

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ВОДЫ С ФОТОЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ TiO

А. Г. САРКИСЯН, В. М. АРУТЮНЯН, В. М. АРАКЕЛЯН,
Р. С. АКОПЯН, А. О. АРАКЕЛЯН, Р. С. ВАРТАНЯН

Изготовлены фотоэлектроды из области гомогенности TiO и исследована эффективность преобразования солнечной энергии в топливную методом фотолиза воды в зависимости от состава фотоэлектрода.

Возможность использования окислов переходных металлов в качестве фотоэлектродов для преобразования солнечной энергии в топливную методом фотолиза воды вызывает значительный интерес. Одним из наиболее распространенных материалов, используемых для изготовления фотоэлектродов, является двуокись титана [1—5].

Имеющиеся в настоящее время установки с fotocувствительными электродами из TiO_2 имеют малый КПД и неэкономичны. Это связано с недостаточной изученностью электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств TiO_2 . Однако главным недостатком TiO_2 в качестве fotocувствительного электрода является то, что TiO_2 имеет широкую запрещенную зону (~ 3 эВ), т. е. основная полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области, и поэтому следует ожидать сравнительно малую эффективность преобразования у фотоэлектродов из области гомогенности TiO_2 .

Одним из наиболее эффективных путей повышения КПД фотоэлектродов является поиск новых, устойчивых к агрессивным средам полупроводниковых материалов, имеющих запрещенную зону, величина которой близка к максимуму солнечной энергии. Логичен поиск более узкозонных материалов из областей гомогенности индивидуальных соединений в системе $Ti-O$.

Целью настоящей работы является синтез составов из области гомогенности TiO , изготовление из них фотоэлектродов и исследование фотолиза воды в зависимости от состава фотоэлектрода.

Составы из области гомогенности TiO нами были получены методом твердофазной реакции с последующей дуговой плавкой. Указанным методом получены образцы в интервале составов $TiO_{0,8} - TiO_{1,2}$. Состав образцов контролировался химическим анализом. В пределах области гомогенности свойства составов $TiO_{1\pm x}$ изменяются от металлоподобных до полупроводниковых, что подтверждается результатами исследований электропроводности в зависимости от состава и температуры.

Характер изменения электропроводности в области гомогенности TiO приведен на рис. 1. С увеличением содержания кислорода электропроводность в области гомогенности падает более чем на порядок. Увели-

чение содержания кислорода приводит к уменьшению числа вакансий в анионной подрешетке или к увеличению числа вакантных узлов в катионной подрешетке, т. е. происходит постепенное опустошение $3d$ -зоны. Причиной опустошения зоны проводимости может быть насыщение $2P$ -полосы кислорода при сверхстехиометрическом кислороде и появление неионизированных (при комнатной температуре) центров [6, 7], что приводит к переходу от металлоподобного состояния к полупроводниковому. Действительно, в температурном интервале от комнатной до 500 К (рис. 2) электропроводность составов $TiO_{0,8} - TiO$ остается почти постоянной, в то время как на кривой электропроводности состава $TiO_{1,2}$ наблюдается характерный для полупроводников наклон.

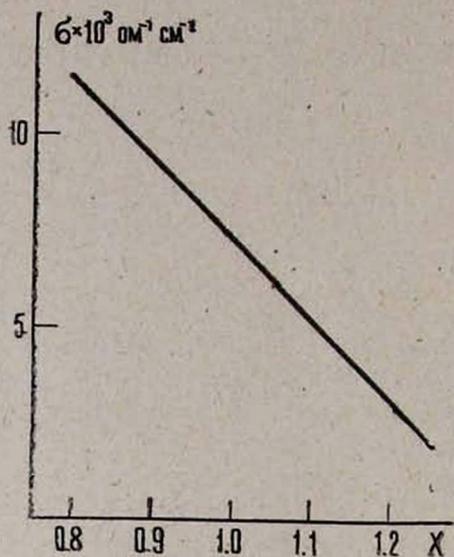


Рис. 1. Зависимость электропроводности TiO_x от содержания кислорода.

Для исследования фотолиза воды была изготовлена фото-

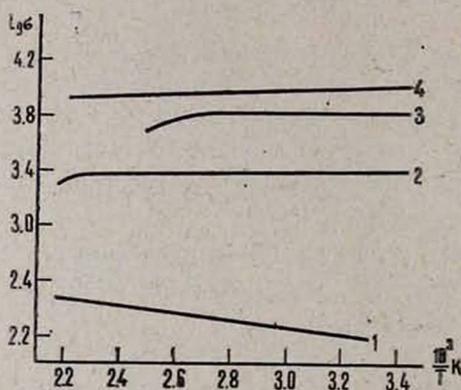


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности: 1 — $TiO_{1,2}$; 2 — $TiO_{1,1}$; 3 — $TiO_{0,8}$; 4 — $TiO_{0,9}$.

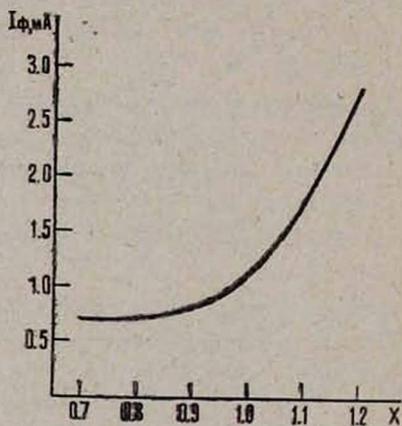


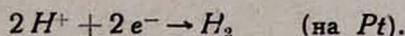
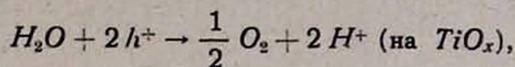
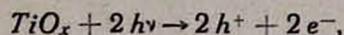
Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость тока фотолиза от содержания кислорода в TiO_x .

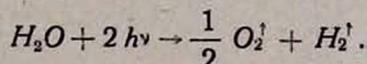
электрохимическая ячейка, состоящая из двух стеклянных отсеков, разделенных ионообменной мембраной. Полупроводниковый электрод помещался в анодный отсек, имеющий для освещения поверхности анода кварцевое окно. Второй электрод из платины помещался в другой отсек фотоэлектро-

химической ячейки. Анодный отсек заполнялся щелочно-водным электролитом, а катодный — кислотно-водным. В качестве источника света нами использовалась ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-1000.

Под действием света при короткозамкнутых электродах протекают следующие реакции:



В результате



За счет изгиба энергетических зон у поверхности полупроводникового электрода генерированные светом электронно-дырочные пары разделяются, дырки достигают поверхности полупроводника, в то время как электроны продвигаются вглубь его и далее на катод, что приводит к фотохимическому разложению воды, при котором на аноде выделяется кислород, а на катоде — водород. Описанным методом исследовался ток фотолиза в зависимости от состава фотоанода (рис. 3). Ток фотолиза с электродами, имеющими состав $TiO_{0,8}$ — TiO , незначителен и почти не изменяется в указанном интервале. Дальнейшее увеличение содержания кислорода приводит к увеличению тока фотолиза.

При использовании фотоэлектродов, содержащих избыточные по сравнению со стехиометрией атомы титана, из-за большой концентрации зонных носителей тока (10^{21} см^{-3}) внутренний фотоэффект незначителен и поэтому ток фотолиза почти не отличается от темнового.

Ток фотолиза с фотоэлектродами, содержащими «избыточные» по сравнению со стехиометрией атомы кислорода, увеличивается с увеличением содержания кислорода, поскольку, как уже отмечалось, увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению свободных носителей за счет заполнения $2P$ -уровней «избыточных» по сравнению со стехиометрией атомов кислорода и локализации электронов на возникших акцепторных уровнях. Сравнительно малые значения тока фотолиза, по-видимому, связаны с недостаточным для эффективного разделения неравновесных носителей изгибом энергетических зон на границе электрод—электролит.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно заключить, что составы из области гомогенности TiO с избыточным по сравнению со стехиометрией содержанием кислорода являются перспективными материалами для фотоэлектродов в установках фотолиза воды.

Ереванский государственный
университет

Поступила 4.I.1980

1. H. P. Maruska, A. K. Ghosh. Solar Energy, 20, 443 (1978).
2. A. Fuyshima, K. Honda. Bull.-chem., Japan, 44, 1178 (1971).
3. M. Shiosava et al. Yogyo Kyonai. Sei., 83, 471 (1975).
4. A. K. Ghosh, H. P. Maruska. J. Electrochem. Soc., 124, 1516 (1977).
5. M. A. Butler, R. D. Nosby, R. K. Quim. Sol. St. Com., 19, 1011 (1976).
6. М. И. Айвазов, Н. А. Домашнев, А. Г. Саркисян. Неорг. материалы, 6, 745 (1970).
7. М. И. Айвазов, Н. Д. Домашнев, А. Г. Саркисян. Неорг. материалы, 7, 1564 (1971).

ՋՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ TiO -Ի ՀՈՄՈԳԵՆՈՒԹՅԱՆ
ՏԻՐՈՒՅԹԻՑ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐՈՎ

Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Պատրաստված են ֆոտոէլեկտրոդներ TiO -ի համոգենության տիրույթից: Հետազոտված է ֆոտոլիզի հոսանքի կախվածությունը ֆոտոէլեկտրոդների բաղադրությունից: Ցույց է տրված, որ ֆոտոէլեկտրոդներում թթվածնի բանալուցումը ավելացնելիս ֆոտոլիզի հոսանքը մեծանում է:

INVESTIGATION OF WATER PHOTOLYSIS WITH
PHOTOELECTRODES FROM THE REGION OF TiO
HOMOGENEITY

A. G. SARKISYAN, V. M. ARUTUNYAN, V. M. ARAKELYAN,
R. S. AKOPYAN, A. O. ARAKELYAN, R. S. VARTANYAN

Photoelectrodes from the region of TiO homogeneity are prepared. The dependence of photolysis current on the composition and temperature of the photoelectrodes is investigated. It is shown, that the photolysis current is insignificant in the range ($TiO_{0.8}-TiO$), but increases with the increase in oxygen concentration.