

УДК 621.472 : 621.383.5

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

О. К. Давтян, Г. Г. Карамян, Р. Г. Арутюнян

О принципах работы фототопливных элементов

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Г. Носифьяном 21/VII 1983)

Идея создания фототопливных элементов (ФТЭ) впервые была предложена одним из авторов, О. К. Давтяном (1). Как следует из названия, эти элементы относятся к электрохимическим преобразователям фотоэнергии в электрическую. Существует и другой вид преобразователей энергии света—так называемые «фотоэлектролизеры» (2).

Последние, хотя и имеют некоторое сходство с ФТЭ, связанное с действием фотоэлектрода в электролите, однако в основном существенно отличаются от них. Кроме того «фотоэлектролизеры» характеризуются низким коэффициентом полезного действия.

Фототопливные элементы представляют собой определенное сочетание фотоэлектрода, который является полупроводником *n*- или *p*-типа, с такими газовыми электродами, как водородный, кислородный, воздушный и газогалоидные. Фотоэлектрод и газовый электрод, погруженные в электролит, образуют гальваническую пару. Одновременно с процессом фотолиза на фотоэлектроде при его освещении лучами солнца или других источников с соответствующей энергией и прохождения тока через внешнюю цепь происходит перенос газообразных продуктов фотолиза от фотоэлектрода к газовому электроду (через газовый канал ФТЭ), а также перенос ионов сквозь электролит в виде электрохимической миграции. При этом в системе происходит полная регенерация исходного вещества фотолиза в результате окислительно-восстановительных процессов с генерацией электрического тока во внешней цепи.

1. В зависимости от типов электродных пар могут быть созданы различные варианты фототопливных элементов. Каждый вид ФТЭ характеризуется возможностью сочетания того или иного фотоэлектрода (с данным фотокатализатором) с соответствующим газовым электродом. Эта возможность определяется величиной и, самое главное, знаком фотогальванического потенциала освещаемого фотоэлектрода относительно электролита.

Определение зависимости величины и знака фотопотенциала от типа проводимости фотокатализатора и от концентрации свободных носителей *n*- или *p*-типов, генерируемых в полупроводнике при освещении, можно произвести на основании теории распределения потенциала на границе раздела электролит—полупроводник (3,4).

Исходными уравнениями являются уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho(x) \quad (1)$$

и больцмановское уравнение распределения концентрации свободных зарядов (электронов и дырок) по величинам электрического потенциала

$$f(\varphi) = \exp[\pm e_0(\varphi - \varphi_B)/kT]. \quad (2)$$

В этих уравнениях величина

$$\rho(x) = e_0[-n(x) + p(x) + N_D - N_A] \quad (3)$$

представляет собой плотность заряда в точке x у поверхности внутри электрода в диффузионной области носителей; $n(x)$, $p(x)$, N_D и N_A — концентрации электронов, дырок, донорных и акцепторных уровней соответственно; φ является электрическим потенциалом в той же точке на оси x , перпендикулярной границе раздела, а φ_B — потенциал в глубине недиффузной области полупроводника. При этом полупроводник и электролит находятся в областях $x > 0$ и $x < d_0$ соответственно, где d_0 — толщина слоя Гельмгольца; ϵ — диэлектрическая постоянная среды и e_0 — элементарный заряд.

Согласно соотношениям (2) и (3) уравнение Пуассона (1) можно привести к виду

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \left[p^0 e^{-\frac{e_0(\varphi - \varphi_B)}{kT}} - n^0 \cdot e^{\frac{e_0(\varphi - \varphi_B)}{kT}} + N_D - N_A \right]. \quad (4)$$

Здесь p^0 и n^0 концентрации дырок и электронов в глубине полупроводника вне области пространственного заряда.

Интегрируя уравнения (4) при граничных условиях $\varphi = \varphi_B$ и $d\varphi/dx = 0$ и производя ряд преобразований, получим следующее уравнение:

$$\frac{d\Phi}{di_p} = -\frac{e^\Phi + e^{-\Phi} - 2}{i_p^0 \left\{ -\lambda^{-2} \left[\left(1 - \lambda^2 \frac{i_p}{i_p^0} \right) e^\Phi - 1 \right] + \left(1 - \frac{i_p}{i_p^0} \right) e^{-\Phi} - 1 \right\}}. \quad (5)$$

Здесь $\Phi = e_0(\varphi_s - \varphi_B)/kT$; $i_p = -e_0 D_p \frac{\Delta p}{L_p}$; $i_p^0 = e_0 D_p \frac{p^0}{L_p}$; $\lambda = (p^0/n^0)^{\frac{1}{2}}$;

D_p — коэффициент диффузии дырок p в квазинейтральной области; L_p — толщина области, в которой концентрация дырок отличается от равновесного значения p^0 , $\Delta p = p - p^0$ и φ_s — потенциал на поверхности полупроводника.

Из этого уравнения вытекают интересные следствия. При катодной поляризации, когда $\Phi \rightarrow -\infty$, $\frac{d\Phi}{di_p} \rightarrow -\frac{1}{i_p^0}$, а при анодной поля-

ризации, когда $\Phi \rightarrow +\infty$, $\frac{d\Phi}{di_p} \rightarrow \frac{\lambda^2}{i_p^0}$.

Эти свойства уравнения (5) являются весьма важной характеристикой полупроводниковых фотокатализаторов. Действительно, согласно нашим исследованиям многие полупроводники n -типа в растворах электролитов имеют отрицательный потенциал, близкий к потенциалу

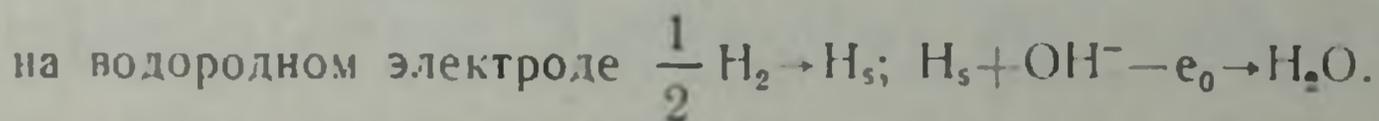
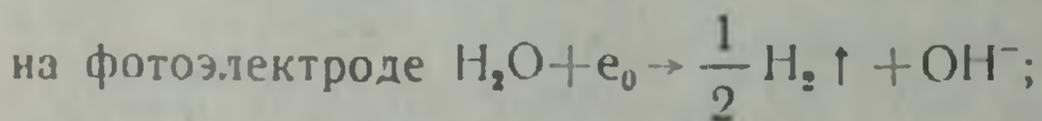
кислородного электрода, а полупроводники *p*-типа в тех же условиях обладают положительным потенциалом, близким к потенциалу водородного электрода. Эти свойства в основном относятся к полупроводникам ионного типа. Приобретение же полупроводниковым электродом положительного или отрицательного потенциала эквивалентно анодной или катодной поляризации. Таким образом, на основании настоящего теоретического исследования и экспериментальных данных можно сделать важное заключение. При облучении фотонами соответствующей длины волны потенциал фотоэлектрода с катализатором *n*-типа должен расти в отрицательной области, а потенциал фотоэлектрода с катализатором *p*-типа — в положительной области.

Этот вывод привел к разработке фототопливных элементов.

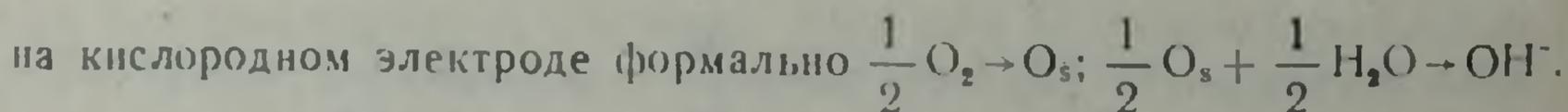
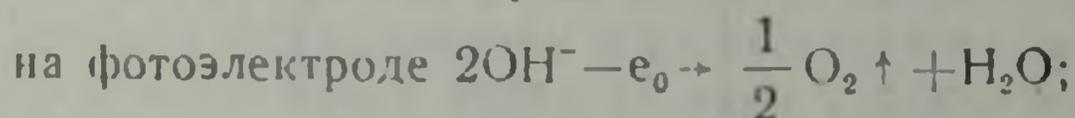
2. Фототопливный элемент с водородным электродом выполняется в виде гальванической пары этого электрода с фотоэлектродом, имеющим положительный (относительно водородного) потенциал; при этом фотокатализаторами должны быть полупроводники *p*-типа, в том числе подходящие окислы переходных металлов с избытком кислорода или недостатком металла. А для ФТЭ с кислородным и газогазоидным электродами соответствующий фотоэлектрод должен иметь катализатор *n*-типа, при этом газовый электрод в данном растворе электролита обладает положительным потенциалом относительно фотоэлектрода при освещении последнего.

Электрохимические процессы, совершающиеся на границе электрод—электролит в ФТЭ, можно представить в следующем виде:

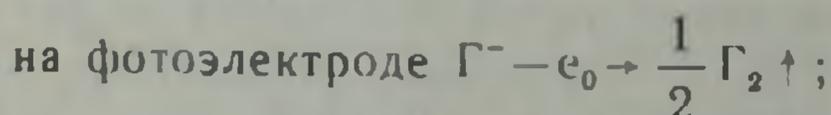
I. В фотоводородном ФТЭ:



II. В фотокислородном ФТЭ:



III. В фотогазогазоидных ФТЭ:



В этих реакциях индекс „*s*“ означает хемосорбированное состояние газа.

Газовые электроды ФТЭ изготавливаются на основе принципа гидрофобности или перепада давлений между электродом и электролитом, а также известных конструкций и технологии мембранных электродов.

В процессе освещения фотоэлектрода солнечными лучами (или лучами из других источников) возрастает отрицательный или положительный электрический потенциал фотоэлектрода относительно электролита и газового электрода и вследствие этого происходит фотолит

электролита при снятии электрического тока через внешнюю нагрузку. При этом выделившийся на фотоэлектроде газ переносится к газовому электроду через специальный газовый канал; одновременно из фотоэлектрода переносятся положительные или отрицательные ионы посредством электрохимической миграции через электролит. В процессе генерации электроэнергии молекулы хемосорбированного газа на поверхности газового электрода, захватывая электроны от электродной массы или отдавая их ей, переходят в раствор и в конечном итоге образуют исходное вещество фотолиза. В результате процесса фотолиза на фотоэлектроде и электрохимического окисления или восстановления продуктов фотолиза на газовом электроде между этими электродами устанавливается разность потенциалов с протеканием стационарного электрического тока.

Согласно предварительным данным испытаний ФТЭ при облучении немонахроматическим светом их к. п. д. превышает 5%, а удельная мощность сильно зависит от активности фотоэлектрода и катализаторов газовых электродов, от энергии и интенсивности падающего излучения, а также от температуры.

Армянское отделение
Всесоюзного научно-исследовательского
института источников тока

Հ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Գ. Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ՀԱՐՈՒՅՈՒՆՅԱՆ

Ֆոտովառելիքային էլեմենտների աշխատանքի սկզբունքները

Մեր կողմից կատարված տեսական և էքսպերիմենտալ հետազոտությունների հիման վրա հաստատված է, որ համապատասխան էներգիա ունեցող ֆոտոնառազայթման ազդեցությունը էլեկտրոլիտի մեջ խորասուզված n-կամ p-տիպի կատալիզատորներով ֆոտոէլեկտրոդի վրա բերում է էլեկտրոդային պոտենցիալի աճման էլեկտրոլիտի նկատմամբ համապատասխանորեն բացասական և դրական տիրույթներում: Այդ եզրակացությունը թույլ է տալիս ստեղծել նոր տիպի ֆոտովառելիքային էլեմենտներ, որոնք իրենցից ներկայացնում են ֆոտոէլեկտրոդի n-կամ p-տիպի կատալիզատորով և համապատասխան զազային էլեկտրոդի դալվանական զուգակցում:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

¹ О. К. Давтян, Авторское свидетельство, заявка № 3361591/24—07(166721) с присоединением заявки № 3439151, 1981 г. ² А. Fujishima, К. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, 1148 (1970). ³ С. G. B. Garret, W. H. Bratton, Phys. Rev., v. 99, 376 (1955). ⁴ E. O. Johnson, Phys. Rev., v. 111, 153 (1958).