mL NaOH. Στα δύο τελευταία διαλύματα, ζυγίζεται ποσότητα πυριτίου 1.6 g και προστίθενται 300 mL H<sub>2</sub>O και 100 mL NaOH.

Οι ποσότητες και οι αναλογίες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 7 παρακάτω.

#### 2.6.4 Απομόνωση και χαρακτηρισμός προϊόντος πυριτικού νατρίου

Κάθε κύκλος πειραμάτων διακόπτεται ύστερα από περίπου τρεις ημέρες, όποτε και η αντίδραση σε κάθε δοχείο έχει ολοκληρωθεί. Οι φιάλες αφαιρούνται από τη συσκευή και τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία για μερικές ώρες. Κατόπιν, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό σε ένα δείγμα από κάθε ομάδα του τελευταίου κύκλου μετρήσεων προκειμένου να διαχωριστεί τυχόν πυρίτιο που δεν αντέδρασε από το προϊόν. Το διήθημα, το οποίο περιλαμβάνει το υλικό ενδιαφέροντος (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), όπως και το υπόλειμμα (Si) με το προζυγισμένο φίλτρο οδηγούνται προς ξήρανση στους 105°C για μία ημέρα.

Την επόμενη μέρα τα δείγματα παραλαμβάνονται από το φούρνο. Συλλέγεται μικρή ποσότητα αποξηραμένου, στερεού Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> και χαρακτηρίζεται με υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), καθώς και με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD).

## 2.7 Σύνθεση γεωπολυμερούς από πυρίτιο

Η σύνθεση του γεωπολυμερισμού ιπτάμενης τέφρας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση διαλύματος ενεργοποίησης, είτε με χρήση στερεού ενεργοποιητή. Εξετάζονται και οι δύο τύποι συνθέσεων, χρησιμοποιώντας στη πρώτη μέθοδο το ανακτημένο πυρίτιο ως συστατικό του διαλύματος ενεργοποίησης, ενώ στη δεύτερη το παραπροϊόν της προηγούμενης αντίδρασης.

### 2.7.1 Σύνθεση γεωπολυμερούς με διάλυμα ενεργοποίησης

Για τη δημιουργία διαλύματος ενεργοποίησης χρησιμοποιείται στερεό Si, NaOH και νερό, τα οποία βρίσκονται υπό ανάδευση για 48h σε θερμοκρασία 60°C. Το προϊόν της ανάμιξης τοποθετείται σε κυβικές μήτρες και αφήνεται σε ηρεμία για μία ημέρα ώστε να πάρει το τελικό σχήμα κύβου διαστάσεων 50x50x50mm.



**Εικόνα 23:** αριστερά: μηχανήμα ανάδευσης τσιμέντου, δεξιά: τοποθέτηση διαλύματος ενεργοποίησης σε μήτρα.

Την επόμενη ημέρα τα δοκίμια αφαιρούνται από τη μήτρα και μετά από επτά ημέρες μετρούνται οι μηχανικές αντοχές τους.



**Εικόνα 24:** Όργανο μέτρησης μηχανικών αντοχών, αριστερά: κάμψη, δεξιά: θλίψη.

### 2.7.2 Παραγωγή στερεού ενεργοποιητή (πυριτικό νάτριο $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) για τον γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας

Παρασκευάζεται μίγμα από 1.40 g στερεού ανακτημένου πυριτίου, 3.60 g πέλλετ NaOH και κατάλληλης ποσότητας νερού και ακολουθεί καλή ανάδευση μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί.

Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετείται σε φούρνο ρυθμισμένο στους 330°C για μία ώρα, προς θερμική επεξεργασία σε ατμοσφαιρικό αέρα. Ύστερα από μία ώρα, αφαιρείται από το φούρνο και λαμβάνεται μικρή ποσότητα, η οποία χαρακτηρίζεται με XRD.

## Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και σχολιασμός

### 3.1 Ανάκτηση υλικών

Μετά τη θερμική επεξεργασία του δείγματος στους 550°C, επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός του πυριτίου από τα υπόλοιπα υλικά του πάνελ. Αυτό παραλαμβάνεται σε κομμάτια ακανόνιστου σχήματος ως μέρος του υπολείμματος της καύσης.



**Εικόνα 25:** Κομμάτι φωτοβολταϊκού πάνελ μετά την έψηση.

Από το υπόλειμμα απομονώνονται τα ηλεκτρόδια χαλκού λόγω της πολύτιμης αξίας τους και το πυρίτιο, ως υλικό ενδιαφέροντος, με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου κόσκινου, το οποίο συμβάλλει κυρίως στην απομάκρυνση του γυαλιού.



**Εικόνα 26:** Αποθήκευση ηλεκτροδίων χαλκού (αριστερά), πυριτίου (δεξιά) κατόπιν διαλογής.

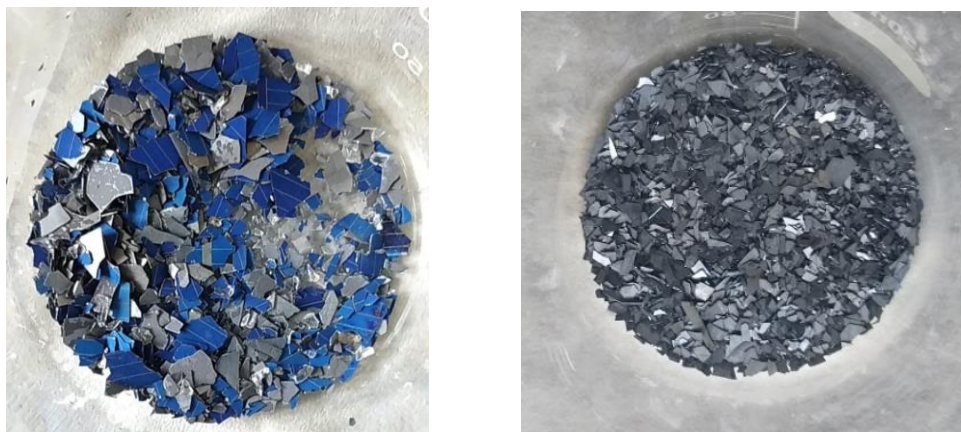
### 3.2 Καθαρισμός δειγμάτων

Σε πρώτο στάδιο, στα συγκεντρωμένα κομμάτια πυριτίου πραγματοποιείται έκπλυση με νερό και ακετόνη για την απομάκρυνση στάχτης από την καύση.



**Εικόνα 27:** Κομμάτια πυριτίου μετά την έκπλυση με νερό και ακετόνη.

Το ανακτημένο πυρίτιο του τελικού δείγματος καθαρίζεται με διάλυμα νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) και υδροφθορίου ( $\text{HF}$ ). Με το πρώτο διάλυμα επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των μετάλλων αργύρου και χαλκού των ηλεκτροδίων. Με το δεύτερο, απομακρύνεται η αντί-ανακλαστική επικάλυψη της μπροστινής όψης του πυριτίου, η λεπτή στρώση αλουμινίου της πίσω, καθώς και οι κόκκοι γυαλιού που έχουν παραμείνει στο δείγμα μετά τη διαλογή.



**Εικόνα 28:** Ανακτημένο δείγμα πυριτίου μετά τον καθαρισμό με  $\text{HNO}_3$  (αριστερά) και μετά τον καθαρισμό με  $\text{HF}$  (δεξιά).

Μετά τον καθαρισμό λαμβάνει χώρα μείωση μεγέθους των δειγμάτων είτε μέσω λειοτρίβησης με γουδί, είτε μέσω άλεσης με σφαιρόμυλο. Η μέση διάμετρος των τελικών κόκκων μετριέται περίπου ίση με 200  $\mu\text{m}$  στην πρώτη περίπτωση, ενώ στην περίπτωση του σφαιρόμυλου ίση με μόλις 0.2  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Διεργασίες τροποποίησης

Αξιολογούνται τόσο τα οπτικά αποτελέσματα, όσο και η μορφολογία των καταλυτών μέσα από τα φάσματα που λαμβάνονται από τις φυσικές μεθόδους ανάλυσης, μετά τις τροποποιήσεις που έχουν υποστεί.

#### 3.3.1 Χημική επιφανειακή προσβολή υποβοηθούμενη από άργυρο

Κατά τη χημική διεργασία του Etching, δημιουργούνται αφροί στην επιφάνεια του διαλύματος  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  λόγω έκλυσης αερίου, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι λαμβάνει χώρα η οξειδοαναγωγική αντίδραση. Το τελικό διάλυμα έχει αποκτήσει το χαρακτηριστικό μεταλλικό χρώμα του αργύρου.



**Εικόνα 29:** Διάλυμα ανακτημένου Si-AgNO<sub>3</sub>-HF κατά την επιφανειακή προσβολή.

Την επόμενη ημέρα, λαμβάνεται το δείγμα του ανακτημένου πυριτίου ύστερα από διαδοχικές φυγοκεντρήσεις, καθαρισμό και ξήρανση στους 105°C. Ομοίως, παραλαμβάνεται και το δείγμα του μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Συγκρίνοντας και με πριν, είναι εμφανές οπτικά ότι τα κομμάτια του πυριτίου έχουν αποκτήσει το γκρι μεταλλικό χρώμα του αργύρου λόγω της επιφανειακής προσβολής.



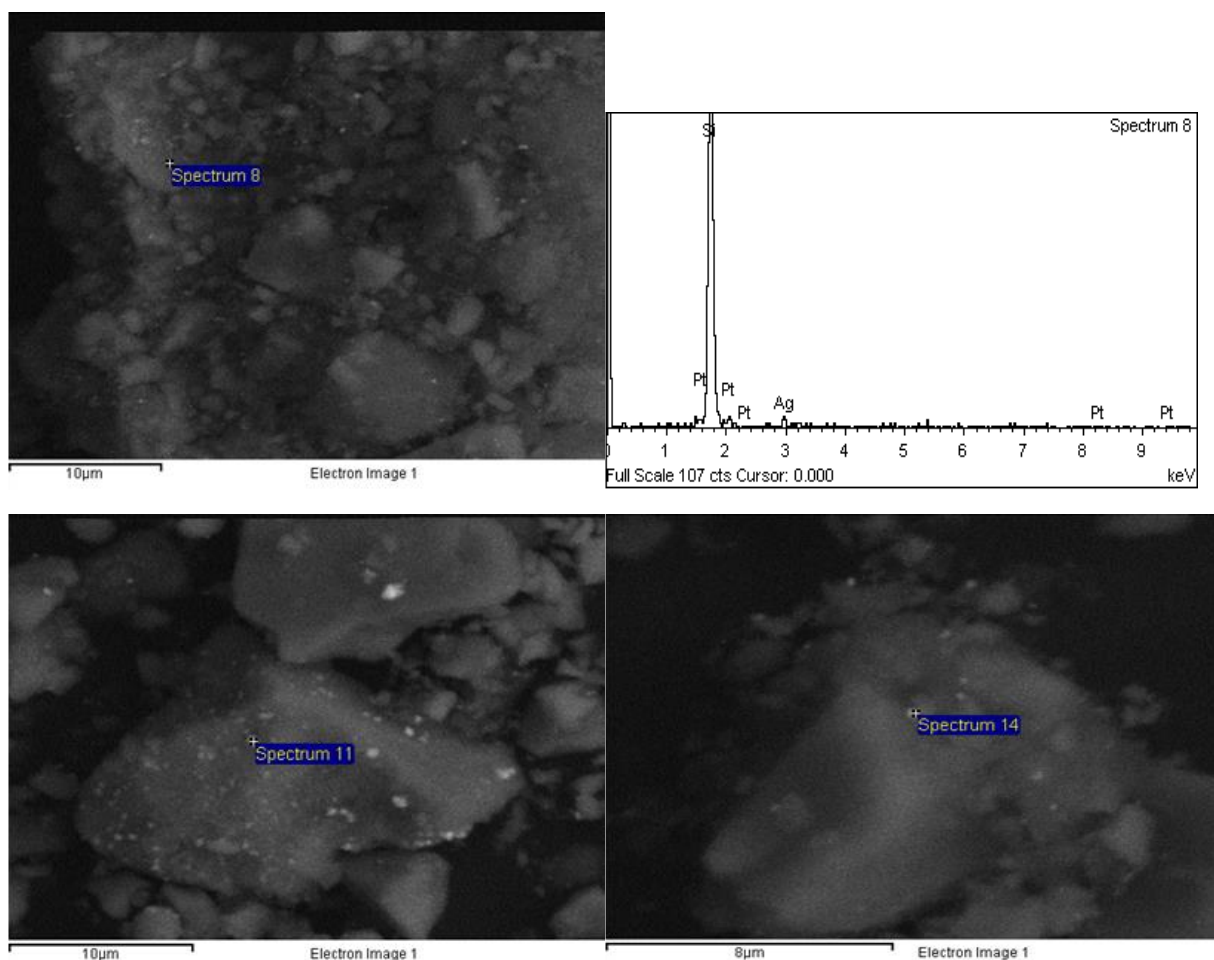
**Εικόνα 30:** Δείγμα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά (αριστερά) και μονοκρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά) μετά το etching με Ag.

### 3.3.2 Εμπλουτισμός με μέταλλα

Σε πρώτο στάδιο, κατόπιν της εναπόθεσης αργύρου, χωρίς να έχει προηγηθεί καθαρισμός, λαμβάνει χώρα εμπλουτισμός του καταλύτη με χαλκό, με αποτέλεσμα να παρασκευάζεται ένας εμπλουτισμένος καταλύτης πυριτίου με Ag/Cu, του οποίου η απόδοση θα μελετηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Ύστερα, αφού πραγματοποιηθεί εμπλουτισμός του καταλύτη με πλατίνα, το δείγμα χαρακτηρίζεται με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) και οι απεικονίσεις τους αξιοποιούνται για τον οπτικό χαρακτηρισμό των δομών που αναπτύσσονται. Η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει το σχηματισμό νανοσωματιδίων των μετάλλων ή οξειδίων τους. Κατά την εναπόθεση πλατίνας παρατηρούνται και υπολείμματα

αργύρου από τη διεργασία επιφανειακής προσβολής, η παρουσία των οποίων ωστόσο δεν έχει αρνητική επίδραση. Αντιθέτως, αρνητική επίδραση ενδέχεται να εμφανίζει η ανομοιομορφία με την οποία έχουν κατανομηθεί τα νανοσωματίδια πλατίνας/αργύρου (έντονο λευκό χρώμα) στους κόκκους πυριτίου (Εικόνα 31). Η άνιση αυτή κατανομή πιθανότατα οφείλεται στις διακυμάνσεις που εμφανίζονται από πείραμα σε πείραμα και τη σχετικά χαμηλή απόδοση τους.



**Εικόνα 31:** Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) σε δείγμα καταλύτη πυριτίου με εναπόθεση πλατίνας.

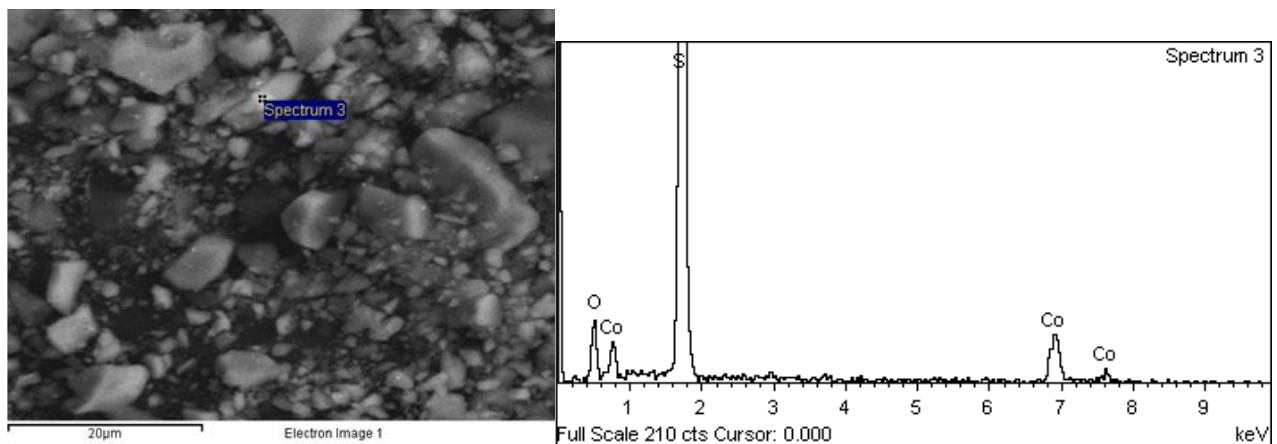
### 3.3.3 Σύνθεση υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου

Μετά τον εμποτισμό σε διάλυμα οξειδίου του κοβαλτίου και τη θερμική επεξεργασία στους 400°C, παραλαμβάνονται τα δείγματα του υβριδικού καταλύτη. Η διεργασία αυτή, γνωστή ως «ανόπτηση» (annealing), αποσκοπεί στη βελτίωση της ευκαμψίας του μετάλλου και στη μείωση της ευθραυστότητας. Όπως φαίνεται στην εικόνα, υπάρχει εναπόθεση του διαλύματος στα τοιχώματα των πορσελάνινων καψών, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάγκη σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας για την αποτροπή της «βίαιης» εξάτμισης της αιθανόλης και της ταυτόχρονης αποβολής των νιτρικών.

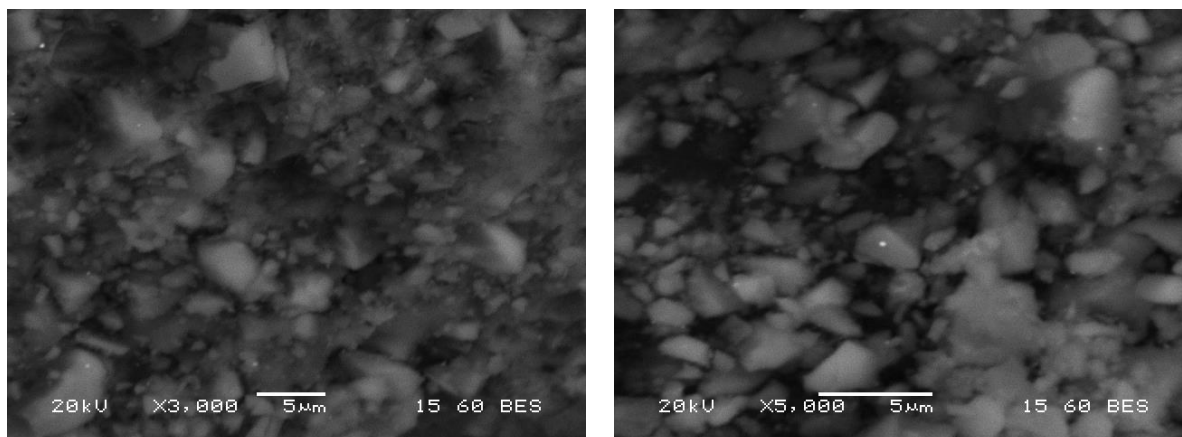


**Εικόνα 32:** Δείγματα ανακτημένου πυριτίου λειοτριβημένου με σφαιρόμυλο (αριστερά) και κρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά), μετά τη σύνθεση με οξείδιο του κοβαλτίου.

Στη συνέχεια, το δείγμα χαρακτηρίζεται με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) και οι απεικονίσεις τους αξιοποιούνται για τον οπτικό χαρακτηρισμό των δομών που αναπτύσσονται. Και σε αυτή την περίπτωση, η στοιχειακή ανάλυση και στις δυο περιπτώσεις επιβεβαιώνει τον σχηματισμό νανοσωματιδίων των μετάλλων ή οξειδίων τους. Ωστόσο εδώ, τα σωματίδια οξειδίου του κοβαλτίου φαίνεται να έχουν καλύτερη διασπορά στο σώμα του πυριτίου. Παράλληλα, φαίνεται πως έχει σχηματιστεί και ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου λόγω της θερμικής επεξεργασίας, το οποίο πιθανόν να συνεισφέρει στην παθητικοποίηση της επιφάνειας του καταλύτη σε (φωτο)διάβρωτικά φαινόμενα. Αυτό απομένει να επιβεβαιωθεί στη συνέχεια εφόσον παρουσιάσει σταθερότητα μεταξύ διαδοχικών κύκλων φωτοκατάλυσης.







**Εικόνα 33:** Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας (EDS) σε δείγμα υβριδικού καταλύτη πυριτίου με οξείδιο του κοβαλτίου.

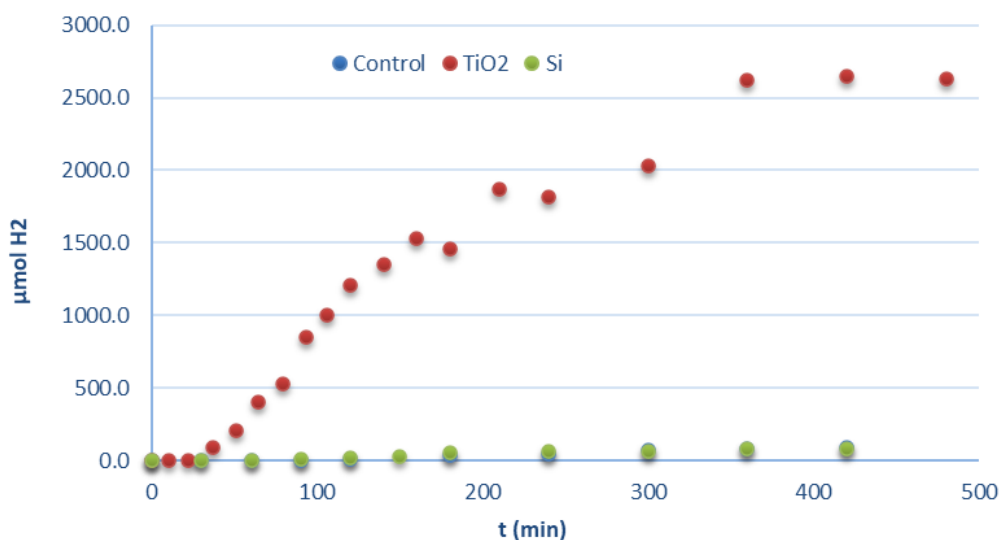
### 3.4 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Αξιολογούνται οι αποδόσεις του καταλύτη πυριτίου με εναποθέσεις διαφορετικών μετάλλων, καθώς και του σύνθετου καταλύτη με οξείδιο του κοβαλτίου. Ταυτόχρονα εξετάζονται και οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης.

#### 3.4.1 Δοκιμές σε δείγματα με εναπόθεση αργύρου/χαλκού

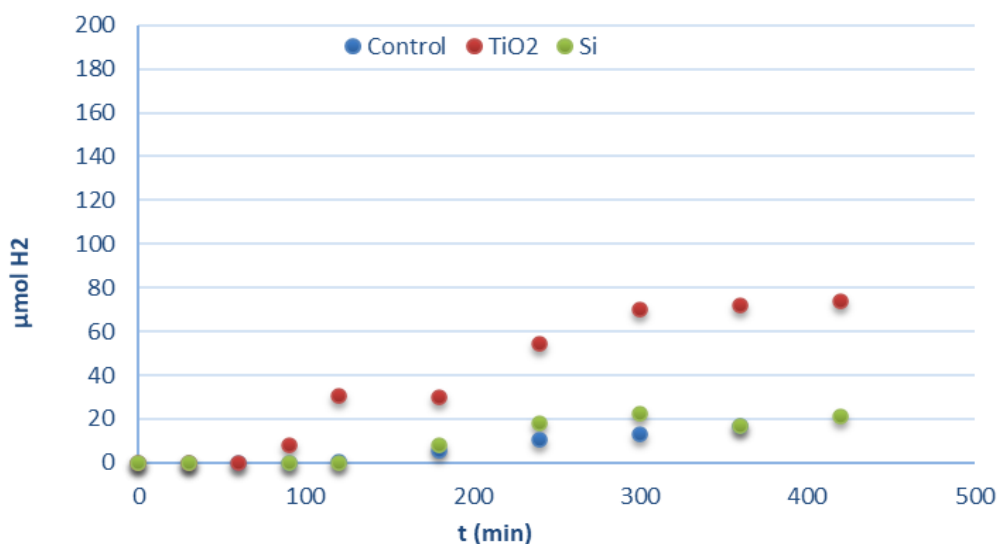
Στην αρχή, γίνεται διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών, χρησιμοποιώντας καταλύτη με εναπόθεση Ag/Cu σε διαφορετικά pH και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τη συμπεριφορά του ευρέως χρησιμοποιούμενου καταλύτη διοξειδίου του τιτανίου.

Όπως φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα, σε βασικές συνθήκες (pH=10) πραγματοποιείται υψηλή παραγωγή υδρογόνου όταν χρησιμοποιείται καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου, γεγονός αναμενόμενο με βάση τη βιβλιογραφία. Ο καταλύτης πυριτίου σε αυτές τις συνθήκες δε συμβάλλει στην παραγωγή αέριου υδρογόνου (Διάγραμμα 2).



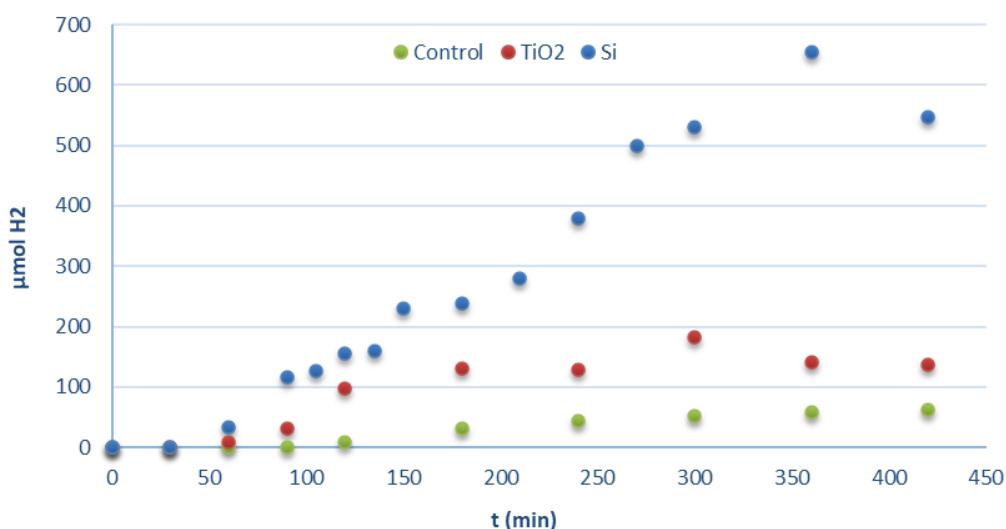
**Διάγραμμα 2:** Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=10 (NaOH), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control).

Σε ουδέτερο pH=7 αμφότεροι οι καταλύτες εμφανίζουν μειωμένη παραγωγή αερίου υδρογόνου (Διάγραμμα 3), με το δείγμα με καταλύτη πυριτίου να ανέρχεται σε παραγωγή μόλις 20  $\mu\text{mol H}_2$  σε 5 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα.



**Διάγραμμα 3:** Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=7, καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control).

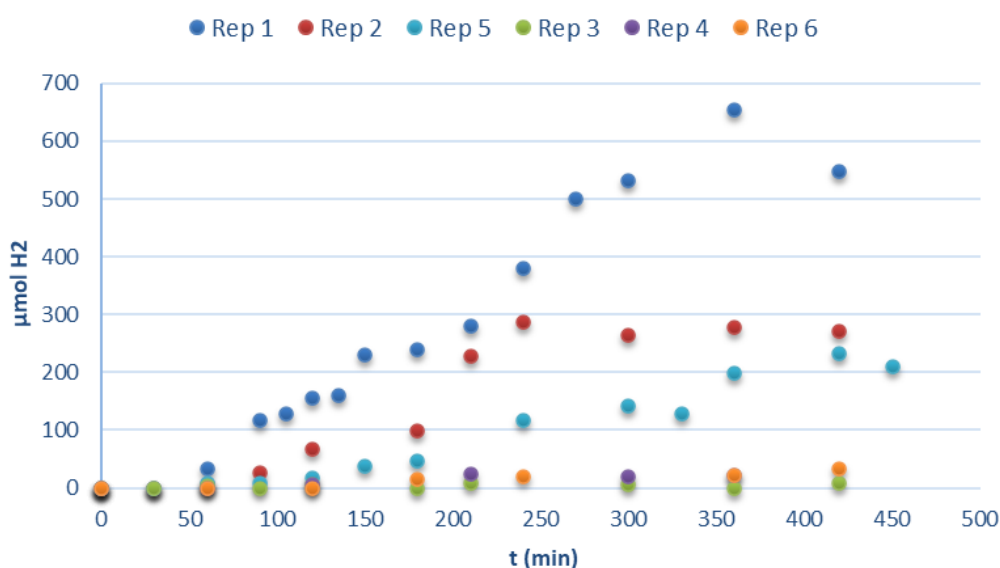
Στην περίπτωση, όμως, όξινων συνθηκών (pH=3), οι οποίες δημιουργούνται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδροχλωρικού οξέος, ο καταλύτης πυριτίου συμπεριφέρεται πιο αποδοτικά, φτάνοντας παραγωγή της τάξης των 600  $\mu\text{mol}$  υδρογόνου σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα (Διάγραμμα 4).



**Διάγραμμα 4:** Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu, καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου και απουσία καταλύτη (control).

Συνεπώς, οι όξινες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα θεωρούνται ως βέλτιστες επειδή σε αυτές παρουσιάζονται οι υψηλότερες παραγωγές υδρογόνου. Σε αυτές

ελέγχεται η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, με τις μετρήσεις των 6 επαναλήψεων με χρήση αποκλειστικά καταλύτη πυριτίου, να αποτυπώνονται στο ακόλουθο Διάγραμμα 5.



**Διάγραμμα 5:** Υδατικό διάλυμα 3% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Ag/Cu.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται μεγάλη διακύμανση στη συμπεριφορά του καταλύτη που παρασκευάστηκε, όπου σε 3 επαναλήψεις (1, 2, 5) παράγεται ποσότητα αερίου υδρογόνου μεγαλύτερη των 200  $\mu\text{mol}$ , ενώ στις υπόλοιπες η παραγωγή περιορίζεται περίπου στα 50  $\mu\text{mol}$ . Οι διαφορές αυτές, κατά πάσα πιθανότητα, οφείλονται σε ανομοιογένεια σε μικροσκοπικό επίπεδο, δηλαδή στις νανοδομές του πυριτίου που σχηματίζονται. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί κυρίως στις πολυκρυσταλλικές φάσεις των ημιαγωγών και την αλληλεπίδρασή τους με το διάλυμα επιφανειακής προσβολής.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό, δοκιμάζεται η σταθεροποίηση του καταλύτη σε πλέγμα έναντι της αιωρούμενης μορφής, χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη ποσότητα (3g) και σταθερή ακτινοβολία της επιφάνειάς του στο υπό ανάδευση διάλυμα. Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται το πλέγμα στο οποίο σταθεροποιείται απευθείας το πυρίτιο με κόλλα σιλικόνης και στην Εικόνα 35 με carbon paint.



**Εικόνα 34:** Κατασκευή πλέγματος με κόλλα σιλικόνης και 3 g τροποποιημένου πυριτίου.

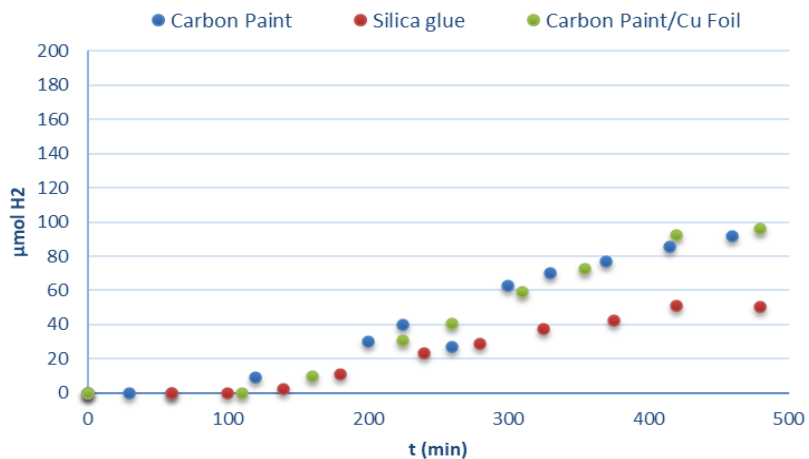


**Εικόνα 35:** Κατασκευή πλέγματος με carbon paint και 3 g τροποποιημένου πυριτίου.

Πραγματοποιείται, επίσης, δοκιμή με σταθεροποίησή του πάνω σε χάλκινο έλασμα με carbon paint, το οποίο συγκολλάται με τη σειρά του στο ανοξείδωτο πλέγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 36. Στην Εικόνα 37 παρουσιάζεται ο αντιδραστήρας κατά τη λειτουργία του στις ίδιες συνθήκες με πριν με το πλέγμα carbon paint και τα αποτελέσματα παραγωγής υδρογόνου.



**Εικόνα 36:** Σταθεροποίηση τροποποιημένου πυριτίου σε χάλκινο έλασμα με carbon paint και συγκόλληση στο ανοξείδωτο πλέγμα.

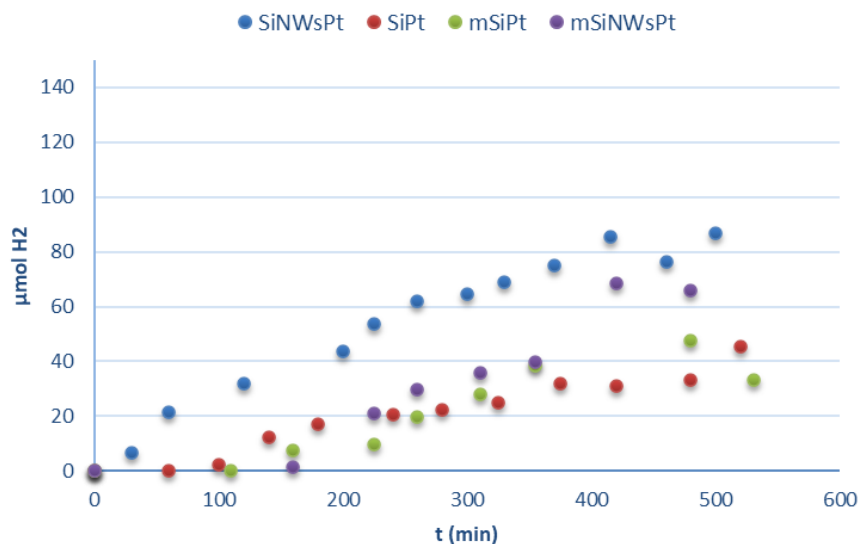


**Εικόνα 37:** αριστερά: αντιδραστήρας σε λειτουργία με πλέγμα πυριτίου, δεξιά: αποτελέσματα παραγωγής υδρογόνου.

Σε σχέση με τις δοκιμές σε αιώρημα η παραγωγή φαίνεται χαμηλότερη και ξεκινά με μεγαλύτερη καθυστέρηση, όπου η ποσότητα του υδρογόνου στον αντιδραστήρα είναι ανιχνεύσιμη μετά τις πρώτες 2 ώρες ακτινοβολήσης. Ωστόσο, υπάρχει όντως μεγαλύτερη συνέπεια μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων με μια μικρή μείωση στην περίπτωση της κόλλας σιλικόνης, η οποία είναι αναμενόμενη καθώς το carbon paint είναι αγώγιμο και διευκολύνει τη ροή ηλεκτρονίων στον καταλύτη.

### 3.4.2 Δοκιμές σε δείγματα με εναπόθεση πλατίνας

Γίνεται έλεγχος της απόδοσης των δειγμάτων καταλύτη ανακτημένου πυριτίου (Si) και μεταλλικού πυριτίου του εμπορίου (Si), παρασκευασμένων με και χωρίς την εφαρμογή διεργασίας επιφανειακής προσβολής (Etching) και επικαλυμμένων με σωματίδια πλατίνας (Pt) σε αναλογία που προτείνεται βιβλιογραφικά. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση μεθανόλης στο διάλυμα αυξάνεται στα 10% v/v από 3% v/v, ενώ η ποσότητα καταλύτη ανά λίτρο διαλύματος διατηρείται σταθερή.

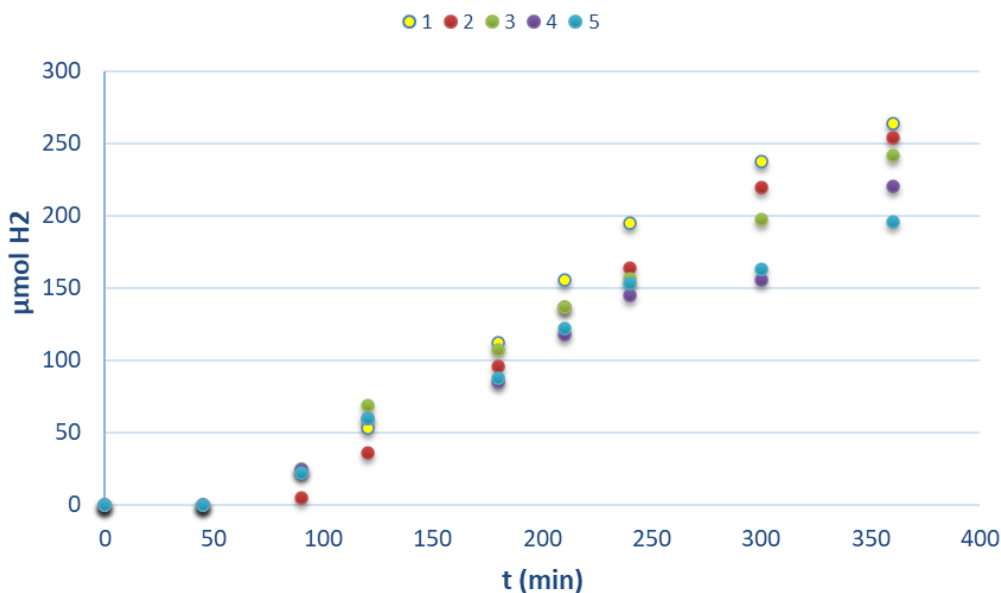


**Διάγραμμα 6:** Υδατικό διάλυμα 10% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 1gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3 (HCl), καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση Pt.

Όπως γίνεται αντιληπτό στο παραπάνω Διάγραμμα 6, η απόδοση όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν παραμένει σχετικά χαμηλή, παρόλο που αναμενόταν αύξησή της λόγω υψηλότερης φωτοενεργότητας της πλατίνας συγκριτικά με τα μέταλλα Ag/Cu που χρησιμοποιήθηκαν στις προηγούμενες δοκιμές. Τα δείγματα στα οποία έχει εφαρμοστεί και διεργασία επιφανειακής προσβολής (SiNWsPt, mSiNWsPt) για την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους εμφανίζουν ελαφρώς αυξημένη απόδοση, ωστόσο αυτή παραμένει χαμηλότερη από αντίστοιχες παρεμφερείς διεργασίες αναφερόμενες στη βιβλιογραφία [70], με μέγιστη τιμή παραγόμενου υδρογόνου τα 90 μmol σε 7 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το γεγονός ότι οι συμπεριφορές ανακτημένου πυριτίου και μεταλλικού πυριτίου του εμπορίου είναι παρεμφερείς, θεωρείται ιδιαίτερα θετικό, καθώς επιδεικνύει ότι η προηγούμενη χρήση του ανακτημένου πυριτίου στα φωτοβολταϊκά στοιχεία επί δεκαετίες, δεν υποβαθμίζει τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα.

### 3.4.3 Δοκιμές σε δείγματα υβριδικού καταλύτη πυριτίου-οξειδίου του κοβαλτίου

Οι τελευταίες δοκιμές της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, πραγματοποιούνται με τη χρήση του υβριδικού καταλύτη οξειδίου του κοβαλτίου. Ελέγχεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων κατά τη διεξαγωγή 5 διαδοχικών κύκλων χρήσης καταλύτη ποσότητας 0.5 gcat/L, σε υδατικό διάλυμα 10% v/v μεθανόλης και pH 3, υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα 7.

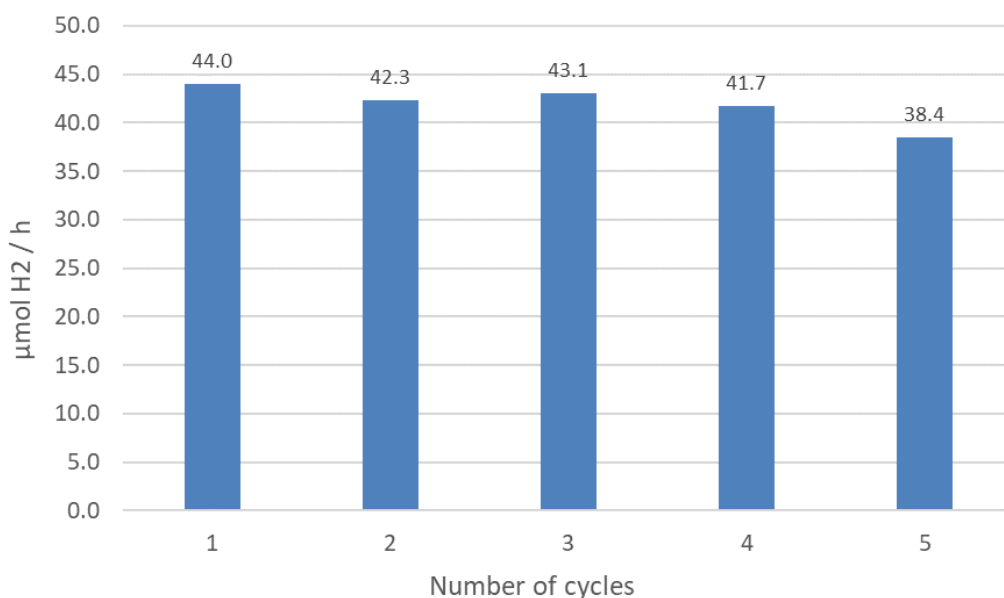


**Διάγραμμα 7:** Υδατικό διάλυμα 10% v/v μεθανόλης, T: 330K, 600RPM ανάδευση, 0.5gcat/L, UV ακτινοβολία, pH=3, υβριδικός καταλύτης πυριτίου/οξειδίου του κοβαλτίου.

Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, πιο θετικά από τις προηγούμενες δοκιμές, καθώς παρουσιάζεται μέγιστη παραγωγή υδρογόνου περίπου ίση με 270 μmol σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Οι δοκιμές σε συνθήκες προσομοίωσης υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας παρόλο που δίνουν παραγωγή υδρογόνου, παρουσιάζουν πολύ αργούς ρυθμούς με την παραγόμενη ποσότητα να βρίσκεται κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης στους ίδιους χρόνους δοκιμής.

Στο παρακάτω Διάγραμμα 8, παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγόμενου αερίου μετρημένου σε μmol H<sub>2</sub>/h. Όπως φαίνεται, ο παρασκευασμένος καταλύτης δεν επηρεάζεται εύκολα από τους διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους, καθώς έως και τον πέμπτο κύκλο δεν παρατηρείται σημαντική πτώση στην ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία εμφανίζει μία μέση τιμή της τάξης των 42 μmol H<sub>2</sub>/h. Έτσι, επιβεβαιώνεται και η προηγούμενη παρατήρηση σε μικροσκοπικό επίπεδο ότι το παραγόμενο λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου κατά τη θερμική επεξεργασία, «θωρακίζει» τον καταλύτη, προστατεύοντάς τον από φαινόμενα φωτοδιάβρωσης.

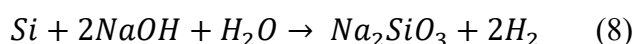


**Διάγραμμα 8:** Ραβδόγραμμα ρυθμών φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε  $\mu\text{mol H}_2/\text{h}$ , με χρήση υβριδικού καταλύτη Si-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Κατά συνέπεια, χάρη στην επιτυχή επαναληψιμότητα των μετρήσεων, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με τον υβριδικό καταλύτη οξειδίου του κοβαλτίου, ήταν οι πιο επιτυχημένες της σειράς φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου.

### 3.5 Παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση πυριτίου με διάλυμα NaOH

Συγκρίνονται ποσοτικά και ποιοτικά τα αποτελέσματα από τις δύο διαφορετικές διατάξεις για τη παραγωγή υδρογόνου από την αντίδρασή του πυριτίου με το διάλυμα καυστικού νατρίου. Πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση :



Χαρακτηριστικό αυτής της αντίδρασης είναι ότι πραγματοποιείται ταχύτατα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την έκλυση αερίου (υδρογόνου) λίγα δευτερόλεπτα αφού ξεκινήσει. Το πέρας της μπορεί να διαπιστωθεί από την παραγωγή ενός λευκού αιωρούμενου στερεού στην επιφάνεια του διαλύματος, το οποίο είναι το προϊόν μεταπυριτικό νάτριο και από τη μεταβολή του αρχικού γκριζου χρώματος που οφειλόταν στο πυρίτιο που δεν είχε αντιδράσει.

#### 3.5.1 Διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου

Στην περίπτωση χρήσης της διάταξης της αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου, το διάλυμα αφήνεται στη θερμαινόμενη πλάκα υπό ανάδευση και παρατηρείται η μεταβολή της στάθμης του νερού στον ογκομετρικό κύλινδρο, ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτή σταθεροποιείται ύστερα από περίπου τρεις μέρες, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Αυτό επαληθεύεται, επίσης και από τη διάλυση του πυριτίου, όπως και από την παρουσία του χαρακτηριστικού λευκού προϊόντος.





**Εικόνα 38:** αριστερά: διάλυμα πυριτικού νατρίου μετά το πέρας της αντίδρασης, δεξιά: παραγόμενη ποσότητα αερίου στον κύλινδρο.

Η σύσταση του αερίου αναλύεται μέσω αέριας χρωματογραφίας και επιβεβαιώνει ότι παράγεται μόνο υδρογόνο, όπως αναμένεται θεωρητικά.

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 38 για τη συγκεκριμένη μέτρηση, στον ογκομετρικό κύλινδρο συγκεντρώνεται όγκος αερίου  $H_2$  ίσος με 154 mL. Λαμβάνοντας υπόψιν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ( $mol Si: mol H_2=1:2$ ) και σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, για πίεση  $P=1 atm$  και θερμοκρασία  $T=25\text{ }^\circ C$ , ο θεωρητικά παραγόμενος όγκος υδρογόνου από την αντίδραση 0.1 g πυριτίου με 50 mL διαλύματος καυστικού νατρίου προκύπτει ίσος με 174 mL.

Συνεπώς, συγκρίνοντας και με τον πραγματικό όγκο, είναι προφανές ότι υπάρχει μικρή απώλεια αερίου. Συγκεκριμένα, η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με  $\frac{V_{exp}}{V_{th}} = \frac{154}{174} = 0.885$  ή 88.5%, η οποία κρίνεται ικανοποιητική. Τυχόν απώλειες αερίου οφείλονται σε μεγαλύτερο μέρος σε διάφορες προσμίξεις που περιέχονται στο απόβλητο, αλλά και στο στερεό πυρίτιο που δεν έχει αντιδράσει έως τη στιγμή που μετρήθηκε ο όγκος.

Από τις επαναλήψεις που λαμβάνουν χώρα, παράγεται όγκος αερίου 162 και 150 mL, που αντιστοιχούν σε αποδόσεις 93.1% και 86.2% αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα όλων των δοκιμών επιβεβαιώνουν την παραγωγή υδρογόνου η οποία κυμαίνεται στα  $1.55 \pm 0.05 L/g Si$ . Η ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) ταυτοποιεί δεσμούς Si-O-Na στο διάλυμα που προκύπτει και το φάσμα της ένωσης θα αναλυθεί παρακάτω.

Το συγκεκριμένο σύστημα παραγωγής υδρογόνου είναι μεν πρακτικό, καθώς με βασικά εργαστηριακά σκεύη η διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί και τα αποτελέσματά της να αναλυθούν, όμως δεν παρέχει τη δυνατότητα διεξαγωγής πολλαπλών αντιδράσεων και ανάλυσης των αποτελεσμάτων τους ταυτόχρονα, ούτε και της δυναμικής λήψης μετρήσεων.

### 3.5.2 Κύκλοι μετρήσεων και επεξεργασία αποτελεσμάτων στη διάταξη AMPTS II

Γι' αυτό το λόγο, εξετάζονται και τα αποτελέσματα από τη διάταξη AMPTS II. Αφού παρασκευαστούν τα δείγματα σε κάθε κύκλο μετρήσεων, με τη βοήθεια του λογισμικού καταγράφονται οι μετρούμενες ποσότητες όγκου και ογκομετρικής παροχής υδρογόνου από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι το πέρας της. Ο παραγόμενος όγκος μετατρέπεται

σε παραγόμενο όγκο/αρχική μάζα αντιδρώντος πυριτίου και γίνεται αναγωγή των αποτελεσμάτων σε κοινή βάση, ώστε η σύγκρισή τους να είναι έγκυρη.

Στους πίνακες κάθε ενότητας που ακολουθεί, καταγράφονται τα αποτελέσματα των ζυγίσεων της σκόνης πυριτίου σε κάθε κύκλο μετρήσεων και οι θεωρητικά παραγόμενες ποσότητες υδρογόνου. Αυτές υπολογίζονται μέσω της καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων, εφαρμοσμένη στις συνθήκες διεξαγωγής της έκαστης αντίδρασης, όμοια με πριν.

Επιπρόσθετα, προκειμένου ο θεωρητικά παραγόμενος όγκος αερίου να είναι συγκρίσιμος με τον μετρούμενο, γίνεται μετατροπή στις μονάδες όγκου από mL (STP συνθήκες) σε NmL (NTP συνθήκες). Εάν  $Q_{exp}$  είναι η ογκομετρική παροχή του υδρογόνου σε πραγματικές συνθήκες,  $Q_n$  η παροχή του σε κανονικές συνθήκες και  $T_{exp}$ ,  $P_{exp}$  η θερμοκρασία και πίεση διεξαγωγής της αντίδρασης, η σχέση που συνδέει τις δύο αρχικές μεταβλητές είναι η παρακάτω:

$$Q_{exp} = Q_n * \frac{T_{exp}}{273 * P_{exp}}$$

Λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων για τα κοινά δείγματα και υπολογίζεται ο λόγος  $\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$  (μέγιστος παραγόμενος όγκος / θεωρητικά παραγόμενος όγκος), ο οποίος εκφράζει το βαθμό απόδοσης της αντίδρασης.

### 3.5.2.1 Πρώτος Κύκλος Μετρήσεων

Ο πρώτος κύκλος μετρήσεων διακόπτεται ύστερα από περίπου τέσσερις ημέρες και συγκεκριμένα την 95η ώρα. Η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί σε όλα τα δείγματα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι η ογκομετρική παροχή του Clean2 είναι πολύ χαμηλή, όμως όχι μηδενική. Αυτό επιβεβαιώνεται από την απουσία του λευκού αιωρούμενου στερεού προϊόντος ( $Na_2SiO_3$ ), καθώς και από την ύπαρξη γκρι συσσωματωμάτων στο διάλυμα (στερεό πυρίτιο που δεν έχει αντιδράσει).



**Εικόνα 39:** Δείγματα μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου μετρήσεων.

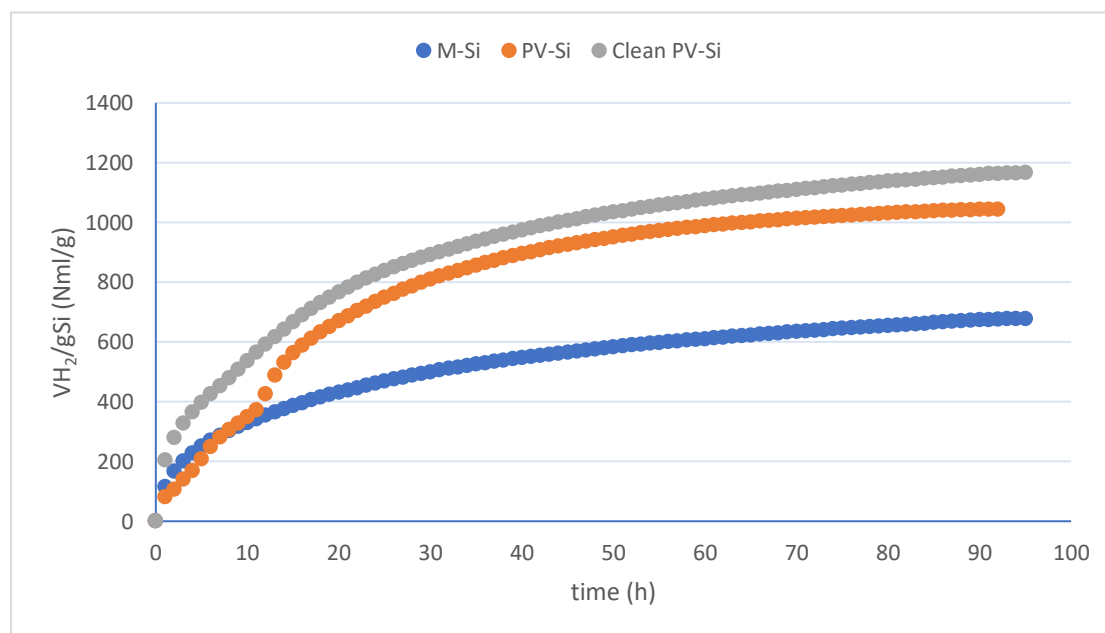
Για τα δείγματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων οι λόγοι  $\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ , οι οποίοι εκφράζουν την απόδοση της αντίδρασης, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 3:** Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στον πρώτο κύκλο μετρήσεων.

Δείγμα	$\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ (%)
M <sub>1</sub>	47.1
M <sub>2</sub>	38.1
M <sub>3</sub>	35.6
PV <sub>1</sub>	20.5
PV <sub>2</sub>	63.7
PV <sub>3</sub>	67.2
Clean <sub>1</sub>	57.3
Clean <sub>2</sub>	75.5
Clean <sub>3</sub>	70.7

Όπως φαίνεται, τα δείγματα που περιέχουν ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά εμφανίζουν υψηλότερες αποδόσεις από τα δείγματα που περιέχουν μεταλλουργικό πυρίτιο. Συγκεκριμένα, όπως αναμενόταν, τα δείγματα του καθαρισμένου πυριτίου εμφανίζουν τις υψηλότερες αποδόσεις από όλα τα υπόλοιπα.

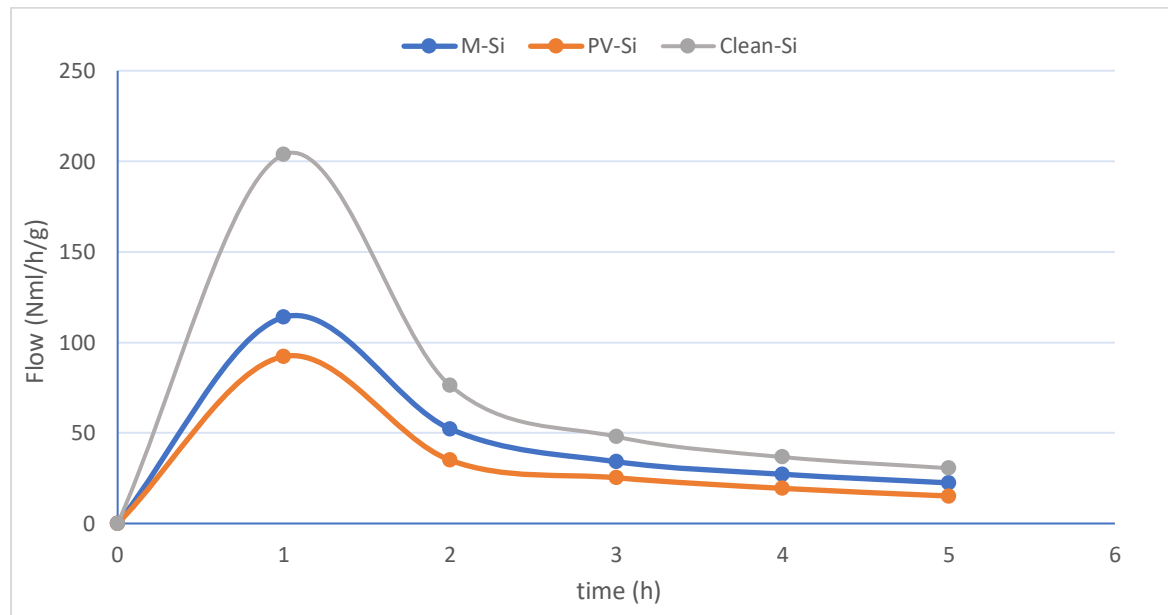
Σημειώνεται ότι το δείγμα PV<sub>1</sub> εμφανίζει μη αναμενόμενη συμπεριφορά έχοντας χαμηλή μετατροπή σε υδρογόνο, η οποία διαφέρει κατά πολύ από αυτές των δύο όμοιων δειγμάτων. Συνεπώς, για την κατασκευή του παρακάτω διαγράμματος αξιοποιούνται μόνο οι τιμές των δειγμάτων PV<sub>2</sub>, PV<sub>3</sub>. Παρακάτω αναπαρίστανται γραφικά οι υπολογισμένες μέσες τιμές συνολικού παραγόμενου όγκου υδρογόνου ανηγμένες προς την αρχική ποσότητα πυριτίου ως προς χρόνο, με θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης τους 25°C.



**Διάγραμμα 9:** Παραγόμενος όγκος H<sub>2</sub> ως προς χρόνο στον πρώτο κύκλο μετρήσεων.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Διάγραμμα 9, ο όγκος του παραγόμενου αέριου υδρογόνου σημειώνει σημαντική αύξηση τις πρώτες πέντε ώρες σε όλους τους τύπους δειγμάτων πυριτίου, με μέση μεταβολή περίπου 350 NmL/gSi. Τις επόμενες πέντε ώρες, εξακολουθεί να παράγεται αέριο, όμως με μικρότερη μεταβολή του όγκου, η οποία βαίνει διαρκώς μειούμενη. Από την 40<sup>η</sup> ώρα και μετά, ο συνολικός παραγόμενος όγκος σε όλα τα δείγματα τείνει να σταθεροποιηθεί, γεγονός που υποδεικνύεται από τη σχεδόν μηδενική μεταβολή των τιμών του.

Στις 92 ώρες αντίδρασης, πλησίον της ολοκλήρωσής της, διαπιστώνεται ότι τα δείγματα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά με και χωρίς καθαρισμό, εμφανίζουν παρόμοια υψηλή απόδοση, με παραγόμενο όγκο 1163 και 1043 NmL/g, αντίστοιχα, σχεδόν διπλάσια, μάλιστα, από τα δείγματα μεταλλικού πυριτίου του εμπορίου με συνολικό παραγόμενο όγκο 676 NmL/g. Το γεγονός αυτό είναι θετικό, καθώς επισημαίνει ότι η παρουσία προσμίξεων στο δείγμα δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης. Εντούτοις, επηρεάζει το ρυθμό της, αφού τα δείγματα ανακτημένου πυριτίου που έχουν υποστεί καθαρισμό, εμφανίζουν το μέγιστο ρυθμό παραγωγής όγκου από την πρώτη κιόλας ώρα διεξαγωγής της αντίδρασης, σε αντίθεση με τα μη καθαρισμένα, που πετυχαίνουν τον ίδιο παραγόμενο όγκο ύστερα από 13 ώρες αντίδρασης. Αυτή η ανάλυση επικυρώνεται από το ακόλουθο Διάγραμμα 10. Η γραφική αναπαράσταση επικεντρώνεται στις 5 πρώτες ώρες, προκειμένου να αποτυπωθεί η συμπεριφορά της κινητικής της αντίδρασης στην αρχή, όπου οι ρυθμοί μεγιστοποιούνται.



**Διάγραμμα 10:** Ογκομετρική ροή H<sub>2</sub> ως προς χρόνο στον πρώτο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες.

Η ογκομετρική ροή παρουσιάζει μέγιστο την πρώτη ώρα διεξαγωγής της αντίδρασης, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί απότομη μείωση. Μετά το πέρας της δεύτερης ώρας, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου φθίνει σταδιακά. Στον επόμενο πίνακα συγκεντρώνονται οι μέγιστες ογκομετρικές παροχές και ο χρόνος εμφάνισής τους για κάθε είδος δειγμάτων.

**Πίνακας 4:** Μέγιστη ογκομετρική παροχή ανά δείγμα στον πρώτο κύκλο και χρόνος εμφάνισής της.

Δείγμα Si	max Flow (NmL/h/g)	t (h)
M	113.9	1
PV	92.2	1
Clean	203.8	1

Συγκρίνοντας τις μέγιστες ογκομετρικές ροές, γίνεται αντιληπτό ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν μέγιστο περίπου στη μία ώρα διεξαγωγής της αντίδρασης. Τα δείγματα ανακτημένου πυριτίου που έχουν υποστεί καθαρισμό παρουσιάζουν τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής αερίου, διπλάσιο του ρυθμού των δειγμάτων χωρίς καθαρισμό. Ο ρυθμός των τελευταίων, μάλιστα, είναι χαμηλότερος ακόμα και από των δειγμάτων μεταλλικού πυριτίου, γεγονός που οφείλεται στην επίδραση των προσμίξεων.

### 3.5.2.2 Δεύτερος Κύκλος Μετρήσεων

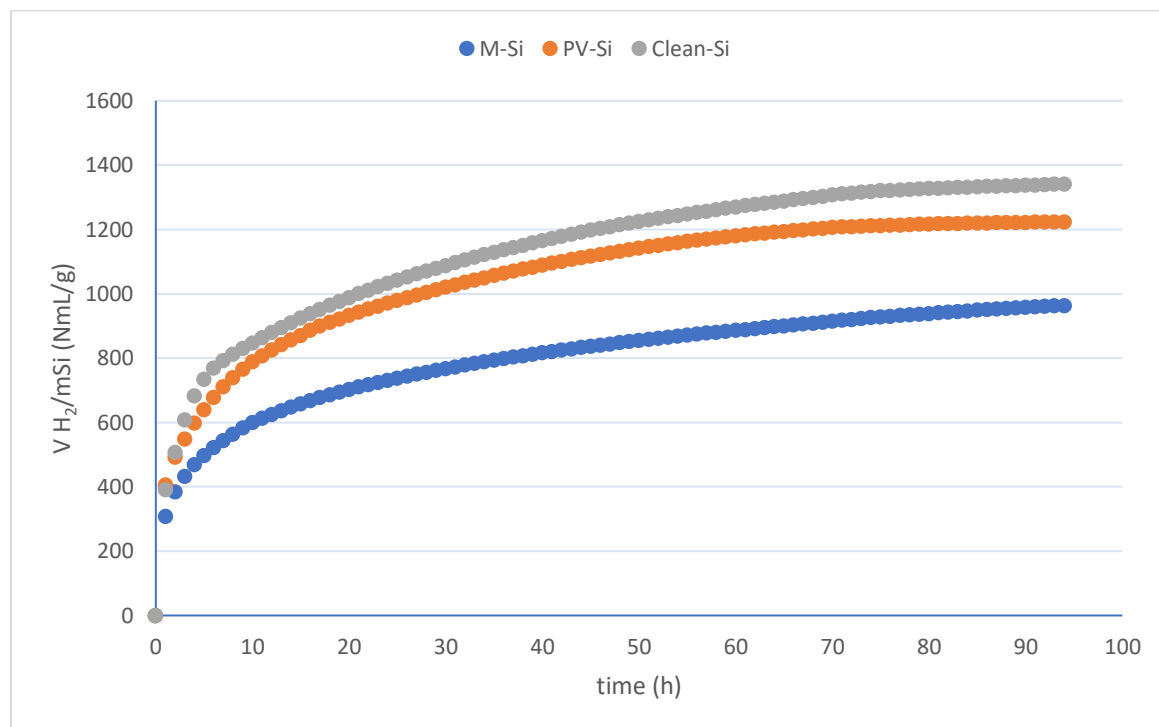
Ο δεύτερος κύκλος μετρήσεων διακόπτεται και πάλι ύστερα από περίπου τέσσερις ημέρες και συγκεκριμένα την 94η ώρα. Η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί σε όλα τα δείγματα, καθώς η ογκομετρική παροχή δεν έχει μηδενιστεί σε πολλά από αυτά. Οι λόγοι  $\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ , συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα 5.

**Πίνακας 5:** Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων.

Δείγμα	$\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ (%)
M <sub>1</sub>	72.1
M <sub>2</sub>	49.5
M <sub>3</sub>	59.6
PV <sub>1</sub>	73.6
PV <sub>2</sub>	79.2
PV <sub>3</sub>	77.5
Clean <sub>1</sub>	60.2
Clean <sub>2</sub>	84.1
Clean <sub>3</sub>	62.7

Και σε αυτό τον κύκλο, τα δείγματα που περιέχουν ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά εμφανίζουν υψηλότερες αποδόσεις από τα δείγματα μεταλλουργικού πυριτίου. Ωστόσο εδώ, τα δείγματα καθαρισμένου πυριτίου δεν εμφανίζουν σημαντικά αυξημένες αποδόσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα, όπως αναμενόταν. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται πιθανόν λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, η οποία γενικά συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, όμως στην περίπτωση των δειγμάτων καθαρισμένου πυριτίου δεν παρατηρείται έντονη αύξηση, αφού αυτός είναι ήδη υψηλός, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κύκλου.

Παρακάτω αναπαρίστανται γραφικά οι υπολογισμένες μέσες τιμές παραγόμενου όγκου υδρογόνου ανηγμένες προς την αρχική ποσότητα πυριτίου ως προς χρόνο, με θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης τους 35°C.

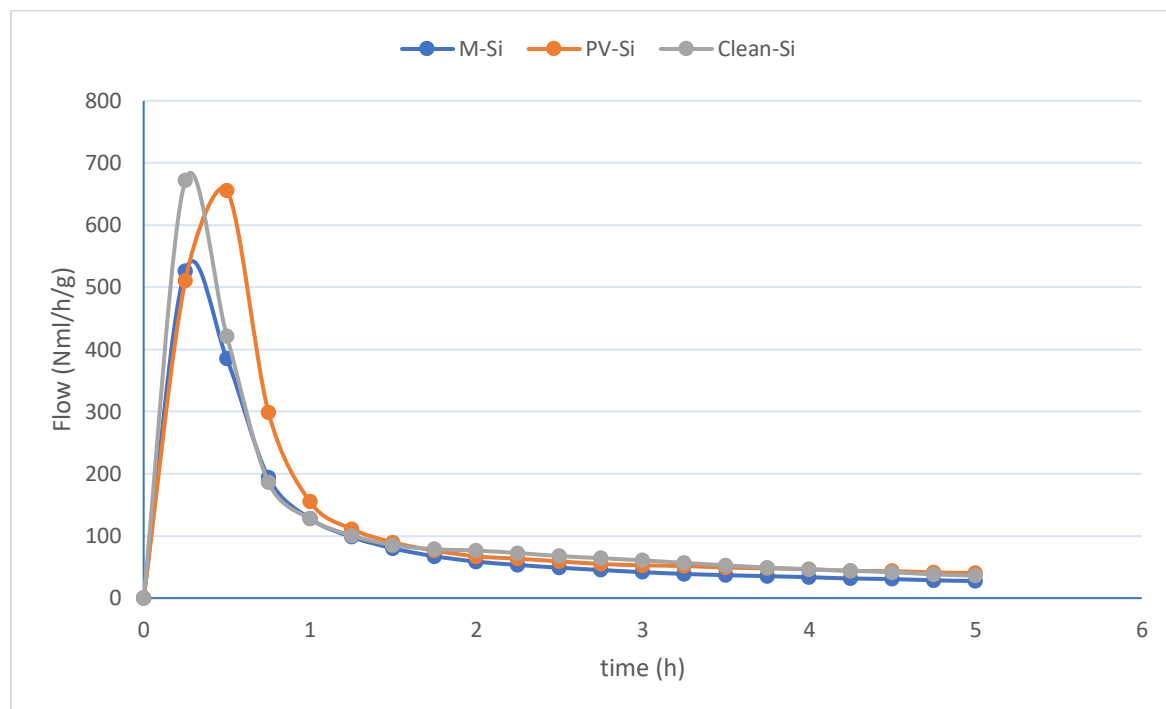


**Διάγραμμα 11:** Παραγόμενος όγκος H<sub>2</sub> ως προς χρόνο στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων.

Όπως διαπιστώνεται στο παραπάνω διάγραμμα, ο παραγόμενος όγκος αερίου στα δείγματα παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με αυτή του προηγούμενου κύκλου μετρήσεων. Τις πρώτες 5 ώρες παράγονται κατά μέσο όρο σε όλα τα δείγματα 570 NmL/gSi, ποσότητα αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με πριν. Μέχρι και την 40<sup>η</sup> ώρα, ο παραγόμενος όγκος υδρογόνου αυξάνεται με ικανοποιητικό ρυθμό, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός παραγωγής μειώνεται εμφανώς. Στις 94 ώρες αντίδρασης, τα δείγματα ανακτημένου πυριτίου με και χωρίς καθαρισμό παρουσιάζουν εξίσου ικανοποιητική απόδοση, με συνολικό παραγόμενο όγκο 1341 και 1224 NmL/gSi, αντίστοιχα, ενώ τα δείγματα μεταλλικού πυριτίου 963 NmL/gSi.

Σε αυτή την περίπτωση, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση του παραγόμενου αερίου υδρογόνου σε όλα τα δείγματα, εκτός από αυτά του καθαρισμένου πυριτίου, όπου παρατηρήθηκε μικρότερη αύξηση. Η απόδοση της αντίδρασης σε αυτά τα δείγματα δεν επηρεάζεται έντονα από θερμοκρασιακές μεταβολές, καθώς με τον καθαρισμό έχει ήδη αφαιρεθεί η αντί-ανακλαστική επικάλυψη και το οπίσθιο στρώμα Al, που εμποδίζουν την άμεση επαφή του Si με το NaOH. Όμως στα δείγματα PV-Si, παρά την παρουσία προσμίξεων, η αύξηση της θερμοκρασίας διευκόλυνε σημαντικά την παραγωγή. Οι τιμές παραγόμενου όγκου των δειγμάτων μεταλλικού πυριτίου παρουσιάζουν μεγάλο δείκτη διασποράς, οπότε είναι πιθανόν να έχουν υπεισέλθει πειραματικά σφάλματα, γι' αυτό τονίζεται ότι είναι ενδεικτικές.

Στο ακόλουθο Διάγραμμα 12 γίνεται αναπαράσταση της ογκομετρικής ροής του παραγόμενου αερίου υδρογόνου, λαμβάνοντας τις μέσες τιμές των αντίστοιχων δειγμάτων, συναρτήσει χρόνου.



**Διάγραμμα 12:** Ογκομετρική ροή  $H_2$  ως προς χρόνο στο δεύτερο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες.

Γίνεται αντιληπτό ότι η ογκομετρική ροή παρουσιάζει μέγιστο τα πρώτα μόλις λεπτά μετά την έναρξη της αντίδρασης, ενώ έπειτα ακολουθεί απότομη μείωση. Από το πέρας της πρώτης ώρας έως και την πέμπτη, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου φθίνει σταδιακά. Στον επόμενο πίνακα συγκεντρώνονται οι μέγιστες ογκομετρικές παροχές και ο χρόνος εμφάνισής τους για κάθε είδος δειγμάτων.

**Πίνακας 6:** Μέγιστη ογκομετρική παροχή ανά δείγμα στο δεύτερο κύκλο και χρόνος εμφάνισής της.

Δείγμα Si	max Flow (NmL/h/g)	t (min)
M	526.5	15
PV	655.6	30
Clean	671.6	15

Ως προς την ογκομετρική ροή, λοιπόν, φαίνεται πως τα καθαρισμένα και μη δείγματα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά, παρουσιάζουν την πιο ικανοποιητική απόδοση, με περίπου ίση τιμή μεγίστου, με χρόνο εμφάνισης τα 15 και 30 λεπτά αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τα προηγούμενα πορίσματα. Μάλιστα, για τα ανακτημένα δείγματα χωρίς καθαρισμό φαίνεται ότι ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με πριν και παρουσιάζει την υψηλότερη μεταβολή μεταξύ όλων των δειγμάτων.

### 3.5.2.3 Τρίτος Κύκλος Μετρήσεων

Στο συγκεκριμένο κύκλο μετρήσεων, λόγω των πολύ μεγάλων ρυθμών και των υψηλών αποδόσεων που παρουσιάζουν οι αντιδράσεις, δεν επιτυγχάνεται η καταγραφή της συνολικής ποσότητας του παραγόμενου αερίου. Ο όγκος του αερίου υδρογόνου, ξεπερνά την οριακή τιμή ανίχνευσης που θέτουν οι προδιαγραφές του οργάνου, οπότε παρατηρούνται σοβαρές απώλειες ποσότητας. Συνεπώς, οι τιμές που προκύπτουν, όπως και οι αποδόσεις που υπολογίζονται δεν είναι αντιπροσωπευτικές. Ωστόσο, είναι ενδεικτικές για την πρόοδο της αντίδρασης και τις σχετικές αποδόσεις μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων, γι' αυτό και παρατίθενται παρακάτω.

Ο τρίτος κύκλος μετρήσεων διακόπτεται νωρίτερα από τους δύο προηγούμενους και συγκεκριμένα την 68η ώρα, καθώς μέχρι τότε έχουν ήδη σημειωθεί υψηλές καταγραφές όγκων. Παρόλο που η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί σε όλα τα δείγματα, είναι ορατά τα αποτελέσματα της εξέλιξής της.



Εικόνα 40: Δείγματα μετά την ολοκλήρωση του τρίτου κύκλου μετρήσεων.

Υπενθυμίζεται το είδος των δειγμάτων στο συγκεκριμένο κύκλο μετρήσεων και οι χρησιμοποιούμενες αναλογίες αντιδραστηρίων για τη σύνθεσή τους.

Πίνακας 7: Ποσότητες και αναλογίες αντιδραστηρίων ανά δείγμα.

Δείγμα	Είδος πυριτίου (Si)	mol Si:NaOH	Μάζα Si (g)	Όγκος H <sub>2</sub> O (mL)	Μάζα NaOH (g)	Όγκος NaOH (mL)
1	PV clean BM	1:2	2.8	350	8	50
2	PV clean BM	1:2	2.8	350	8	50
3	PV γουδί ακαθ.	1:2	2.8	350	8	50
4	PV clean BM	1:20	0.8	300	16	100
5	PV clean BM	1:20	0.8	300	16	100
6	PV clean BM	1:20	0.8	300	16	100
7	PV clean	1:7	0.8	350	8	50
8	PV clean	1:7	0.8	350	8	50
9	PV clean	1:7	1.6	300	16	100
10	PV clean	1:7	1.6	300	16	100



Θεωρώντας ότι οι απώλειες όγκου είναι ίδιες για όλα τα δείγματα, οι λόγοι  $\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$  δεν είναι απόλυτοι, αλλά ενδεικτικοί για τη σχετική έκβαση της αντίδρασης μεταξύ όλων των δειγμάτων, γι' αυτό συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 8:** Ενδεικτική απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα στον τρίτο κύκλο μετρήσεων.

Δείγμα	$\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ (%)
1	24.3
2	27.7
3	65.5
4	74.3
5	74.8
6	72.6
7	81.0
8	82.5
9	45.5
10	47.0

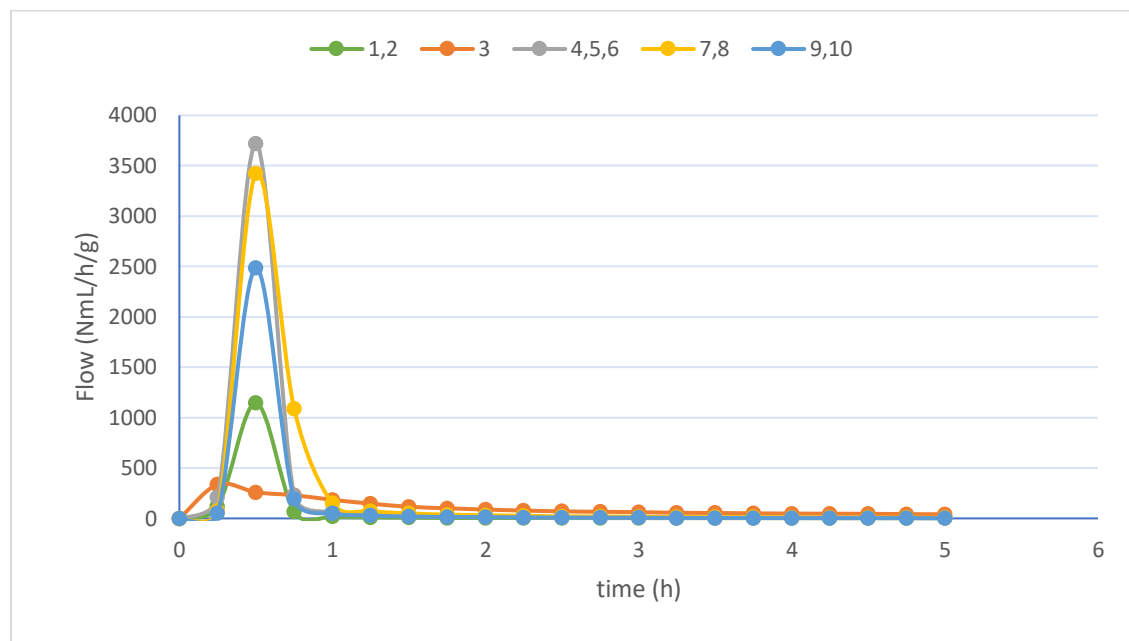
Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα επαληθεύονται και από την Εικόνα 40, καθώς γίνεται ορατό από το χρώμα του διαλύματος, που έχει αντιδράσει η αρχική ποσότητα πυριτίου. Συγκεκριμένα, τα πρώτα (1,2) και τα τελευταία δείγματα (9,10) με τις χαμηλότερες αποδόσεις περιέχουν διαλύματα γκριζού χρώματος, δηλαδή παρουσία σκόνης πυριτίου που δεν έχει αντιδράσει, ενώ τα ενδιάμεσα (4-8) με τις υψηλότερες αποδόσεις, περιέχουν αποχρωματισμένα διαλύματα χωρίς γκρι συσσωματώματα πυριτίου, παρουσία του λευκού προϊόντος της αντίδρασης του πυριτικού νατρίου.

Είναι εμφανές ότι τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου αναλογίας mol Si:NaOH=1:7, με όγκο νερού 350 mL, δηλαδή τα 7 και 8, εμφανίζουν την υψηλότερη απόδοση τάξης 82%. Ακολουθούν τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου αλεσμένου με γουδί και αναλογίας mol Si:NaOH=1:20, δηλαδή τα 4, 5 και 6, με μέση απόδοση 74%. Τη μικρότερη απόδοση μέσης τιμής περίπου ίσης με 26%, εμφανίζουν τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου αναλογίας mol Si:NaOH=1:2, δηλαδή τα 1 και 2.

Από τα προηγούμενα φαίνεται ότι τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης του νατρίου στο διάλυμα, όσο και της ποσότητας του νερού, φαίνεται να διευκολύνουν την αντίδραση παραγωγής του πυριτικού νατρίου. Επίσης, μειωμένη κοκκομετρία δείγματος συμβάλλει σε υψηλούς βαθμούς απόδοσης, χάρη στην αύξηση ειδικής επιφάνειας.

Δεδομένου ότι σημειώθηκαν απώλειες και οι συνολικοί όγκοι παραγόμενου αερίου που καταγράφηκαν είναι ανακριβείς, δεν έχει ουσία η γραφική αναπαράστασή τους συναρτήσει του χρόνου. Από την πρώτη κιόλας ώρα παρατηρείται μεγιστοποίηση των παραγόμενων όγκων, οι οποίοι διατηρούνται σταθεροί και κατά τις επόμενες. Αυτό σημαίνει ότι η παραγόμενη ποσότητα είναι μεγαλύτερη από την ανιχνεύσιμη και καθιστά τη μέτρηση ανεπιτυχή. Παρόλα αυτά, οι ρυθμοί των αντιδράσεων μπορούν να

ληφθούν υπόψιν ενδεικτικά. Στο ακόλουθο διάγραμμα γίνεται αναπαράσταση της ογκομετρικής ροής του παραγόμενου αέριου υδρογόνου, λαμβάνοντας τις μέσες τιμές των όμοιων δειγμάτων συναρτήσει χρόνου.



**Διάγραμμα 13:** Ενδεικτική ογκομετρική ροή  $H_2$  ως προς χρόνο στον τρίτο κύκλο μετρήσεων τις πρώτες 5 ώρες.

Και πάλι η ογκομετρική ροή παρουσιάζει μέγιστο λίγα λεπτά μετά την έναρξη της αντίδρασης, ενώ ακολουθεί απότομη μείωση. Μετά την πρώτη ώρα ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου μειώνεται πολύ αργά, ενώ μετά την τέταρτη ώρα έχει σχεδόν μηδενιστεί για τα περισσότερα δείγματα. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν τη μέγιστη ογκομετρική ροή υδρογόνου περίπου στη μισή ώρα.

Τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά αλεσμένα σε σφαιρόμυλο παρουσιάζουν τη μέγιστη ογκομετρική ροή. Φαίνεται, δηλαδή, πως η μικρή κοκκομετρία, η οποία συνεπάγεται μεγάλη επιφάνεια επαφής του δείγματος, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση της αντίδρασης. Εξίσου ικανοποιητική απόδοση εμφανίζουν τα καθαρισμένα δείγματα πυριτίου αναλογίας 1:7 και όγκο νερού 350 mL, γεγονός που επιδεικνύει τη σημασία της κατάλληλης αναλογίας αντιδρώντων και νερού για τη βέλτιστη απόδοση της αντίδρασης. Τέλος, τη μικρότερη ογκομετρική ροή παρουσιάζει το δείγμα ανακτημένου πυριτίου χωρίς καθαρισμό, παρά την ικανοποιητική απόδοση παραγωγής όγκου αέριου υδρογόνου σύμφωνα με την προηγούμενη ανάλυση.

Συγκρίνοντας τα δείγματα 7,8 με τα 9,10, τα οποία διατηρούν τις ίδιες αναλογίες αντιδρώντων αλλά διαφορετικό όγκο νερού, παρατηρούνται σημαντικά υψηλότερες-σχεδόν διπλάσιες-αποδόσεις αλλά και ρυθμοί στο πρώτο ζεύγος δειγμάτων. Δηλαδή, στα διαλύματα με αυξημένο όγκο νερού ενοείται η εξέλιξη της αντίδρασης, αφού ο βαθμός διαλυτοποίησης είναι μεγαλύτερος.

Συνοψίζοντας, τη βέλτιστη απόδοση αντίδρασης εμφανίζουν τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου αναλογίας mol Si:NaOH=1:7 με όγκο νερού 350 mL, δηλαδή

τα 7 και 8, ενώ τον υψηλότερο ρυθμό τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά αλεσμένα σε σφαιρόμυλο αναλογίας mol Si:NaOH=1:20.

### 3.5.3 Ανάλυση προϊόντος μεταπυριτικού νατρίου

Το πέρας κάθε αντίδρασης μπορεί να διαπιστωθεί οπτικά και από την παρουσία λευκού αιωρούμενου στερεού προϊόντος μεταπυριτικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).



**Εικόνα 41:** Προϊόν μεταπυριτικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Προκειμένου να παραληφθεί το προϊόν ενδιαφέροντος ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό στα επιλεγμένα δείγματα 2, 5, 8 και 10. Η φιάλη με το διήθημα, καθώς και το φίλτρο με το υπόλειμμα οδηγούνται προς ξήρανση στους  $105^\circ\text{C}$ . Την επόμενη ημέρα παραλαμβάνεται το αποξηραμένο υπόλειμμα του στερεού πυριτίου, το οποίο ζυγίζεται και έτσι επαναπροσδιορίζεται η απόδοση της αντίδρασης, εφόσον η συγκεκριμένη ποσότητα δεν έλαβε μέρος σε αυτήν.



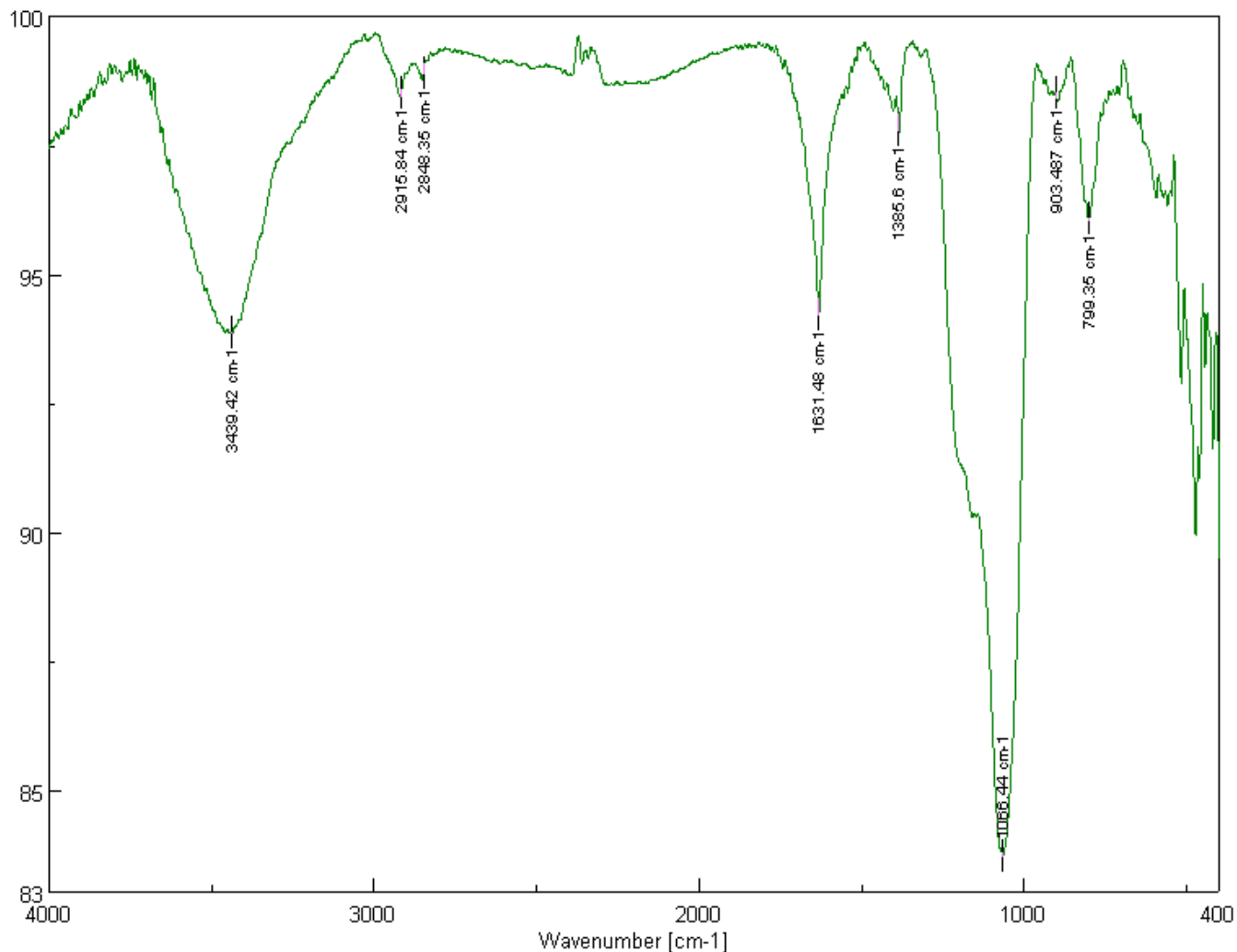
**Εικόνα 42:** Αποξηραμένο υπόλειμμα πυριτίου μετά τη διήθηση.

Συνεπώς, προσδιορίζονται οι νέες αποδόσεις για τα τέσσερα δείγματα και καταγράφονται συγκριτικά με τις αρχικές πριν τη διήθηση στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 9:** Απόδοση αντίδρασης ανά δείγμα πριν και μετά τη διήθηση στον τρίτο κύκλο μετρήσεων.

Δείγμα	$\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ (%) (αρχικά)	$\frac{V_{exp,max}}{V_{th}}$ (%) (τελικά)
2	27.30	27.67
5	74.55	74.82
8	79.93	82.47
10	46.62	46.99

Επίσης, παραλαμβάνεται και το αποξηραμένο διήθημα, τόσο της διάταξης αλκαλικής αντίδρασης (Εικόνα 43), όσο και της AMPTS II (Εικόνα 45), από το οποίο απομονώνεται μία μικρή ποσότητα που χαρακτηρίζεται με FT-IR. Σκοπός είναι να γίνει ταυτοποίηση του προϊόντος  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Στην πρώτη περίπτωση, το φάσμα που λαμβάνεται παρουσιάζεται στην ακόλουθη Εικόνα 43.



**Εικόνα 43:** FT-IR φάσμα αποξηραμένου διηθήματος διάταξης αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου, με 0.1 g Si, 50 mL υδατικού διαλύματος NaOH 4M, 25°C.

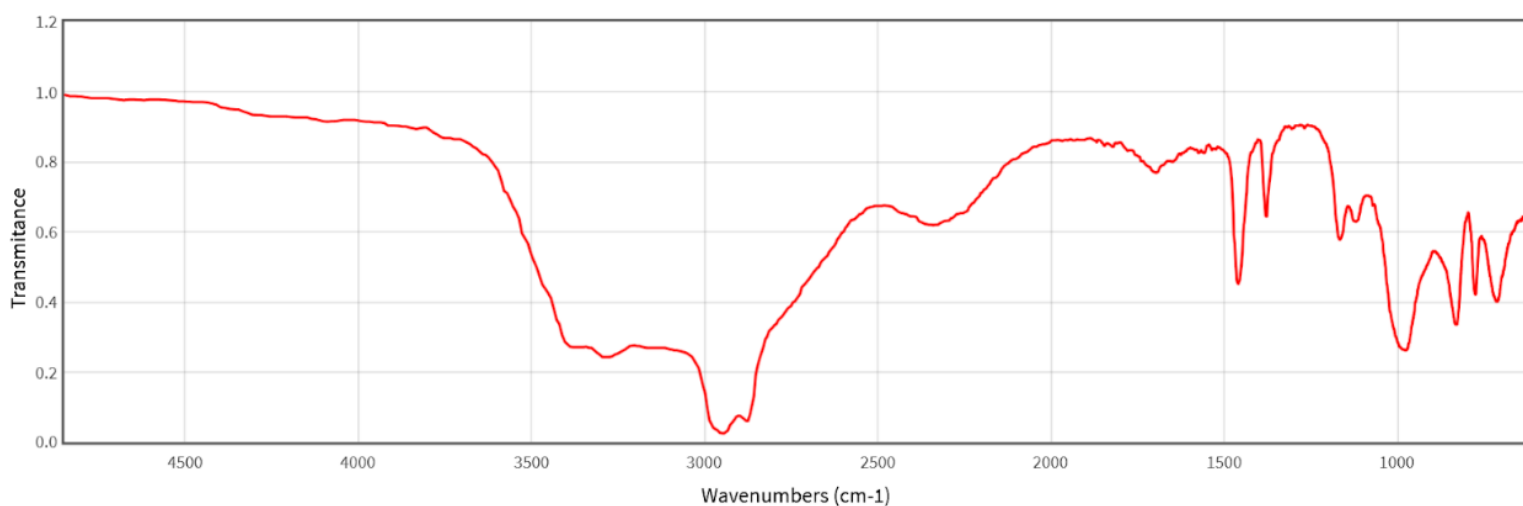
Αντιστοιχίζονται οι κορυφές του φάσματος με γνωστές ενώσεις που εμφανίζονται σε αντίστοιχες συχνότητες.

**Πίνακας 10:** Ταυτοποίηση FT-IR κορυφών ανά μήκος κύματος [63].

Frequencies (cm <sup>-1</sup> )	Assignments
799.35	Si-O-Si symmetric stretching vibrations
903.487	Si-O-Na symmetric stretching vibrations
<b>1066.44</b>	Si-O-Na asymmetric stretching vibrations <u>or</u> Si-O-Si asymmetric stretching vibrations
1385.6	O-C-O
1631.48	-OH bending vibrations (H <sub>2</sub> O)

Ο δεσμός που πιθανότερα αντιστοιχεί στην ένωση ενδιαφέροντος (Si-O-Na) εμφανίζεται στη συχνότητα των 1066.44 cm<sup>-1</sup>. Ωστόσο, γίνεται περαιτέρω μελέτη για επιβεβαίωση της ταυτότητας του φάσματος.

Παρακάτω φαίνεται το φάσμα υπερίθρου της ένωσης μεταπυριτικού νατρίου από βιβλιογραφικές πηγές, όπου μπορούν να διακριθούν ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται και στο εξεταζόμενο φάσμα (Εικόνα 43) ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα δεξιά.

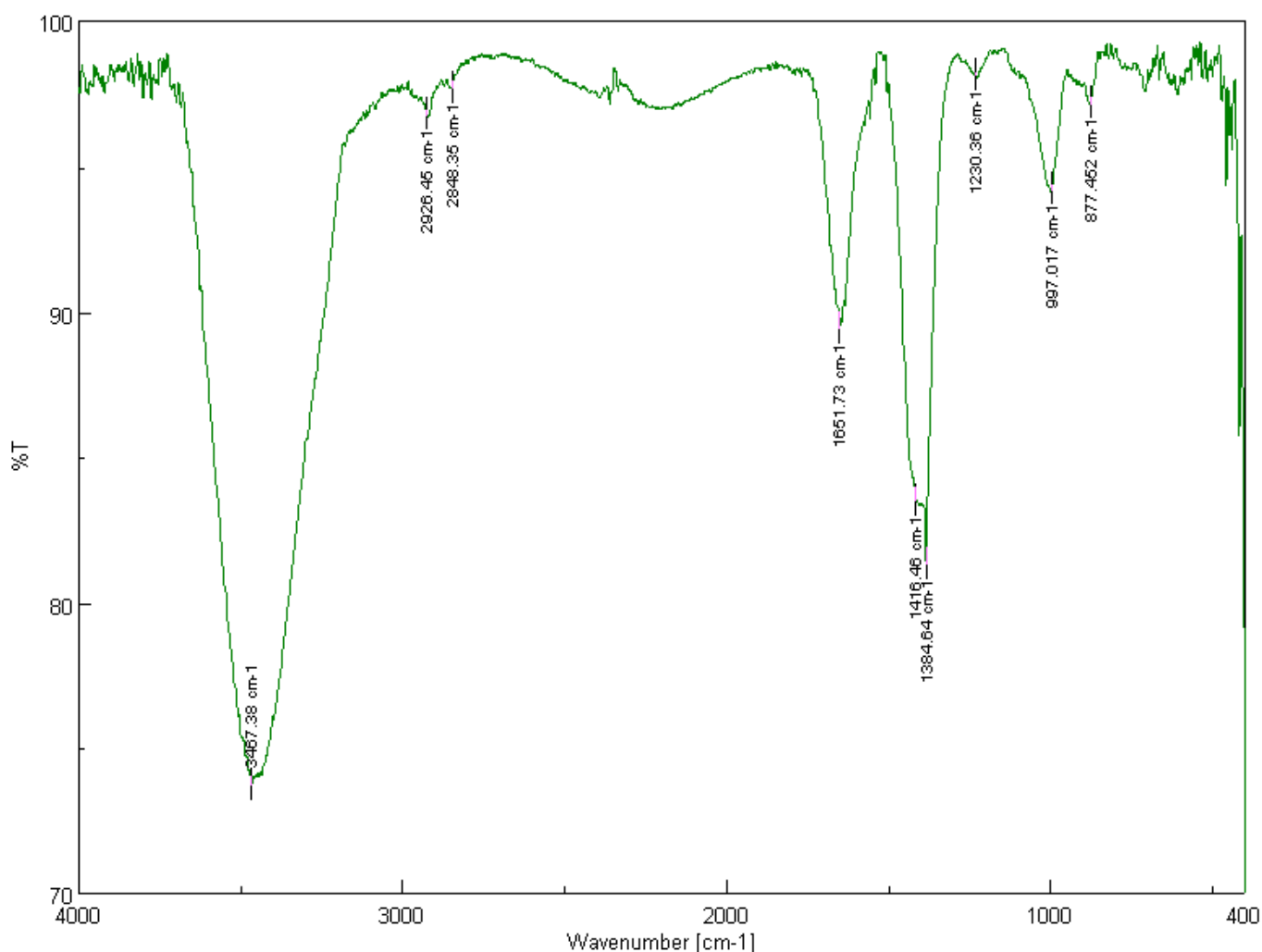


**Εικόνα 44:** FT-IR φάσμα της ένωσης μεταπυριτικού νατρίου [71].

Συγκεκριμένα, στις δύο εικόνες (Εικόνα 43, Εικόνα 44) παρατηρείται όμοια συμπεριφορά των κορυφών στο διάστημα 600-800 cm<sup>-1</sup>, όπου ταυτοποιείται ο συμμετρικός δεσμός Si-O-Si. Πιθανότατα, όμως, στο δεύτερο φάσμα πραγματοποιείται επικάλυψη των κορυφών που εντοπίστηκαν προηγουμένως σε συχνότητες 903.487 (Si-O-Na symmetric) και 1066.44 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Na asymmetric or Si-O-Si asymmetric). Ως εκ τούτου, προκύπτει μία μόνο κορυφή στα 950 cm<sup>-1</sup>.

Γενικώς, τα δύο φάσματα έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά με μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους που οφείλονται σε προσμίξεις του υπό ανάλυση δείγματος, συνθήκες φασματομετρικής ανάλυσης, συγκεντρώσεις διαλύματος κ.α. Οπότε μπορούν να ταυτιστούν και έτσι να θεωρηθεί ότι το εξεταζόμενο φάσμα (Εικόνα 43) ανήκει στην ένωση του μεταπυριτικού νατρίου.

Παρακάτω παρατίθεται ένα δεύτερο φάσμα FT-IR της ίδιας ένωσης που προέκυψε σε διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής της δεύτερης διάταξης για λόγους σύγκρισης. Εξετάστηκε το Δείγμα 5 του τρίτου κύκλου μετρήσεων, το οποίο εμφάνισε την υψηλότερη παραγωγή όγκου υδρογόνου από τα υπόλοιπα του είδους του και το μέγιστο ενδεικτικό ρυθμό.



**Εικόνα 45:** FT-IR φάσμα αποξηραμένου διηθήματος διάταξης AMPTS, τρίτου κύκλου μετρήσεων, δείγμα καθαρισμένου πυριτίου, αλεσμένου σε σφαιρόμυλο, ποσότητας 0.8 g Si, αναλογίας 1:20 mol Si:NaOH, 100 mL υδατικού διαλύματος NaOH 1M, 35°C.

Ομοίως, αντιστοιχίζονται οι κορυφές του φάσματος με γνωστές ενώσεις που εμφανίζονται σε αντίστοιχες συχότητες.

**Πίνακας 11:** Ταυτοποίηση FT-IR κορυφών ανά μήκος κύματος.

Frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignments
877.45	<i>Si-O-Na symmetric stretching vibrations</i>
997.02	<i>Si-O-Na asymmetric stretching vibrations</i>
1230.36	<i>Si-O-Si asymmetric stretching vibrations</i>
1384.64	<i>O-C-O</i>
1661.73	<i>-OH bending vibrations (<math>\text{H}_2\text{O}</math>)</i>

Συγκρίνοντας με το προηγούμενο φάσμα, αρχικά γίνεται αντιληπτό ότι οι κορυφές έως τα  $1250 \text{ cm}^{-1}$  είναι ελαφρώς μετατοπισμένες προς τα αριστερά, χωρίς αυτό να αλλοιώνει την ομοιότητα των δύο φασμάτων. Επιβεβαιώνεται η παρουσία του δεσμού ενδιαφέροντος Si-O-Na στα  $997 \text{ cm}^{-1}$ , όπως και στα  $877.45 \text{ cm}^{-1}$ . Γίνεται αντιληπτό ότι το δεύτερο φάσμα είναι περισσότερο συμβατό με το φάσμα του sodium metasilicate που υπάρχει στη βιβλιογραφία, κατ' επέκταση μπορεί να γίνει ταυτοποίηση της ένωσης με ασφάλεια.

### 3.6 Σύνθεση γεωπολυμερούς από πυρίτιο

Δεδομένου ότι τα προηγούμενα πειράματα παραγωγής υδρογόνου από την αλκαλική αντίδραση του πυριτίου δεν ολοκληρώθηκαν με επιτυχία στο σύνολό τους, δεν είναι εύλογο να χρησιμοποιηθούν τα προϊόντα τους (πυριτικό νάτριο) στα πλαίσια μιας κυκλικής οικονομίας προς σύνθεση γεωπολυμερούς, καθώς οι αναλογίες σύνθεσής τους δεν είναι έγκυρες. Συνεπώς, ειδικά για την παραγωγή στερεού ενεργοποιητή, χρησιμοποιούνται εκ νέου οι απαιτούμενες ποσότητες πυριτίου, καυστικού νατρίου και νερού για τη διεξαγωγή της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο, ελέγχεται η δυνατότητα σύνθεσης στερεού ενεργοποιητή, ώστε να αξιοποιηθεί απευθείας το προϊόν της αντίδρασης, όταν αυτή ολοκληρωθεί με επιτυχία μελλοντικά.

#### 3.6.1 Σύνθεση γεωπολυμερούς με διάλυμα ενεργοποίησης

Μετά από μία ημέρα τα δοκίμια αφαιρούνται από τις μήτρες, έχοντας πάρει κυβικό σχήμα διαστάσεων  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$  και αφήνονται για σκλήρυνση.



**Εικόνα 46:** Γεωπολυμερές ιπτάμενης τέφρας με διάλυμα ενεργοποίησης από ανακτημένο Si, μετά από 7 ημέρες σκλήρυνσης.

Την έβδομη ημέρα, μετρούνται οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων και παρουσιάζουν μέση θλιπτική αντοχή της τάξης των  $19.5 \pm 0.5$  MPa. Το αποτέλεσμα αυτό σε συνδυασμό με την οπτική παρατήρηση των δοκιμίων δείχνει ότι, ενώ ο γεωπολυμερισμός έχει πετύχει, δεν έχει ολοκληρωθεί πλήρως, ώστε να αναπτυχθεί το μέγιστο των αντοχών.

Φαίνεται, δηλαδή, πως υπάρχει δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί το ανακτημένο πυρίτιο από φωτοβολταϊκά πάνελ, για να παρασκευαστεί διάλυμα ενεργοποίησης για γεωπολυμερισμό μετά από προσαρμογή της διαδικασίας στη φύση της πρώτης ύλης.

### 3.6.2 Παραγωγή στερεού ενεργοποιητή (πυριτικό νάτριο $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) για το γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας

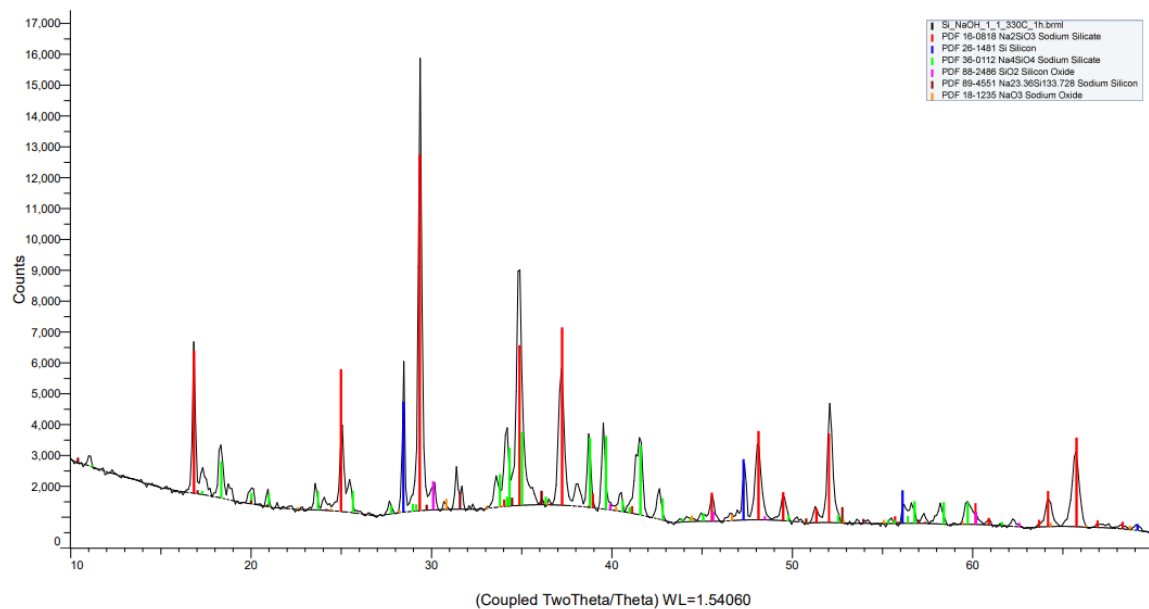
Μερικά δευτερόλεπτα αφού παρασκευαστεί το μίγμα ανακτημένου Si, διαλύματος NaOH και  $\text{H}_2\text{O}$  παρατηρείται αφρισμός στην επιφάνεια λόγω έκλυσης υδρογόνου, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται άμεσα. Μετά από μία ώρα παραλαμβάνεται από το φούρνο ένα λευκό στερεό μίγμα, από το οποίο απομονώνεται μικρή ποσότητα και χαρακτηρίζεται με XRD.



**Εικόνα 47:** αριστερά: μίγμα στερεού ενεργοποιητή πριν τη θερμική επεξεργασία, δεξιά: στερεός ενεργοποιητής πυριτικού νατρίου μετά τη θερμική επεξεργασία.

Από την ανάλυση του φάσματος XRD διαπιστώνεται η δημιουργία σημαντικού ποσοστού μεταπυριτικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , το οποίο συνυπάρχει με άλλες φάσεις πυριτικού νατρίου, όπως  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ . Επίσης υπάρχει παρουσία οξειδίων του νατρίου και πυριτίου, καθώς και καθαρού πυριτίου που δεν αντέδρασε.





**Εικόνα 48:** Φάσμα XRD με ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων πυριτικού νατρίου του στερεού ενεργοποιητή μετά από θερμική επεξεργασία.

Επομένως, φαίνεται πως είναι δυνατή η σύνθεση και στερεού ενεργοποιητή μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις της διεργασίας.

Συγκεντρωτικά, μπορεί να παρασκευαστεί είτε υγρός, είτε στερεός ενεργοποιητής για γεωπολυμερισμό από το ανακτημένο πυρίτιο των αποβλήτων των φωτοβολταϊκών, αφού προηγηθεί βελτιστοποίηση των διεργασιών παρασκευής.

## Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

### 4.1 Παρασκευή φωτοκαταλύτη και φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας ανακτήθηκε πυρίτιο από φωτοβολταϊκά και τροποποιήθηκε κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια ως φωτοκαταλύτης στην αντίδραση διάσπασης του νερού. Μετά τον καθαρισμό με υδροφθόριο απομακρύνθηκε αποτελεσματικά η αντί-ανακλαστική επιφάνεια από τη μπροστινή πλευρά του δείγματος και η επίστρωση αλουμινίου από την πίσω. Επίσης, η επίδραση με νιτρικό οξύ αφαίρεσε το ηλεκτρόδιο χαλκού από τη μπροστινή όψη. Η μέθοδος του MACE, οδήγησε σε αυξημένες αποδόσεις και, σε συνδυασμό με το Doping, δημιουργήθηκαν αποτελεσματικότερες δομές των καταλυτών.

Κατά την εναπόθεση πλατίνας παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη και υπολείμματα αργύρου από τη διεργασία επιφανειακής προσβολής. Η ανομοιομορφία κατανομής των νανοσωματιδίων πλατίνας και αργύρου στους κόκκους πυριτίου επηρέασε αρνητικά την απόδοση του φωτοκαταλύτη. Κατά τη σύνθεση του υβριδικού καταλύτη  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , δημιουργήθηκε ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου στην επιφάνεια, λόγω της θερμικής επεξεργασίας, το οποίο πιθανότατα συνεισφέρει στην παθητικοποίησή της σε (φωτο)διαβρωτικά φαινόμενα.

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικά δοκιμές με χρήση καταλύτη διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά στην εξεταζόμενη αντίδραση. Ο τελευταίος συνέβαλε στην υψηλή παραγωγή υδρογόνου σε βασικές συνθήκες ( $\text{pH}=10$ ), στις οποίες η χρήση καταλύτη πυριτίου δεν οδήγησε σε παραγωγή υδρογόνου. Όταν, όμως, επικράτησαν όξινες συνθήκες ( $\text{pH}=3$ ), ο καταλύτης πυριτίου με εναπόθεση  $\text{Ag}/\text{Cu}$  παρουσίασε πιο αποδοτική συμπεριφορά. Γενικά, σε όξινες, ουδέτερες ή βασικές συνθήκες, η συμμετοχή καταλύτη πυριτίου χωρίς τροποποίηση οδηγεί σε αμελητέα ή μηδενική παραγωγή αερίου. Επιπρόσθετα, οι δοκιμές σε συνθήκες προσομοίωσης υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, παρουσίασαν πολύ αργούς ρυθμούς, με την παραγόμενη ποσότητα να βρίσκεται κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης στους ίδιους χρόνους δοκιμής με υπεριώδους. Σημειώθηκε μέγιστη παραγωγή αερίου υδρογόνου  $600 \mu\text{mol}$  σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Η απόδοση των δειγμάτων επικαλυμμένων με σωματίδια πλατίνας ( $\text{Pt}$ ) παρέμεινε σχετικά χαμηλή, παρόλο που αναμενόταν αύξησή της λόγω υψηλότερης φωτοενεργότητας της πλατίνας συγκριτικά με τα μέταλλα  $\text{Ag}/\text{Cu}$  που χρησιμοποιήθηκαν στις προηγούμενες δοκιμές. Ο υβριδικός καταλύτης  $\text{Si}-\text{Co}_3\text{O}_4$  εμφάνισε ικανοποιητική απόδοση, με μέγιστη παραγωγή  $270 \mu\text{mol H}_2$  σε 6 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα και σταθερότητα μεταξύ 4 διαδοχικών κύκλων συγκριτικά με τους υπόλοιπους τροποποιημένους φωτοκαταλύτες. Δεν έδειξε να επηρεάζεται εύκολα από τους διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους, διατηρώντας μία μέση ταχύτητα ίση με  $42 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$ .

### 4.2 Σύγκριση και επιλογή φωτοκαταλύτη

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται διαφορετικοί φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην αντίδραση διάσπασης του νερού, καθώς και οι αντίστοιχοι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου. Όπως διαπιστώνεται, οι ρυθμοί διαφέρουν

ανάλογα με το είδος του καταλύτη, της θυσιαζόμενης ένωσης και την ισχύ της ακτινοβολίας και κυμαίνονται μεταξύ 2-6720  $\mu\text{mol/h}^{-1}$ .

**Πίνακας 12:** Απόδοση διαφορετικών φωτοκαταλυτών στην αντίδραση διάσπασης του νερού.

Φωτοκαταλύτης	Πηγή Ακτινοβολίας	Διάλυμα αντίδρασης	Παραγόμενο $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol/h}^{-1}$ )	Βιβλιογραφική πηγή
Si- $\text{Co}_3\text{O}_4$	150 W Hg	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$	42	παρούσα εργασία
$\text{TiO}_2$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	0	[74]
$\text{TiO}_2/\text{Pt}$	250 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	106	[75]
$\text{TiO}_2/\text{Pt}$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	2	[74]
$\text{TiO}_2/\text{Pt}$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{CO}_3$	568	[75]
B/Ti oxide	150W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	22	
$\text{ZrO}_2$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}+\text{NaHCO}_3$	309	
$\text{NiTa}_2\text{O}_6$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	11	
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	450 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	338	
$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}_x$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}$	153	
$\text{SrTiO}_3/\text{Rh}$	400 W Hg	$\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{CO}_3$	48	
CdS nanowire/Pt	500 W Hg	$\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{NaS}$	60	[76]
CdS- $\text{TiO}_2/\text{Pt}$	450 W Xe	$\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{NaS}$	6720	
CdS/Pt/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$	300 Xe	$\text{H}_2\text{O}$	995.8	
$\text{WS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$	300 Xe	Lactic Acid+ $\text{H}_2\text{O}$	4200	

Όταν συμμετέχει στην αντίδραση ο εξεταζόμενος υβριδικός καταλύτης Si- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου είναι εντός του εύρους τιμών των παραπάνω, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη της χρήσης του ύστερα από κατάλληλες τροποποιήσεις. Αξίζει να τονιστεί, επίσης, η επαναληψιμότητα που εμφανίζει ο ρυθμός της αντίδρασης ύστερα από την πραγματοποίηση διαδοχικών κύκλων φωτοκατάλυσης με τη χρήση αυτού.

### 4.3 Αλκαλική αντίδραση πυριτίου προς παραγωγή υδρογόνου

Η αλκαλική αντίδραση του πυριτίου προς παραγωγή υδρογόνου σημείωσε υψηλές αποδόσεις και στα δύο είδη διατάξεων. Στη διάταξη αλκαλικής αντίδρασης πυριτίου παράχθηκε όγκος αερίου υδρογόνου ίσος με  $1.55\pm 0.05$  L/g Si και σημειώθηκε απόδοση της τάξης των 88.5%. Αναφορικά με την αντίδραση στη διάταξη AMPTS II, συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία, η κοκκομερία, η αναλογία αντιδρώντων και νερού είναι παράγοντες που επηρεάζουν τόσο την απόδοση, όσο και το ρυθμό της συγκεκριμένης αντίδρασης. Όσον αφορά στο ρυθμό της, αυτός μεγιστοποιείται λίγο μετά την έναρξή της και μετά από περίπου 10 ώρες, κατά μέσο όρο, σταθεροποιείται σε πολύ χαμηλές τιμές. Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις στις οποίες χρησιμοποιείται φωτοκαταλύτης ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά, παρουσιάζουν πιο αυξημένες αποδόσεις σε αντίθεση με αυτές που χρησιμοποιείται μεταλλικό πυρίτιο εμπορίου. Μάλιστα, είτε είχε προηγηθεί καθαρισμός, είτε όχι, τα δείγματα συνέβαλαν στην παραγωγή παρόμοιων συνολικών όγκων αερίου, το οποίο είναι θετικό γεγονός, καθώς μειώνονται τα βήματα που απαιτούνται για τη διαχείριση του αποβλήτου.

Προσμετρώντας τα αποτελέσματα των δύο πρώτων κύκλων μετρήσεων, όπου εξετάστηκαν οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης, διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης στα δείγματα

ανακτημένου πυριτίου που δεν έχουν υποστεί καθαρισμό. Συγκεκριμένα αύξηση της θερμοκρασίας, συμβάλλει στην εμφανή αύξηση του ρυθμού τους παρά την παρουσία προσμίξεων. Αντίθετα τα καθαρισμένα δείγματα, δεν επηρεάζονται έντονα από την αύξηση της θερμοκρασίας και διατηρούν παρόμοια συμπεριφορά στους 25°C και 35°C, όσον αφορά στο συνολικό παραγόμενο όγκο αερίου.

Ο τρίτος κύκλος μετρήσεων, όπου εξετάστηκε το είδος και η ποσότητα των δειγμάτων, παρουσίασε ιδιαίτερα αυξημένες αποδόσεις, με αποτέλεσμα οι παραγόμενοι όγκοι αερίου να μην μπορούν να ανιχνευτούν από τη συσκευή και οι καταγραφόμενες τιμές να μη θεωρούνται αξιόπιστες. Ωστόσο από τους ρυθμούς που καταγράφηκαν, φαίνεται πως η αύξηση του νατρίου στο διάλυμα διευκολύνει την αντίδραση. Γενικά, τη βέλτιστη απόδοση αντίδρασης εμφανίζουν τα καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου μεγαλύτερης αναλογίας καυστικού νατρίου και όγκου νερού, ενώ το μέγιστο ρυθμό καθαρισμένα δείγματα ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά αλεσμένα σε σφαιρόμυλο, μεγάλης, επίσης, αναλογίας.

Τέλος, επιβεβαιώθηκε η δυνατότητα χρήσης ανακτημένου πυριτίου από φωτοβολταϊκά και παραπροϊόντος πυριτικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  από την αλκαλική αντίδραση, για την παρασκευή διαλύματος ενεργοποίησης προς σύνθεση γεωπολυμερούς και την παραγωγή στερεού ενεργοποιητή για το γεωπολυμερισμό ιπτάμενης τέφρας, αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, η μέση θλιπτική αντοχή των δοκιμίων μετρήθηκε ίση με  $19.5 \pm 0.5$  MPa, τιμή που υποδεικνύει ότι δεν έχει επέλθει η πλήρης ολοκλήρωση του γεωπολυμερισμού, ωστόσο φαίνεται πως μια τέτοια εφαρμογή μπορεί να είναι εφικτή μετά από κατάλληλη προσαρμογή των συνθηκών. Στη δεύτερη, στο φάσμα XRD της ένωσης ανιχνεύτηκε σημαντικό ποσοστό  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , γεγονός που επαλήθευσε τη σύνθεση και στερεού ενεργοποιητή.

#### 4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία που αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτής της εργασίας, προτείνεται η βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του υβριδικού φωτοκαταλύτη  $\text{Si-CO}_3\text{O}_4$  και η μελέτη του σε εύρος συνθηκών για την παραγωγή υδρογόνου. Επίσης, συστήνεται η κατασκευή πλέγματος φωτοκαταλύτη αντί αιωρήματος, ώστε να γίνει ευκολότερη η ανάκτηση ή η διαχείρισή του μετά το πέρας της διεργασίας.

Θα είχε προοπτικές η διερεύνηση αξιοποίησης του υβριδικού καταλύτη  $\text{Si-CO}_3\text{O}_4$ , ο οποίος εμφάνισε επαναληψιμότητα και ικανοποιητική απόδοση και σε άλλες εφαρμογές, όπως στη φωτοκαταλυτική απορρύπανση υδάτων. Θα μπορούσε, ακόμη, να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου ή/και μεθανίου από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων.

Αναφορικά με την αλκαλική αντίδραση πυριτίου προς παραγωγή υδρογόνου, θα ήταν εύλογο να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του οργάνου AMPTS II και διεξαγωγής της αντίδρασης. Θα μπορούσε, επίσης, να μελετηθεί η αξιοποίηση όλης της μάζας του αποβλήτου φωτοβολταϊκών πανελ με αλκαλική αντίδραση, ώστε να μειωθούν περαιτέρω τα βήματα που απαιτούνται για τη διαχείρισή του. Τέλος, προτείνεται η βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου και πυριτικού νατρίου σε συνδυασμό με τις επιθυμητές ιδιότητες του γεωπολυμερούς.

## Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Κ. Καλδέλλης, Η Εξέλιξη της Κατανάλωσης Ενέργειας του Πλανήτη μας (1965-2020). Πόσο μακριά βρισκόμαστε από μια καθαρή-πράσινη ενεργειακή λύση;, (n.d.). <https://dialogoi.uniwa.gr/articles/i-exelixa-tis-katanalosis-energeias-toy-planiti-mas-1965-2020-poso-makria-vriskomaste-apo-mia-kathari-prasini-energeiaki-lysi/>.
- [2] A. Qazi, F. Hussain, N.Abd. Rahim, G. Hardaker, D. Alghazzawi, K. Shaban, K. Haruna, Towards Sustainable Energy: A Systematic Review of Renewable Energy Sources, Technologies, and Public Opinions, IEEE Access. 7 (2019) 63837–63851. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2906402>.
- [3] Ποιες είναι οι 5 κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας;, (2022). <https://rawmathub.gr/>
- [4] A. Luque, S. Hegedus, eds., Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley, Hoboken, NJ, 2003 .
- [5] M. Vellini, M. Gambini, V. Prattella, Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTe-panels, Energy. 138 (2017) 1099–1111. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.031>.
- [6] Πηλιχός Βασίλειος, ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΛΑΙΣΙΩΝ, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, (2013).
- [7] A. Sharma, S. Pandey, M. Kolhe, Global review of policies & guidelines for recycling of solar PV modules, Int. J. Smart Grid Clean Energy. (2019) 597–610. <https://doi.org/10.12720/sgce.8.5.597-610>.
- [8] S. Weckend, A. Wade, G. Heath, End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels, 2016. <https://doi.org/10.2172/1561525>.
- [9] Α. Πατσούρα, Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 2007.
- [10] Hydrogen, (2023). <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>.
- [11] Τι είναι τα Φωτοβολταϊκά Συστήματα, (2023). <https://www.fotovoltaika-systems.gr/fotovoltaika-systhmata/>.
- [12] A. Hu, S. Levis, G.A. Meehl, W. Han, W.M. Washington, K.W. Oleson, B.J. Van Ruijven, M. He, W.G. Strand, Impact of solar panels on global climate, Nat. Clim. Change. 6 (2016) 290–294. <https://doi.org/10.1038/nclimate2843>.
- [13] C.A. Wolden, J. Kurtin, J.B. Baxter, I. Repins, S.E. Shaheen, J.T. Torvik, A.A. Rockett, V.M. Fthenakis, E.S. Aydil, Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 29 (2011) 030801. <https://doi.org/10.1116/1.3569757>.
- [14] P. Rappaport, The photovoltaic effect and its utilization, Sol. Energy. 3 (1959) 8–18.
- [15] S. Sharma, K.K. Jain, A. Sharma, Solar Cells: In Research and Applications—A Review, Mater. Sci. Appl. 06 (2015) 1145–1155. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.612113>.
- [16] U.S. Department of Energy, The History of Solar, (2000).
- [17] Μόνιμη Επιτροπή Ενέργειας, Οδηγός Μελέτης και Υλοποίησης Φωτοβολταϊκών Έργων, 2011. <https://www.openbook.gr/odigos-meletis-kai-ylopoiisis-fotovoltaikon-ergon/>.
- [18] O.M. Toledo, D. Oliveira Filho, A.S.A.C. Diniz, Distributed photovoltaic generation and energy storage systems: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 14 (2010) 506–511.
- [19] Solar Energy Technologies Office, Solar Photovoltaic Cell Basics, (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-cell-basics>.
- [20] EnergySage, What are solar panels made of and how are they made?, (2023). <https://news.energysage.com/what-are-solar-panels-made-of-list-of-solar-pv-materials/>.
- [21] Y. Xu, J. Li, Q. Tan, A.L. Peters, C. Yang, Global status of recycling waste solar panels: A review, Waste Manag. 75 (2018) 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.036>.
- [22] A. Ballaji, A. Mh, K.N. Swamy, S. Oommen, B. Ankaiah, A Detailed Study On Different Generations Of Solar Cell Technologies With Present Scenario Of Solar PV Efficiency

- And Effect Of Cost On Solar PV Panel, *Int. J. Res. Advent Technol.* 7 (2019) 364–372. <https://doi.org/10.32622/ijrat.74201963>.
- [23] J. Pastuszak, P. Węgierek, Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development, *Materials*. 15 (2022) 5542. <https://doi.org/10.3390/ma15165542>.
- [24] N. Bouaouadja, S. Bouzid, M. Hamidouche, C. Bousbaa, M. Madjoubi, Effects of sandblasting on the efficiencies of solar panels, *Appl. Energy*. (2000).
- [25] Αργυρή Λακιωτάκη, Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών, Χανιά, (2015).
- [26] Silicon: the essentials, (2023). <https://www.webelements.com/silicon/>.
- [27] Λιοδάκης Σ., Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Αθήνα, pp. 810-812, (2003).
- [28] Silicon, (n.d.). <https://www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon>.
- [29] W. Heywang, K.H. Zaininger, Silicon: the Semiconductor Material, in: P. Siffert, E.F. Krimmel (Eds.), *Silicon*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 25–42. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-09897-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09897-4_2).
- [30] Δ.Γ. Παπαγεωργίου, Ημιαγωγοί, Παρουσίαση, Ιωάννινα, (2023).
- [31] Γεώργιος Νομικός, Ανάπτυξη και σχεδιασμός καινοτόμων φωτοκαταλυτικών αντιδραστηρίων για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012.
- [32] Γαλανοπουλου Μαρία, Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2013).
- [33] Τάντης Ιωσήφ, Μελέτη υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και ενεργειακές εφαρμογές, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2017).
- [34] Γιάννης Πλευριτάκης, Ενδογενείς ημιαγωγοί, *Learnelectronics*. (2019). <https://learnelectronics.gr/>
- [35] M.L. Schultz, Silicon: Semiconductor properties, *Infrared Phys.* 4 (1964) 93–112. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(64\)90015-6](https://doi.org/10.1016/0020-0891(64)90015-6).
- [36] Λ. Μουτάφη, Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων με Φωτοκατάλυση και Τεχνητούς Υγροτόπους: Σύγκριση Βιβλιογραφικών και Πραγματικών Δεδομένων Λειτουργίας, Αθήνα, 2018.
- [37] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, in: *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Elsevier, 2018: pp. 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [38] Fogler, Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων, 5th ed., Τζιόλα, pp. 523-534, 2018.
- [39] A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 243–267. <https://doi.org/10.1039/C5NH00098J>.
- [40] C. Pavlopoulos, K. Rigas, P. Georgiou, P. Tsakiridis, L. Zoumpoulakis, K. Papadopoulou, G. Lyberatos, PRODUCTION OF PHOTOCATALYST FROM SILICON RECOVERED FROM END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC PANEL, (n.d.).
- [41] S. Naama, T. Hadjersi, H. Menari, G. Nezzal, L. Ahmed, S. Lamrani, Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 76 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.046>.
- [42] C. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, M. Theocharis, P. Tsakiridis, P. Kousi, A. Hatzikioseyan, E. Remoundaki, G. Lyberatos, Modification of Recovered Silicon from End-of-Life Photovoltaic Panels for Catalytic Reduction of Cr(VI), *Waste*. 1 (2022) 81–94. <https://doi.org/10.3390/waste1010006>.
- [43] L. Gerrer, V. Georgiev, S.M. Amoroso, E. Towie, A. Asenov, Comparison of Si < 100 > and < 110 > crystal orientation nanowire transistor reliability using Poisson–Schrödinger and classical simulations, *Microelectron. Reliab.* 55 (2015) 1307–1312. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2015.06.094>.
- [44] H. Han, Z. Huang, W. Lee, Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications, *Nano Today*. 9 (2014) 271–304. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.04.013>.

- [45] N. Brahiti, T. Hadjersi, S. Amirouche, H. Menari, O. ElKechai, Photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes in water using hydrogen-terminated silicon nanowires as catalyst, *Int. J. Hydrog. Energy*. 43 (2018) 11411–11421. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.141>.
- [46] P. Lv, C. Xu, B. Peng, Design of a Silicon Photocatalyst for High-Efficiency Photocatalytic Water Splitting, *ACS Omega*. 5 (2020) 6358–6365. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03755>.
- [47] Β. Κουτάντου, Ηλιακή φωτοκαταλυτική απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών παρουσία ZnO ακινητοποιημένου σε γυάλινο υπόστρωμα, Πανεπιστήμιο Χανίων, 2012.
- [48] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [49] G.L. Chiarello, E. Selli, Photocatalytic production of hydrogen, in: *Adv. Hydrog. Prod. Storage Distrib.*, Elsevier, 2014: pp. 216–247. <https://doi.org/10.1533/9780857097736.2.216>.
- [50] F.E. Osterloh, B.A. Parkinson, Recent developments in solar water-splitting photocatalysis, *MRS Bull.* 36 (2011) 17–22. <https://doi.org/10.1557/mrs.2010.5>.
- [51] Φ. Μπαϊράμης, Σύνθεση, χαρακτηρισμός ετεροδομών WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και φωτοκαταλυτικές εφαρμογές για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά συστήματα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2022.
- [52] K.-Q. Lu, X. Lin, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Silicon nanowires@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> arrays film with Z-scheme band alignment for hydrogen evolution, *Catal. Today*. 335 (2019) 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.058>.
- [53] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem*. 9 (2017) 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>.
- [54] S. Putwa, I.S. Curtis, M. Dasog, Nanostructured silicon photocatalysts for solar-driven fuel production, *IScience*. 26 (2023) 106317. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106317>.
- [55] B.A. Pinaud, J.D. Benck, L.C. Seitz, A.J. Forman, Z. Chen, T.G. Deutsch, B.D. James, K.N. Baum, G.N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, T.F. Jaramillo, Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1983. <https://doi.org/10.1039/c3ee40831k>.
- [56] S. Nakayama, S. Kuwata, S. Imai, Simple hydrogen gas production method using waste silicon, *Results Mater.* 13 (2022) 100254. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100254>.
- [57] B. Rao, H. Dai, L. Gao, H. Xie, G. Gao, K. Peng, M. Zhang, F. He, Y. Pan, Surprisingly highly reactive silica that dissolves rapidly in dilute alkali (NaOH) solution even at ambient temperatures (25 °C), *J. Clean. Prod.* 341 (2022) 130779. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130779>.
- [58] P. Brack, S.E. Dann, K.G.U. Wijayantha, P. Adcock, S. Foster, An assessment of the viability of hydrogen generation from the reaction of silicon powder and sodium hydroxide solution for portable applications: The effect of the solution volume to silicon ratio on hydrogen yield, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 220–228. <https://doi.org/10.1002/er.3604>.
- [59] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, High CO<sub>2</sub> Capture in Sodium Metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) at Low Temperatures (30–60 °C) through the CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O Chemisorption Process, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 13452–13461. <https://doi.org/10.1021/jp402850j>.
- [60] L. Wang, A.K. Tieu, S. Cui, G. Deng, P. Wang, H. Zhu, J. Yang, Lubrication mechanism of sodium metasilicate at elevated temperatures through tribo-interface observation, *Tribol. Int.* 142 (2020) 105972. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105972>.
- [61] F.J. Humberto Tommasini Vieira Ramos, M.D.F. Vieira Marques, V. De Oliveira Aguiar, F.E. Jorge, Performance of geopolymer foams of blast furnace slag covered with poly(lactic acid) for wastewater treatment, *Ceram. Int.* 48 (2022) 732–743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.153>.
- [62] J. Yu, Y. Chen, G. Chen, L. Wang, Experimental study of the feasibility of using anhydrous sodium metasilicate as a geopolymer activator for soil stabilization, *Eng. Geol.* 264 (2020) 105316. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.105316>.

- [63] O.A. Panitsa, D. Kioupis, G. Kakali, Thermal and microwave synthesis of silica fume-based solid activator for the one-part geopolymerization of fly ash, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 59513–59523. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20081-9>.
- [64] Ι. Καρμπαδάκη, Γεωπολυμερή από απόβλητα κατεδαφίσεων-Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών, Πανεπιστήμιο Χανίων, 2020.
- [65] Α. Νικολαΐδης, Παραγωγή γεωπολυμερών από τέλματα εμπλουτισμού χαλκοπυρίτη Κύπρου, 2015.
- [66] Skoog, Holler, Crouch, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 6th ed., Κωσταράκη, 2007.
- [67] Μ.Κουή - Θ.Λυμπεροπούλου, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X, (n.d.).
- [68] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS), *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 493–518. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>.
- [69] Κουή, Αβδελίδης, Θεοδωρακέας, Χειλάκου, Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση [Κεφάλαιο] . Στο Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., & Χειλάκου, Ε. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών [Προπτυχιακό εγχειρίδιο]., Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015. <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/6175>.
- [70] O. Fellahi, A. Barras, G.-H. Pan, Y. Coffinier, T. Hadjersi, M. Maamache, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.020>.
- [71] Nist, NIST Chemistry WebBook, SRD 69, 1970.
- [72] B. Li, H. Li, X. Zhang, P. Fan, L. Liu, B. Li, W. Dong, B. Zhao, Calcined sodium silicate as an efficient and benign heterogeneous catalyst for the transesterification of natural lecithin to L- $\alpha$ -glycerophosphocholine, *Green Process. Synth.* 8 (2019) 78–84. <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0190>.
- [73] P.B. Sarawade, J.-K. Kim, J.-K. Park, H.-K. Kim, Influence of Solvent Exchange on the Physical Properties of Sodium Silicate Based Aerogel Prepared at Ambient Pressure, *Aerosol Air Qual. Res.* 6 (2006) 93–105. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2006.03.0008>.
- [74] T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, Recent progress of photocatalysts for overall water splitting, *Catal. Today.* 44 (1998) 17–26. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00170-9).
- [75] J. Xing, W.Q. Fang, H.J. Zhao, H.G. Yang, Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting, *Chem. - Asian J.* 7 (2012) 642–657. <https://doi.org/10.1002/asia.201100772>.
- [76] J.A. Nasir, Z.U. Rehman, S.N.A. Shah, A. Khan, I.S. Butler, C.R.A. Catlow, Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 20752–20780. <https://doi.org/10.1039/D0TA05834C>.