

## Glicerolio fotoelektrocheminės oksidacijos dėsninėjimui naudojant elektroforezės metodu suformuotas TiO<sub>2</sub> 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>

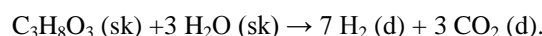
Gauta 2012 m. spalio 22 d.; priimta spaudai 2012 m. gruodžio 21 d.

Elektroforezės būdu suformuotos Degussa P25 markės titano dioksido (TiO<sub>2</sub>) 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vandeniniuose tirpaluose. Nustatyta, kad pagamintosios n-tipo TiO<sub>2</sub> dangos yra aktyvios glicerolio oksidacijos procesuose, tačiau elektrodo generuojamų fotosrovių vertės labai priklauso nuo glicerolio rūšies ir jo koncentracijos tirpale bei TiO<sub>2</sub> kiekiu dangose.

### Įvadas

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<sub>x</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> ir CO<sub>2</sub> pagal tokią suminę lygtį:



Šis procesas literatūroje dar vadinamas fotokataliziniu glicerolio riformingu. Iš eksperimentinių rezultatų matyti, kad glicerolio fotokatalizinės konversijos greitis yra mažas, jeigu TiO<sub>2</sub> paviršius nėra modifikuotas tauriaisiais metalais (Au, Pt, Pd, Cu). [11] darbe pasiūlytas glicerolio fotokatalizinės konversijos, naudojant Cu/TiO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> adsorbuojasi TiO<sub>2</sub> paviršiuje ir sudaro peroksotitanato kompleksus arba vandenilio peroksidą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

[12] darbe tirta glicerolio fotokatalizinės konversijos TiO<sub>2</sub> vandeninėje suspensijoje kinetika. Nustatyta, kad gautiems kinetiniams duomenims aprašyti netinka Lengmiūro ir Hinšelvudo modelis, kuris plačiai taikomas įvairių organinių junginių oksidacijai kiekybiškai įvertinti. Vietoj jo pasiūlytas kinetinis modelis, kuriame remiamasi prielaida, kad TiO<sub>2</sub> paviršiuje egzistuoja dviejų tipų (stipriai ir silpnai adsorbuojantys) aktyvieji centrai. Stipriai adsorbuoti tarpiniai glicerolio konversijos produktai TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/plieno elektrodų dėsninėjimus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vandeniniuose tirpaluose. Iškeltam tikslui pasiekti, elektroforezės metodu suformavus TiO<sub>2</sub> dangas ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno, reikėjo ištirti jų struktūrą, morfologiją ir fotoelektrocheminį aktyvumą reagentinio bei techninio glicerolio atžvilgiu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (savitasis 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),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (>99 %, „Reachim“, Rusija),  $\text{NaOH}$  (98 %, „Lachema“, Čekija). Bandymuose taip pat naudotas UAB „Mestilla“ pagamintas techninis glicerolis, kurio sudėtis yra [13]: vanduo (5,8 %), glicerolis (85,9 %),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (4,3 %); tankis  $1,29 \text{ g cm}^{-3}$ . Tyrimuose naudotas 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.

$\text{TiO}_2$  dangų sintezei ant nerūdijančio plieno elektroforezės metodu naudota suspensija buvo pagaminta iš 1 g  $\text{TiO}_2$  ir 100 ml metanolio intensyviai maišant 5 min  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Sintezės metu dvi nerūdijančio plieno plokštelės buvo panardintos į paruoštą  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  dangų sukibimą su nerūdijančiu plieniu ir atsižvelgiant į [8] darbe pateiktus duomenis apie kaitinimo temperatūros įtaką  $\text{TiO}_2$  dangų generuojamoms fotosrovėms, visi paruošti bandiniai buvo iškaitinti  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 h oro aplinkoje.

$\text{TiO}_2$ /plieno bandinių rentgeno difrakcinės analizės kreivės gautos *DRON 6* („Bourestnik 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  dalelėse;  $I_A$  ir  $I_R$  – atitinkamai anatazo ir rutilo būdingųjų smailių intensyvumai.

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

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

čia  $\lambda$   $\text{Cu K}\alpha$  – spinduliuotės bangos ilgis ( $1,54056 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ );  $\theta$  – 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).

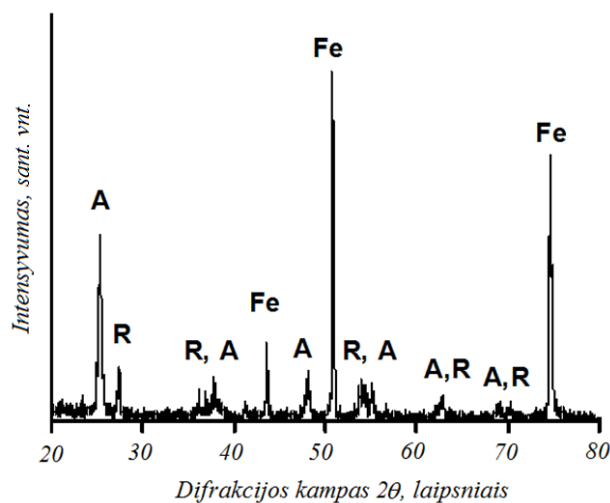
Katalizatorių paviršiaus nuotraukos gautos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) *LEO 440S* (*Leica*, JAV).

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu-galvanostatu *Autolab PGSTAT12* (*Ecochemie*, Olandija) naudojant fotoelektrocheminę celę, pagamintą iš kvarco. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama *GPES*<sup>®</sup> 4.9 kompiuterinė programa. Lyginamasis elektrodas –  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sot})$ . Pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas apie  $15 \text{ cm}^2$ ). Darbiniais elektrodais buvo naudojamos  $\text{TiO}_2$ /plieno plokštelės. Viena  $\text{TiO}_2$  elektrodo pusė buvo padengta laku siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams. Visi matavimai atlikti esant  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  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].

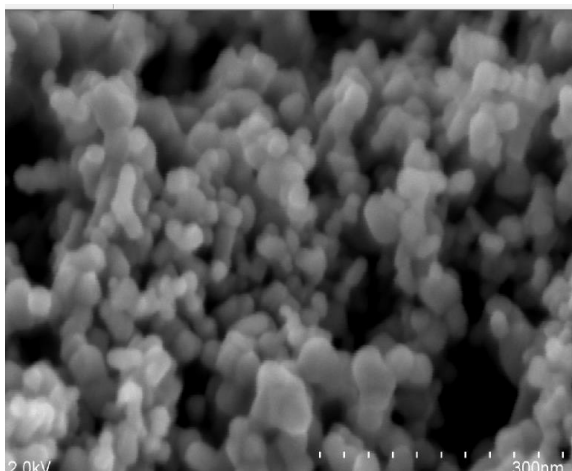
## Rezultatai ir jų aptarimas

Kokybiškos ir tolygios  $\text{TiO}_2$  dangos elektroforezės metodu gautos tada, kai nusodinimo trukmė buvo 10–60 s, o apskaičiuotas nusėdusio  $\text{TiO}_2$  kiekis –  $0,5\text{--}1,2 \text{ mg/cm}^2$ . „Degussa P25“ markės  $\text{TiO}_2$  tankis yra  $3,8 \text{ g/cm}^3$  [6], todėl apskaičiuotas dangų storis yra apie  $1,4\text{--}3,1 \text{ }\mu\text{m}$ .

Nusodintas  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  dangoje yra 27 %. Likęs kiekis (73 %) yra sudarytas iš anatazo kristalografinės modifikacijos. Pagal (2) formulę apskaičiuoti kristalų 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.).

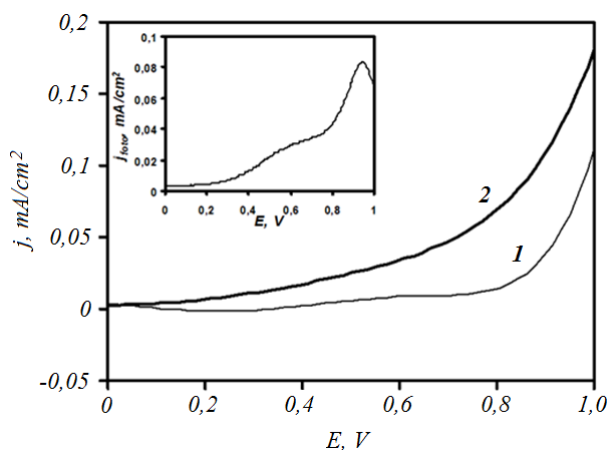


1 pav.  $\text{TiO}_2$ /plieno katalizatoriaus, iškaitinto  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, rentgeno difrakcinės analizės kreivė: A – anatazas, R – rutilas, Fe – geležis



2 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintos TiO<sub>2</sub> dangos ant nerūdijančio plieno SEM nuotrauka

Tiriant TiO<sub>2</sub> dangų fotoelektrocheminį aktyvumą glicerolio atžvilgiu, eksperimento metu TiO<sub>2</sub> elektrodas polarizuotas 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 detaliam aptartas [9, 10] darbuose.

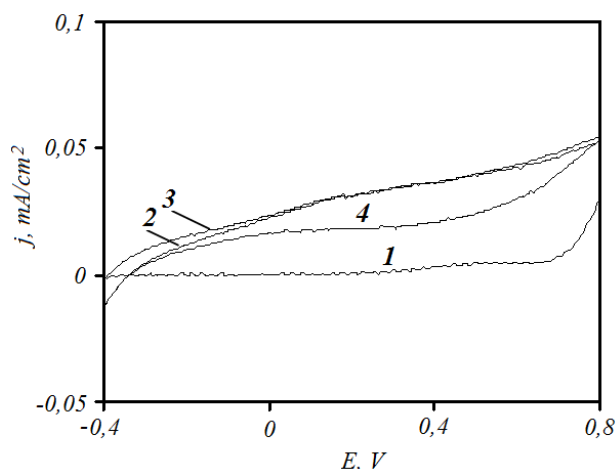


3 pav. 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale polarizuoto TiO<sub>2</sub>/plieno elektrodo voltamperogramos, gautos tamsoje (1) ir UV spinduliuotėje (2). Potencialo skleidimo greitis  $v = 20$  mV/s. Intarpas: TiO<sub>2</sub> dangų generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{foto}}$  priklausomybė 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].

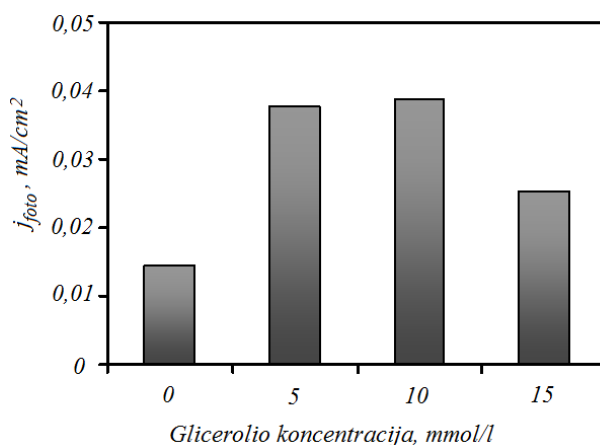
4 paveiksle pateiktos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale polarizuoto TiO<sub>2</sub>/plieno elektrodo tiesinio skleidimo voltamperogramos tamsoje ir UV spinduliuotėje, esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms. Bandymai parodė, kad tirtame potencialų intervale, nesant UV

spinduliuotei, glicerolio oksidacija nevyksta, nes neužfiksuotas srovės padidėjimas, palyginti su srovėmis, gautomis TiO<sub>2</sub>/plieno elektroda polarizuojant gryname (be glicerolio priedo) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite.

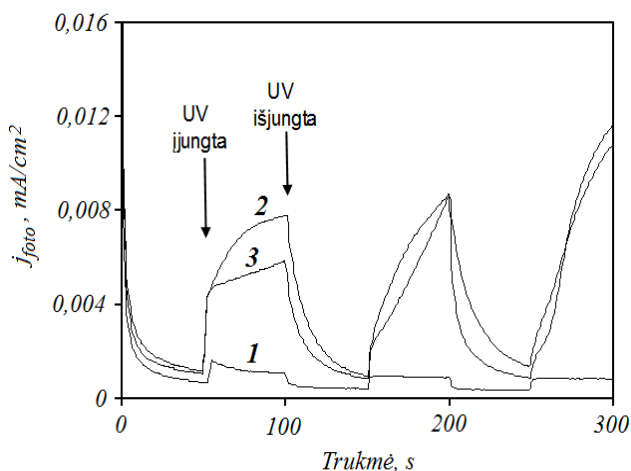


4 pav. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale polarizuoto TiO<sub>2</sub>/plieno elektrodo tiesinio skleidimo voltamperogramos tamsoje (1) ir UV spinduliuotėje (2, 3, 4), esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms (mmol/l): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15. Potencialo skleidimo greitis 20 mV/s

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.).

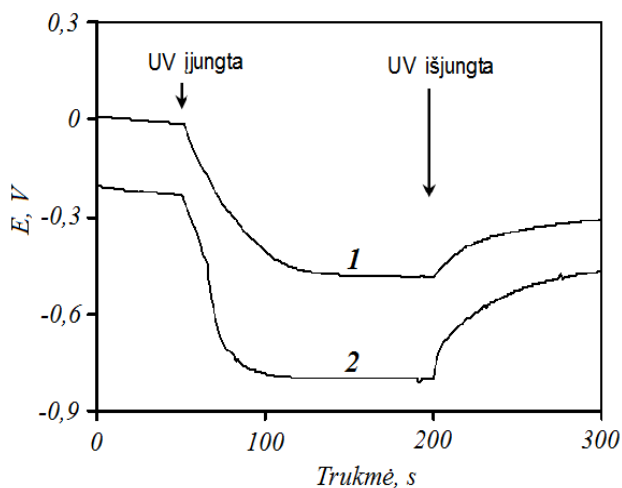


5 pav. Glicerolio koncentracijos įtaka generuojamos fotosrovės tankiui, esant +0,6 V potencialui



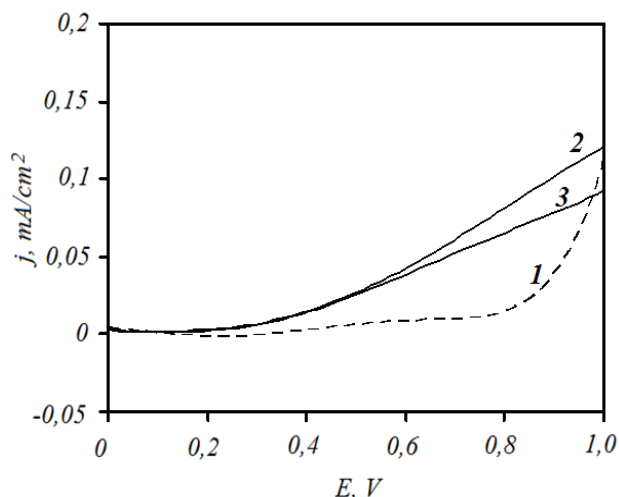
6 pav. UV spinduliuotės įtaka  $\text{TiO}_2$  dangos generuojamos srovės tankiui  $j$ , esant  $+0,6$  V potencialui ir esant skirtingoms glicerolio koncentracijoms (mol/l): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,02

Nustatyta, kad UV spinduliuotė turi didelę įtaką  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  paviršiuje, jį įkraudami neigiamu krūviu. Glicerolio priedas dar labiau paspartina potencialo kitimą laike.

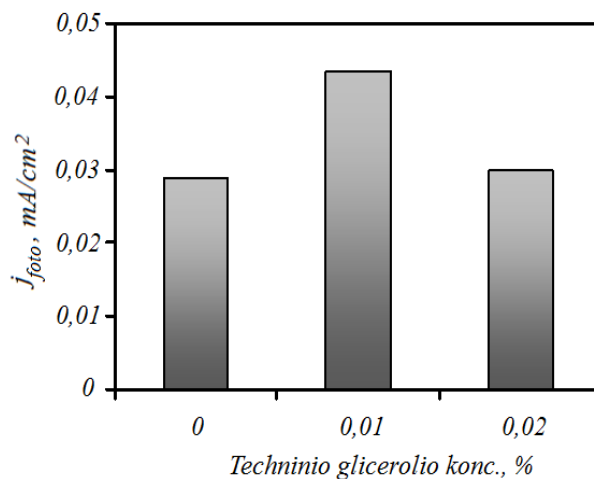


7 pav.  $\text{TiO}_2$ /plieno elektrodo chronopotenciometrinės kreivės 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1) ir 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 mol/l glicerolio tirpaluose (2)

Ištyrus techninio glicerolio įtaką  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale poliarizuoto  $\text{TiO}_2$ /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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  kiekis naudotose dangose. Grynam gliceroliui oksiduoti naudotose dangose  $\text{TiO}_2$  kiekis buvo 1,3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , o techniniam – 0,6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . [8] darbe buvo nustatyta, kad didžiausias fotosrovės  $\text{K}_2\text{SO}_4$  elektrolite generuoja dangos, kuriose  $\text{TiO}_2$  kiekis yra 0,5–0,7  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . 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  $\text{TiO}_2$  vandeninėje suspensijoje, nes stipriai adsorbuojasi katalizatoriaus paviršiuje.

## Išvados

Taikant elektroforezės metodą, suformuotos porėtos nanostruktūrinio TiO<sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vandeniniuose tirpaluose ir joms būdingos *n*-tipo puslaidininkinės savybės. Fotovoltamperometrijos metodu ištyrus TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> // *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.** Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/anglis ir TiO<sub>2</sub>/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/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for H<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> COATINGS ON STEEL

### Summary

The aim of this work was to study glycerol photoelectrochemical oxidation by using electrophoretically deposited nanosized TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> coatings was investigated by photovoltammetry. The *n*-type TiO<sub>2</sub> coatings were found to generate the photocurrents which are greatly enhanced by the presence of glycerol in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.