

Glicerolio fotoelektrocheminės oksidacijos dėsningumai naudojant elektroforezės metodu suformuotas TiO₂ dangas ant plieno

R. Mardosaitė, E. Valatka

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas evalatka@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.62.4.3228>

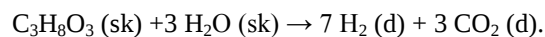
Gauta 2012 m. spalio 22 d.; priimta spaudai 2012 m. gruodžio 21 d.

Elektroforezės būdu suformuotos Degussa P25 markės titano dioksido (TiO₂) dangos ant AISI 304 nerūdijančio plieno. Dangų struktūra ir morfologija ištirtos taikant rentgeno spindulių difrakcinės ir skenuojamosios elektroninės mikroskopijos metodus. Taikant voltamperometrijos metodą, įvertintas gautųjų dangų aktyvumas fotoelektrochemiškai oksiduojant gryną ir techninį glicerolį 0,1 mol/l Na₂SO₄ vandeniniuose tirpaluose. Nustatyta, kad pagamintosios *n*-tipo TiO₂ dangos yra aktyvios glicerolio oksidacijos procesuose, tačiau elektrodo generuojamų fotosrovių vertės labai priklauso nuo glicerolio rūšies ir jo koncentracijos tirpale bei TiO₂ kiekio dangose.

Išvadas

Šiuo metu pasaulyje intensyviai ieškoma būdų, kaip glicerolį ir įvairių rūšių biomasę efektyviai konvertuoti į didelę pridėtinę vertę turinčius produktus [1–5]. Viena iš perspektyviausių tyrimų kryptių – vandenilio dujų sintezė. Vandenilis yra viena svarbiausių chemijos pramonės žaliavų pasaulyje. Daugiausia jo sunaudojama amoniako ir metanolio gamyboje. Manoma, kad ateityje vandenilis taps svarbiu energijos šaltiniu (pvz., automobilių kuras), nes jo degimo produktas yra tik vanduo ir neišsiskiria CO, NO_x ar kitos kenksmingos medžiagos, susidaranti deginant kitų rūšių kurą. Šiuo metu pagrindinis būdas vandeniliui gauti yra gamtinių dujų (metano) konversija, todėl ieškoma naujų būdų, kaip jį generuoti. Intensyviai bandoma plėtoti naujas vandenilio gamybos technologijas iš atsinaujinančių šaltinių, daugiausia vandens ir biomasės. Vandeniliui išskirti biomasės komponentai perdirbami elektrocheminiu, fotokataliziniu, fotobiologiniu ir fermentiniu būdais [6]. [7] darbe apibendrinti duomenys apie įvairius glicerolio perdirbimo būdus, iš kurių šiuo metu didžiausią susidomėjimą kelia fotokatalizinis glicerolio perdirbimas, kad būtų galima procesą vykdyti naudojant saulės energiją. Šiuo atveju glicerolis gali būti perdirbamas naudojant TiO₂ fotokatalizatorių, kuris modifikuojamas auksu, paladžiu, platina ar variu. Vienas iš galimų būdų tokių fotokatalizinių sistemų efektyvumui didinti – fotokatalizatoriaus daleles veikti išoriniu elektriniu lauku, t. y. taikyti fotoelektrocheminę sistemą [8–10]. Joje fotoelektronai ir skylutės, susidarę TiO₂ dalelėje veikiant UV spinduliuotei, yra efektyviau atskiriami vieni nuo kitų ir bendras fotoelektrokatalizinių procesų našumas padidėja.

Literatūroje yra palyginti mažai darbų, skirtų glicerolio fotokatalizinei konversijai. Nustatyta, kad glicerolis vandeniniuose tirpaluose fotokataliziškai suskaidomas į H₂ ir CO₂ pagal tokią suminę lygtį:



Šis procesas literatūroje dar vadinamas fotokataliziniu glicerolio riformingu. Iš eksperimentinių rezultatų matyti, kad glicerolio fotokatalizinės konversijos greitis yra mažas, jeigu TiO₂ paviršius nėra modifikuotas tauriaisiais metalais (Au, Pt, Pd, Cu). [11] darbe pasiūlytas glicerolio fotokatalizinės konversijos, naudojant Cu/TiO₂ katalizatorių, mechanizmas, pagal kurį svarbiausi tarpiniai produktai yra 1,3-dihidroksiacetonas ir gliceraldehidai.

Įdomu tai, kad, tiriant vandens skaidymo procesą su glicerolio priedu ir be jo, [6] darbo autoriai neužfiksavo dujinio deguonies susidarymo. Vandenilio išsiskyrimo greitis labai padidėjo. Šis fenomenas aiškinamas tuo, kad fotokatalizinių procesų metu susidaręs O₂ adsorbuojasi TiO₂ paviršiuje ir sudaro peroksotitanato kompleksus arba vandenilio peroksidą H₂O₂.

[12] darbe tirta glicerolio fotokatalizinės konversijos TiO₂ vandeninėje suspensijoje kinetika. Nustatyta, kad gautiems kinetiniams duomenims aprašyti netinka Lengmijūro ir Hinšelvudo modelis, kuris plačiai taikomas įvairių organinių junginių oksidacijai kiekybiškai įvertinti. Vietoj jo pasiūlytas kinetinis modelis, kuriame remiamasi prielaida, kad TiO₂ paviršiuje egzistuoja dviejų tipų (stipriai ir silpnai adsorbuojantys) aktyvieji centrai. Stipriai adsorbuoti tarpiniai glicerolio konversijos produktai TiO₂ paviršiuje gali veikti kaip fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos centrai, todėl bendras fotokatalizinių procesų efektyvumas sumažėja.

Šio darbo tikslas – eksperimentiškai nustatyti glicerolio elektrocheminės oksidacijos ant TiO₂/plieno elektrodų dėsningumus Na₂SO₄ vandeniniuose tirpaluose. Iškeltam tikslui pasiekti, elektroforezės metodu suformavus TiO₂ dangas ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno, reikėjo ištirti jų struktūrą, morfologiją ir fotoelektrocheminį aktyvumą reagentinio bei techninio glicerolio atžvilgiu Na₂SO₄ vandeniniuose tirpaluose.

Naudotos medžiagos ir tyrimo metodika

Tyrimuose naudotos cheminės medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai: P25 markės (*Degussa*, Vokietija) titano dioksidas, sudarytas iš anatazo (~ 80 %), rutilo (~ 20 %) ir nedidelio kiekio amorfinės fazės (savitas paviršius $S_{BET} \approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$, vidutinis dalelių dydis apie 20 nm), metanolis (>99,5 %, „Lachema“, Čekija), glicerolis (>99 %, „Lachema“, Čekija), Na_2SO_4 (>99 %, „Reachim“, Rusija), NaOH (98 %, „Lachema“, Čekija). Bandymuose taip pat naudotas UAB „Mestilla“ pagamintas techninis glicerolis, kurio sudėtis yra [13]: vanduo (5,8 %), glicerolis (85,9 %), Na_3PO_4 (4,3 %); tankis $1,29 \text{ g cm}^{-3}$. Tyrimuose naudotos AISI 304 markės nerūdijančio plieno plokštelės. Remiantis gamintojo pateiktais duomenimis, plieno sudėtis yra tokia (masės %): C – 0,08; Cr – 18–20; Ni – 8–10,5; Mn – 2,0; Si – 1,0; P – 0,045; S – 0,03; likęs kiekis – Fe.

TiO_2 dangų sintezei ant nerūdijančio plieno elektroforezės metodu naudota suspensija buvo pagaminta iš 1 g TiO_2 ir 100 ml metanolio intensyviai maišant 5 min 18°C temperatūroje. Sintezės metu dvi nerūdijančio plieno plokštelės buvo panardintos į paruoštą TiO_2 suspensiją. Atstumas tarp anodo ir katodo buvo 1,5 cm. Sintezė vykdyta pastoviosios įtampos (30 V) sąlygomis naudojant pastoviosios srovės maitinimo bloką B5–49 („MNIPI“, Rusija). Nusodinimo laikas buvo 60 s. Siekiant užtikrinti geresnį TiO_2 dangų sukibimą su nerūdijančiu plieniu ir atsižvelgiant į [8] darbe pateiktus duomenis apie kaitinimo temperatūros įtaką TiO_2 dangų generuojamoms fotosrovėms, visi paruošti bandiniai buvo iškaitinti 400°C temperatūroje 1 h oro aplinkoje.

TiO_2 /plieno bandinių rentgeno difrakcinės analizės kreivės gautos DRON 6 („Bouevestnik Inc.“, Rusija) difraktometru naudojant $\text{Cu K}\alpha$ spinduliuotę (Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stiprumas $I = 20 \text{ mA}$).

Rutilo kiekis TiO_2 katalizatoriuje apskaičiuotas pagal tokią formulę [14]:

$$x = \left(1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R} \right)^{-1}; \quad (1)$$

čia x – rutilo masės dalis TiO_2 dalelėse; I_A ir I_R – atitinkamai anatazo ir rutilo būdingųjų smailių intensyvumai.

Rutilo ir anatazo kristalitų dydis įvertintas pagal Šererio formulę [15]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta}; \quad (2)$$

čia λ $\text{Cu K}\alpha$ – spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \cdot 10^{-10} \text{ m}$); θ – difrakcijos kampas; B_{hkl} – atitinkamai anatazo ($2\theta = 25,3^\circ$) ir rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) būdingųjų smailių plotis radianais, esant pusei smailės aukščio; k – konstanta (0,94).

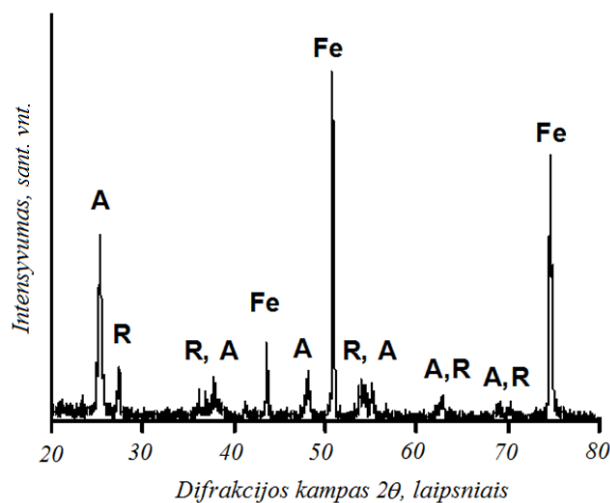
Katalizatorių paviršiaus nuotraukos gautos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) LEO 440S (*Leica*, JAV).

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu-galvanostatu Autolab PGSTAT12 (*Ecochemie*, Olandija) naudojant fotoelektrocheminę celę, pagamintą iš kvarco. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama GPES[®] 4.9 kompiuterinė programa. Lyginamasis elektrodas – $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sot})$. Pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas apie 15 cm^2). Darbiniais elektrodais buvo naudojamos TiO_2 /plieno plokštelės. Viena TiO_2 elektrodo pusė buvo padengta laku siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams. Visi matavimai atlikti esant 18°C temperatūrai. Atliekant eksperimentinius tyrimus, deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. UV spinduliuotės šaltinis buvo General Electric F8W/BLB markės lempa ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$), sumontuota 2 cm atstumu nuo elektrodo. Vidutinis spinduliuotės stipris esant 366 nm bangos ilgiui yra $1,8 \text{ mW/cm}^2$ [8].

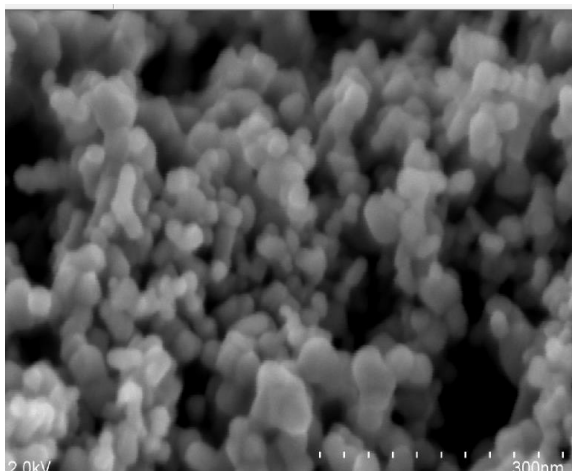
Rezultatai ir jų aptarimas

Kokybiškos ir tolygios TiO_2 dangos elektroforezės metodu gautos tada, kai nusodinimo trukmė buvo 10–60 s, o apskaičiuotas nusėdusio TiO_2 kiekis – 0,5–1,2 mg/cm^2 . „Degussa P25“ markės TiO_2 tankis yra $3,8 \text{ g/cm}^3$ [6], todėl apskaičiuotas dangų storis yra apie 1,4–3,1 μm .

Nusodintas TiO_2 dangas ištyrus rentgeno struktūrinės analizės metodu, gautoje rentgenogramoje matyti (1 pav.) būdingosios anatazo ($2\theta = 25,3^\circ$) ir rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) smailės. Remiantis šių smailių intensyvumu, pagal (1) lygtį apskaičiuotas rutilo kiekis TiO_2 dangoje yra 27 %. Likęs kiekis (73 %) yra sudarytas iš anatazo kristalografines modifikacijos. Pagal (2) formulę apskaičiuoti kristalitų dydžiai yra 21 nm anatazui ir 54 nm rutilui. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) rezultatai parodė, kad susintetinta danga yra porėta, sudaryta iš nanometrinių dalelių (2 pav.).

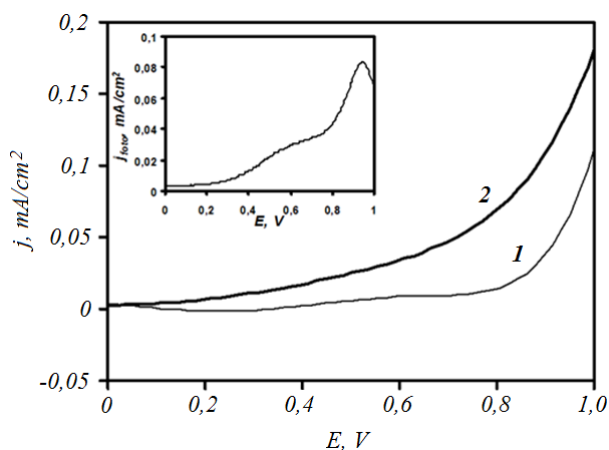


1 pav. TiO_2 /plieno katalizatoriaus, iškaitinto 400°C temperatūroje, rentgeno difrakcinės analizės kreivė: A – anatazas, R – rutilas, Fe – geležis



2 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintos TiO₂ dangos ant nerūdijančio plieno SEM nuotrauka

Tiriant TiO₂ dangų fotoelektrocheminį aktyvumą glicerolio atžvilgiu, eksperimento metu TiO₂ elektrodas poliarizuotas 0,1 mol/l Na₂SO₄ tirpale ir voltamperogramos gautos tamsoje bei UV spinduliuotėje (3 pav.). Atliekant bandymus, potencialas buvo keičiamas nuo 0 iki +1,0 V esant 20 mV/s skleidimo greičiui. Kaip ir tikėtasi, gautosioms dangoms yra būdingos *n*-tipo puslaidininkinės savybės, kurios lemia fotogeneruotų elektronų difuziją per katalizatoriaus sluoksnį link katodo [16]. Gryname arba organinių priemaišų turinčiame elektrolite vykstančių fotoelektrocheminių procesų mechanizmas detalai aptartas [9, 10] darbuose.

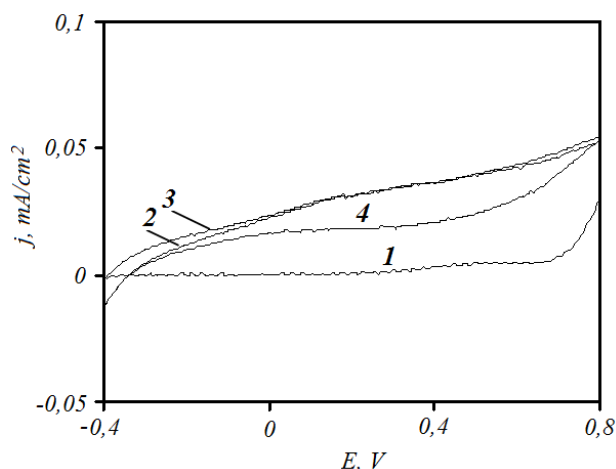


3 pav. 0,1 mol/l Na₂SO₄ tirpale poliarizuoto TiO₂/plieno elektrodo voltamperogramos, gautos tamsoje (1) ir UV spinduliuotėje (2). Potencialo skleidimo greitis $v = 20$ mV/s. Intarpas: TiO₂ dangų generuojamos fotosrovės tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo E

Fotosrovės mažėjimas teigiamesnių nei +0,9 V potencialų srityje (3 pav. intarpas) gali būti siejamas su nerūdijančio plieno tirpimu ir dangos irimu [17].

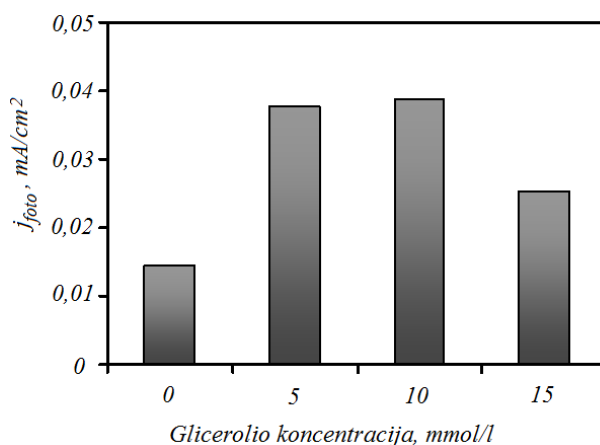
4 paveiksle pateiktos 0,1 mol/l Na₂SO₄ tirpale poliarizuoto TiO₂/plieno elektrodo tiesinio skleidimo voltamperogramos tamsoje ir UV spinduliuotėje, esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms. Bandymai parodė, kad tirtame potencialų intervale, nesant UV

spinduliuotei, glicerolio oksidacija nevyksta, nes neužfiksuotas srovės padidėjimas, palyginti su srovėmis, gautomis TiO₂/plieno elektrodo poliarizuojant gryname (be glicerolio priedo) Na₂SO₄ elektrolite.

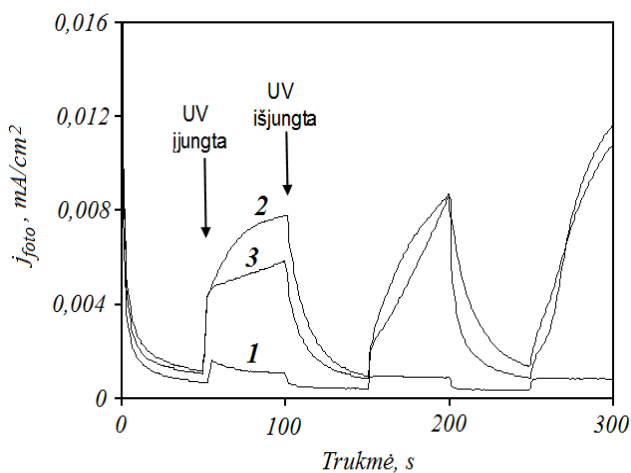


4 pav. Na₂SO₄ tirpale poliarizuoto TiO₂/plieno elektrodo tiesinio skleidimo voltamperogramos tamsoje (1) ir UV spinduliuotėje (2, 3, 4), esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms (mmol/l): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Potencialo skleidimo greitis 20 mV/s

Veikiant UV spinduliuotei, generuojamos fotosrovės, kurių vertės priklauso nuo pradinės glicerolio koncentracijos. Pavyzdžiui, kai tirpale yra 5 mmol/l glicerolio, fotosrovės tankis, esant +0,6 V potencialui, padidėjo apie 2,6 karto (nuo 14,5 iki 37,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (5 pav.). Didesnių glicerolio koncentracijų sąlygomis generuojamos fotosrovės vertė pradeda mažėti. Tai galima paaiškinti tuo, kad susidaro įvairių tarpinių glicerolio oksidacijos junginiai, kurie kaupiasi fotokatalizatoriaus paviršiuje. Šie tarpiniai junginiai gali elgtis kaip fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos centrai, o tai mažina fotoelektrokatalizinių procesų efektyvumą. Šiuos rezultatus patvirtino ir chronoamperometrinės analizės rezultatai (6 pav.).

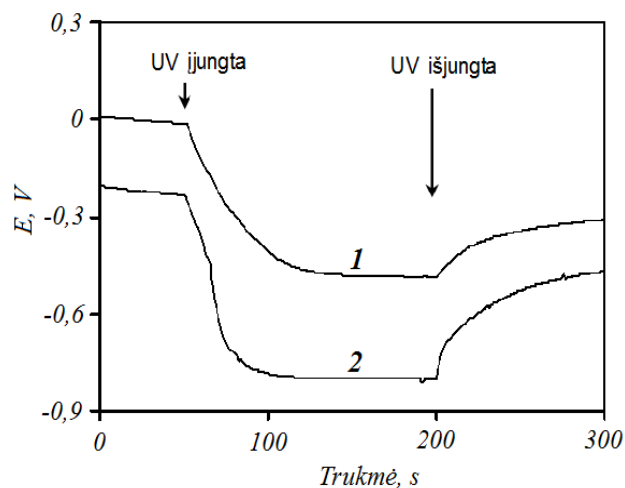


5 pav. Glicerolio koncentracijos įtaka generuojamos fotosrovės tankiui, esant +0,6 V potencialui



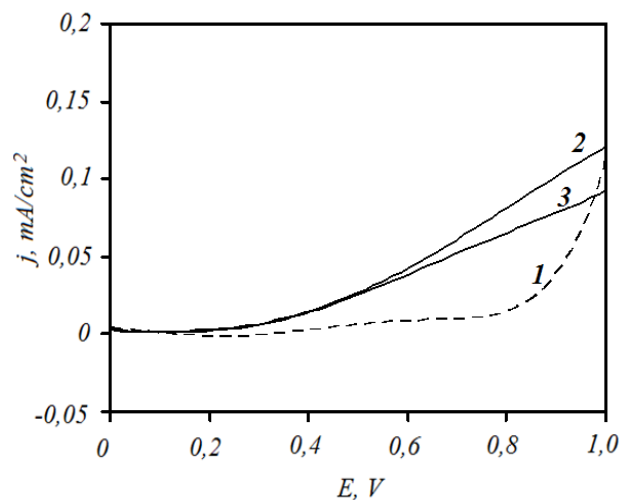
6 pav. UV spinduliuotės įtaka TiO_2 dangos generuojamos srovės tankiui j , esant $+0,6$ V potencialui ir esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms (mol/l): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,02

Nustatyta, kad UV spinduliuotė turi didelę įtaką TiO_2 elektrodo stacionariojo potencialo vertei (7 pav.). Tamsoje jis yra lygus apie 0 V. Elektrodo apšvitinus UV spinduliais, potencialas staiga sumažėja ir po maždaug 2 minučių pasiekia pastovią vertę (apie $-0,5$ V). Išjungus UV spinduliuotės šaltinį, potencialas padidėja, bet nepasiekia pradinės vertės. Tai, kad potencialas sumažėja veikiant šviesai, gali būti paaiškinta tuo, jog fotogeneruotosios skylutės dalyvauja greitoje vandens oksidacijos reakcijose, o elektronai kaupiasi TiO_2 paviršiuje, jį įkraudami neigiamu krūviu. Glicerolio priedas dar labiau paspartina potencialo kitimą laike.

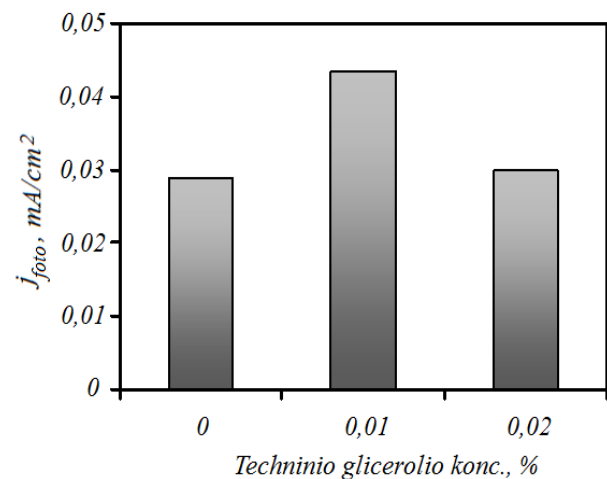


7 pav. TiO_2 /plieno elektrodo chronopotenciometrinės kreivės 0,1 mol/l Na_2SO_4 (1) ir 0,1 mol/l Na_2SO_4 + 0,01 mol/l glicerolio tirpaluose (2)

Ištyrus techninio glicerolio įtaką TiO_2 dangų generuojamų fotosrovių vertėms (8 ir 9 pav.), nustatyta, kad jo priedas taip pat padidina stebimąsias sroves, tačiau mažiau nei grynas glicerolis.



8 pav. 0,1 mol/l Na_2SO_4 tirpale poliarizuoto TiO_2 /plieno elektrodo potenciodinaminės kreivės, gautos tamsoje (1) ir UV spinduliuotėje (2, 3) skirtingų techninio glicerolio koncentracijų sąlygomis: 1 – 0 %; 2 – 0,01 %; 3 – 0,02 %



9 pav. Techninio glicerolio koncentracijos įtaka TiO_2 dangų fotogeneruojamos srovės vertei esant $+0,6$ V potencialui

Pavyzdžiui, kai tirpale yra 0,01 % techninio glicerolio, fotosrovė padidėja apie 1,5 karto (nuo 28,8 iki 43,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Palyginus 5 ir 9 paveiksluose pateiktus duomenis matyti, kad elektrodo generuojamų fotosrovių vertės esant $+0,6$ V potencialui skiriasi ir tada, kai foniniame elektrolite nėra gryno ar techninio glicerolio. Priežastis – skirtingas TiO_2 kiekis naudotose dangose. Grynam gliceroliui oksiduoti naudotose dangose TiO_2 kiekis buvo 1,3 mg/cm^2 , o techniniam – 0,6 mg/cm^2 . [8] darbe buvo nustatyta, kad didžiausias fotosrovės K_2SO_4 elektrolite generuoja dangos, kuriose TiO_2 kiekis yra 0,5–0,7 mg/cm^2 . Didinant pradinę techninio glicerolio koncentraciją fotosrovės turi tendenciją mažėti. Techninio glicerolio poveikis mažesnis, nei grynojo glicerolio, dėl fosfato jonų buvimo. Yra žinoma [8], kad fosfato jonai labai lėtina organinių junginių oksidacijos greitį TiO_2 vandeninėje suspensijoje, nes stipriai adsorbuojasi katalizatoriaus paviršiuje.

Išvados

Taikant elektroforezės metodą, suformuotos porėtos nanostruktūrinio TiO₂ dangos ant nerūdijančio plieno. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad dangų sudėtyje yra 73 % anatazo ir 27 % rutilo. Pagal Šererio formulę apskaičiuoti vidutiniai kristalitų dydžiai yra 21 nm anatazui ir 54 nm rutilui. Nustatyta, kad gautosios dangos yra fotoelektrochemiškai aktyvios 0,1 mol/l Na₂SO₄ vandeniniuose tirpaluose ir joms būdingos *n*-tipo puslaidininkinės savybės. Fotovoltamperometrijos metodu ištyrus TiO₂ dangų fotoelektrocheminį aktyvumą glicerolio atžvilgiu, nustatyta, kad glicerolio priedas didina stebimąsias fotosroves, tačiau jų vertė priklauso nuo alkoholio koncentracijos ir rūšies. Didėjant glicerolio koncentracijai, stebimosios fotosrovės mažėja, o gryniam gliceroliui būdingas didesnis teigiamas poveikis, palyginti su techniniu.

Padėka

Autoriai dėkoja prof. V. Makarevičienei (ASU) už techninio glicerolio bandinius.

Literatūra

1. **Cargnello M., Gasparotto A., Gombac V., Montini T., Barreca D., Fornasiero P.** Photocatalytic H₂ and Added-Value By-Products – The Role of Metal Oxide Systems in Their Synthesis from Oxygenates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 4309–4323.
<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201100532>
2. **Marcos de Oliveira M., Luciana Almeida S.** Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. Vol. 22. P. 1399–1406.
3. **Kwon Y., Schouten K. J. P., Koper M. T. M.** Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes // *ChemCatChem.* 2011. Vol. 3. P. 1176–1185.
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201100023>
4. **Daskalaki V. M., Kondarides D. I.** Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions // *Catalysis Today.* 2009. Vol. 144. P. 75–80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.009>
5. **Yuexiang L. I., Min L. I.** Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂ // *Front. Chem. China.* 2009. Vol. 4. P. 32–38.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11458-009-0019-6>
6. **Kondarides D. I., Daskalaki V. M., Patsoura A., Verykios X. E.** Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions // *Catalysis Lett.* 2008. Vol. 122. P. 26–32.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-007-9330-3>
7. **Stelmachowski M.** Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review // *Ecol. Chem. Eng.* 2011. Vol. 18. P. 9–30.
8. **Kulėšius Ž.** Fe³⁺-TiO₂, TiO₂/anglis ir TiO₂/plienas fotokatalizatorių sintezė, savybės ir taikymas organiniams junginiams oksiduoti (daktaro disertacija). Kaunas, 2008.
9. **Gratzel M.** *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer.* Boca Raton, Florida, 1989.
10. **Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A.** Titanium dioxide photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C: Chem. Rev.* 2001. Vol. 1. P. 1–21.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
11. **Montini T., Gombac V., Sordelli L., Delgado J. J., Chen X., Adami G., Fornasiero, P.** Nanostructured Cu/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Aqueous Solutions // *ChemCatChem.* 2011. Vol. 3. P. 574–577.
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201000289>
12. **Maurino V., Bedini A., Minella M., Rubertelli F., Pelizzetti E., Minero C.** Glycerol Transformation Through Photocatalysis: A Possible Route to Value Added Chemicals // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2008. Vol. 11. N 2. P. 184–192.
13. **Gumbytė M.** Biodyzelino gamybos šalutinių produktų perdirbimas į aplinkai draugiškus produktus (daktaro disertacija). Kaunas, 2011.
14. **Spurr R. A., Myers H.** Quantitative Analysis of Anastase–Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29. P. 760–762.
<http://dx.doi.org/10.1021/ac60125a006>
15. **Azaroff L. V.** *Elements of X-ray crystallography.* New York, McGraw-Hill Book Co, 1968.
16. **Rajeshwar K.** *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry* // *Encyclopedia of Electrochemistry.* 2002. Vol. 6. P. 3–53.
17. **Betova I., Bojinov M., Laitinen T., Mäkelä K., Pohjanne P., Saario T.** The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure // *Corr. Sci.* 2002. Vol. 44. P. 2675–2697.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00073-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00073-2)

R. Mardosaitė, E. Valatka

REGULARITIES OF PHOTOELECTROCHEMICAL OXIDATION OF GLYCEROL USING ELECTROPHORETICALLY DEPOSITED TiO₂ COATINGS ON STEEL

Summary

The aim of this work was to study glycerol photoelectrochemical oxidation by using electrophoretically deposited nanosized TiO₂ coatings on AISI 304 type stainless steel.

The structure and morphology of the prepared coatings were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has been determined that the coatings contain 73 % of anatase and 27 % of rutile. The average crystallite size was calculated to be 21 and 54 nm for anatase and rutile, respectively. The photoelectrochemical behaviour of TiO₂ coatings was investigated by photovoltammetry. The *n*-type TiO₂ coatings were found to generate the photocurrents which are greatly enhanced by the presence of glycerol in 0.1 M Na₂SO₄ aqueous electrolyte. An increase in glycerol concentration causes a decrease in the photocurrent. The presence of pure glycerol results in higher photocurrents as compared with the technical glycerol.