Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института, том XXIX, вып. 3, 1954 г.

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ДВУОКИСИ ТИТАНА

Доц. З. Е. Лобанова

Необходимым условием возникновения фотогальванического эффекта является наличие на чистой металлической поверхности освещаемого электрода пленки окисных, галоидных или сернистых соединений металлов. На тех металлах, которые обычно относят к типу неокисляющихся, как например, на платине и золоте, фотогальванический эффект наблюдается только при их анодной поляризации [13, 14, 15, 16]. Современной электрохимией установлено, что в этом состоянии золото и платина покрыты пленками окисных соединений.

Можно утверждать, что большинство исследованных фоточувствительных слоев представляет соединения, относящиеся к типу полупроводников, и фотогальванический элемент можно рассматривать как систему, состоящую из полупроводника, граничащего с металлическим электродом, с одной стороны, и электролитом — с другой. Таким образом, естественно сопоставление фотогальванического эффекта с внутренним фотоэффектом, характерным для полупроводников.

Полупроводники представляют собой гетерополярные кристаллические решетки, в которых правильные стехиометрические соотношения между компонентами „металл — металлоид" нарушены. Избыток металла обусловливает электронный тип, избыток металлоида — дырочный тип проводимости полупроводников. Электропроводность полупроводников чрезвычайно неустойчива для данного образца и в большой степени зависит от способа его приготовления и внешних воздействий [6].

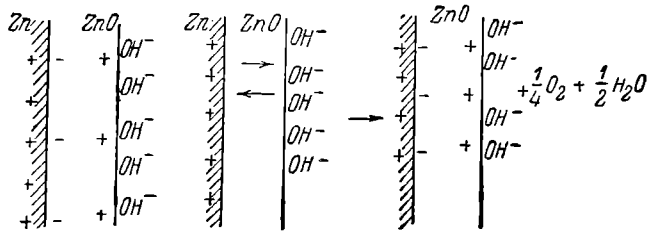
В работах В. Веселовского фотогальванический процесс на анодно-поляризованных электродах различных металлов рассматривался как процесс, идущий в кислородосодержащей поверхностной пленке [1]. В самых последних его работах окислительно-восстановительные процессы на границе электрода с электролитом при темновом и световом режимах изучаются уже в связи с фотопроводимостью поверхностного слоя электрода. С этой точки зрения автором рассматривается фотогальванический эффект на окиси цинка, известной как гетерогенный фотосенсибилизатор [2].

Методика, применяемая В. Веселовским [1, 2, 4, 5], заключается в измерении фототока и фотопотенциала электрода в растворе NaOH при искусственно создаваемом темновом потенциале, который соответствует состоянию анодного перенапряжения электрода. Автор предлагает следующую схему фотопроцесса в окиси цинка: при погло-

щении света в слое ZnO, которая представляет полупроводник электронного типа, электроны переходят к металлической подкладке электрода. Адсорбированные электродом ионы OH^- разряжаются благодаря создавшемуся в решетке ZnO избыточному положительному заряду [2].

Отдельные стадии фотоэлектрохимического процесса соответствуют схеме 1.

Схема 1



Правильность такой точки зрения подтверждается совпадением спектрального распределения фотогальванической чувствительности окиси цинка с областью его собственного поглощения. Эта основная схема применяется В. Веселовским при рассмотрении фотогальванических процессов на золотых электродах и на окиси серебра в растворах щелочей. Фотогальванический эффект на окиси серебра ранее трактовался им иначе [1].

Исследованием фотогальванического эффекта на закиси меди, представляющей типичный полупроводник, всесторонне изученный и применяемый в так называемых купоросных фотоэлементах, установлено, что фотогальванический эффект тесно связан с адсорбцией ионов электролита на поверхности электрода и с кислородом, растворенным в электролите (см. здесь предыдущую статью).

Преимущество двуокиси титана по сравнению с закисью меди заключается в его химической инертности, которая позволяет широко менять условия среды, граничащей с электродом. Титан известен в различных химических соединениях, как трехвалентный или четырехвалентный металл. Для двуокиси титана, как полупроводника, характерен электронный тип проводимости, ибо в кристаллической решетке TiO_2 — высшего окисла — возможен избыток ионов металла. Электропроводность двуокиси титана растет с повышением температуры и уменьшается с увеличением парциального давления кислорода в окружающей среде [17].

Двуокись титана, согласно данным Красновского, служит фотосенсибилизатором при выцветании красителей в льномасляных пленках. Молекула двуокиси титана представляет окисел амфотерного характера, который может проявить свойства донора или акцептора электрона. Эти проявления зависят как от окислительно-восстановительного потенциала двуокиси титана, так и от электронного сродства того вещества, с которым она приходит в соприкосновение. Исходя из этих соображений, высыхание масел в пленках, пигментированных двуокисью титана, рассматривается как окислительный процесс, для которого двуокись титана служит фотосенсибилизатором.

Известна роль двуокиси титана как фотосенсибилизатора при окислении аммиака [18].

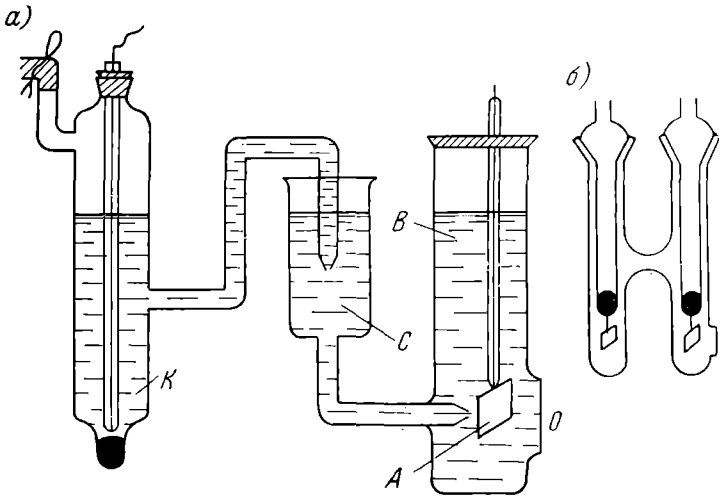


Рис. 1 *а*, *б*. Опытные сосуды:
А — испытуемый электрод; *В* — электролит; *К* — каломельный электрод; *С* — KCl 1N или KCl нас.; *О* — плоское окошко

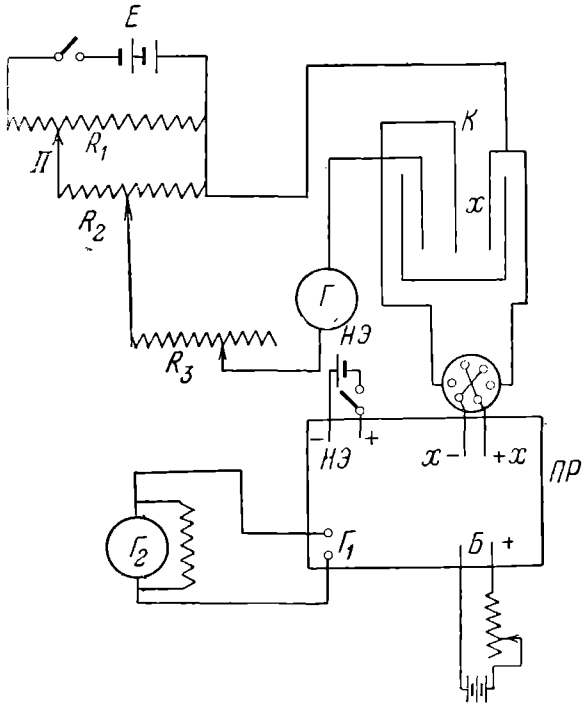


Рис. **2**. Схема установки:
$П_т$ — потенциометр; $Н_э$ — нормальный элемент; *Х* — испытуемый электрод; *К* — каломельный электрод; *П* — поляризационная схема; $Г_1$ и $Г_2$ — гальванометры

Фотосенсибилизирующее действие двуокиси титана, как можно предположить, должно проявиться в его влиянии на окислительно восстановительные процессы в электролитах и может быть регистрировано по изменению потенциала электрода.

I. Методика исследования

Для получения слоя двуокиси титана на поверхности электрода применялся метод электрофореза. Порошкообразная двуокись титана наносилась на платиновую фольгу из суспензии в бензоле при напряженности поля 600—800 $\frac{в}{см}$. При этом платина покрывалась ровным слоем двуокиси титана, толщина которого зависела от продолжительности электрофореза.

Темновой потенциал двуокиси титана измерялся по отношению к стандартному каломельному электроду. Источником света в видимой области спектра служили проекционные киноламповы мощностью от 300 до 1000 *вт*, при освещении в ультрафиолетовой области — угольная дуга. Свет конденсировался на электроде при помощи линзы. Темновая разность потенциалов $П_т$ компенсировалась потенциометром Рапса. Нулевым прибором служил зеркальный гальванометр с токовой чувствительностью 0,57 $10^{-9} a \frac{мм}{м}$. Величина фотоэффекта определялась по значению фототока $J_ф$ или изменению темнового потенциала электрода при его освещении $П_ф - П_т$ (рис. 1*а*, *б* и рис. 2).

II. Результаты наблюдений

Исследование фотогальванического эффекта на двуокись титана осложнялось его проявлением в фототоках противоположных знаков, чередовавшихся друг с другом в той или иной последовательности. Подобные результаты были получены некоторыми авторами на различных электродах в фотоэлементах гальванического типа [19, 20, 21].

Опыт показывает, что в фокусированном нефильтрованном свете киноламповы мощностью 600 — 800 *вт* двуокись титана обнаруживает фототоки обоих знаков. Как следует из рис. 3 и 4, фототок меняет знак во время освещения.

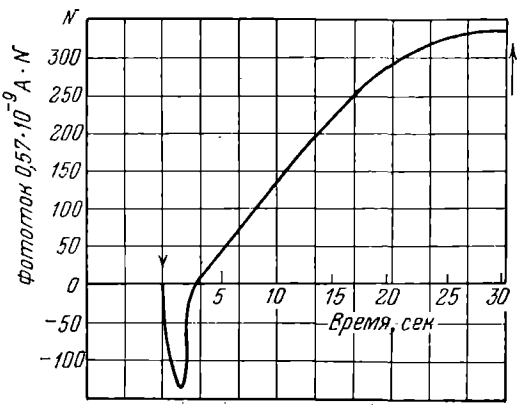


Рис. 3. Фототок в растворе KCl
TiO_2 на Pt | KCl 0,25N | KCl 1N | Hg_2Cl_2 на Hg

Исследование было направлено к выяснению условий, при которых проявлялся фототок определенного знака. Соответственно данным, полученным для других объектов (например, закиси меди), знаки фототоков и их относительные величины зависели в основном от выбора электролита, длины волны и интенсивности источника света.

Фотогальванический эффект на двуокиси титана исследовался в растворах KCl и NaOH. Выбор электролитов обусловливался тем, что в KCl обнаруживался преимущественно фототок положительного знака, в NaOH — отрицательного.

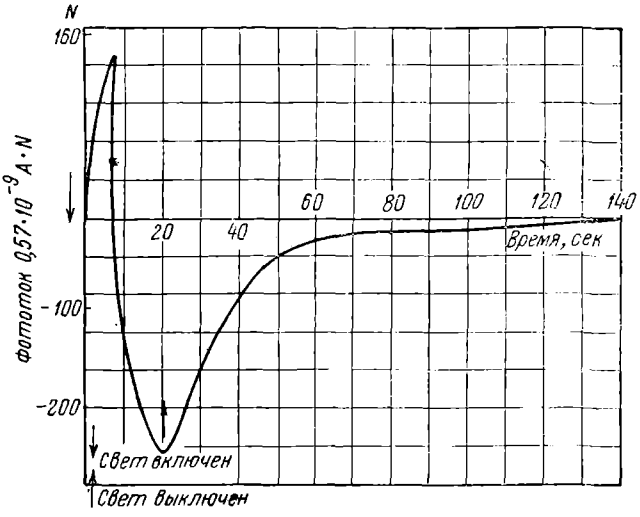


Рис. 4. Фототок в растворе KCl

$\frac{TiO_2}{на\ Pt}$ | KCl 0,5N | KCl нас. | $\frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$

1. Темновой режим

Режим тока в цепи фотогальванического элемента определяется разностью потенциалов испытуемого и стандартного электродов с постоянным значением потенциала. Темновой потенциал электрода $П_т$ относительно каломельного электрода зависит от выбора электролита и его концентрации.

При погружении электрода в раствор KCl темновой потенциал вначале становился более отрицательным, достигая постоянных значений в промежуток времени от получаса до суток. На рис. 5 приведена кривая, которая представляет типичный образец изменения темнового потенциала электрода в растворах KCl в сторону отрицательных значений. В щелочных растворах он становится более положительным (рис. 6).

2. Фототок и фотопотенциал

Фототок, согласно опыту, изменялся в соответствии с ходом темнового потенциала электрода, причем существенным оказалось не абсолютное значение темнового потенциала, а его изменение с течением времени. При проявлении фототоков обоих знаков $J_{ф+}$ нараста при изменении $П_т$ в сторону отрицательных значений, в то время как $J_{ф-}$ при этих условиях уменьшался (табл. 1). В табл. 1 приведены первые два отброса гальванометра.

Предварительное ориентировочное исследование спектральной чувствительности TiO_2 привело к выводу, что эффекты обоих знаков имеют максимумы в различных частях спектра, причем $J_{ф-}$ проявляется

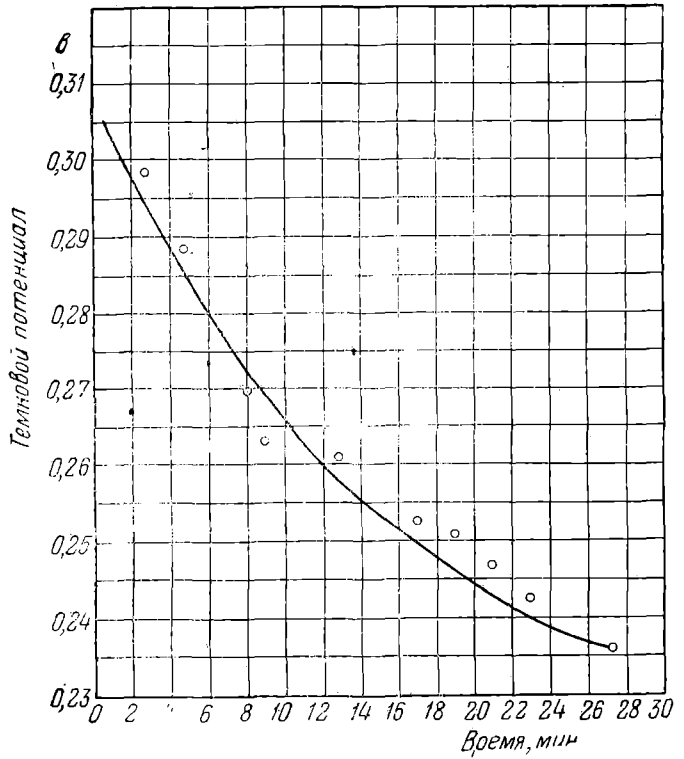


Рис. 5. Изменение темнового потенциала в 1N KCl

$$\frac{TiO_2}{на\ Pt}\ \Big|\ KCl\ 1N\ \Big|\ KCl\ 1N\ \Big|\ \frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$$

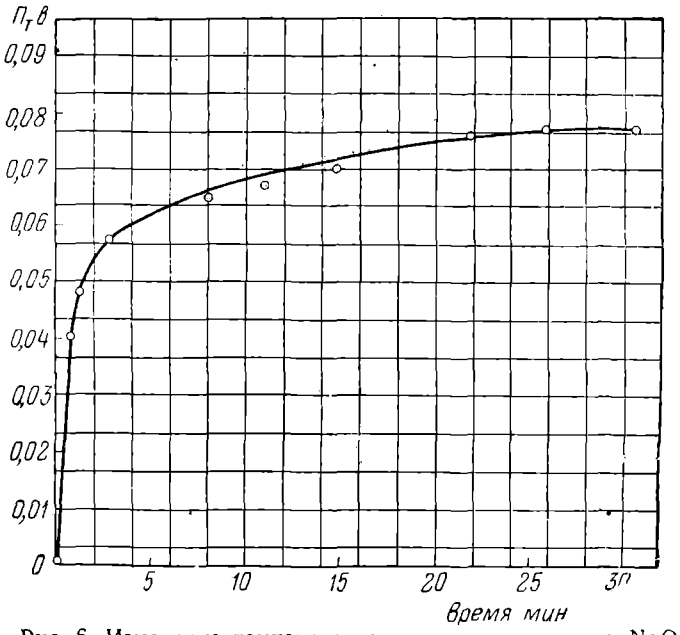


Рис. 6. Изменение темнового потенциала электрода в NaOH

$$\frac{TiO_2}{на\ Pt}\ \Big|\ 0{,}5N\ NaOH\ \Big|\ KCl\ 1N\ \Big|\ \frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$$

Таблица 1

Электролит 0,25N KCl		Электролит 0,5N KCl	
$П_т$, *в*	$J_ф = 0{,}59 \cdot 10^{-9} aN$	$П_т$, *в*	$J_ф = 0{,}59 \cdot 10^{-9} aN$
0,3300	+ 2 —550	0,3744	+ 1 —465
0,3250	+ 15 —500	0,3677	+ 3 —445
0,3136	+ 50 —420	0,3646	+10 —425
0,3076	+100 —415	0,3630	+18 —375
0,3023	+130 —340	0,3600	+23 —365

в области меньших длин волн и устраняется полностью при помощи стеклянных фильтров ИЗОСа[1] (ЖС-6 и КС-9, рис. 7), которые задерживают коротковолновую часть спектра.

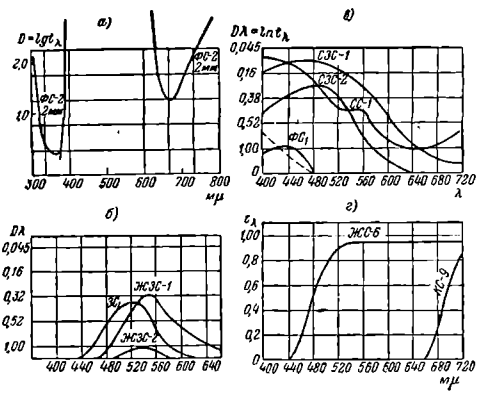


Рис. 7. Коэффициенты пропускания фильтров ИЗОСа

На основании этих данных можно было сделать заключение о том, что эффекты обоих знаков имеют независимое происхождение и целесообразно рассматривать их порознь.

Фотоэффект отрицательного знака

Как указано выше, фотоэффект отрицательного знака $J_ф-$ проявляется, наряду с положительным, в растворе KCl и явно преобладает в слабых растворах KCl и щелочах.

При изменении темнового потенциала в сторону положительных значений при анодной поляризации электрода резко возрастает фотопотенциал отрицательного знака (табл. 2).

Таблица 2

$П_т$, *в*	$П_ф - П_т$, *мв*
0,1000	— 19,0
0,3406	— 39,0
0,3520	— 47,0
0,4570	— 67,0

Таблица 3

Киноламна 820 *вт*	$J_ф$ (в делениях шкалы гальванометра N)
Без фильтра .	95—600
Нейтральное стекло	30
Фокусированный свет	5—145
Нефокусированный свет	20

Относительные величины положительного и отрицательного фототоков в растворе KCl в большой степени зависели от интенсивности источника света. Фототок отрицательного знака, как правило, проявлялся при сравнительно большой интенсивности освещения в конденсированном световом пучке. Усиление $J_ф-$ соответствует увеличению мощности источника света (рис. 8). При больших интенсивностях света

[1] Изюмовский завод оптического стекла.

$J_{ф+}$ не проявляется явным образом, вызывая только задержку в нарастании $J_{ф-}$ в течение первых 5—10 сек. после освещения.

Нейтральное стекло (НС-2), поставленное на пути светового пучка, полностью устраняет $J_{ф-}$ (табл. 3).

При определении спектральной чувствительности фотоэлемента пришлось ограничиться данными, полученными при помощи фильтров ИЗОСа. Максимум чувствительности проявляется, как свидетельствуют данные табл. 4, с фильтром СС-1, с относительным максимумом про-

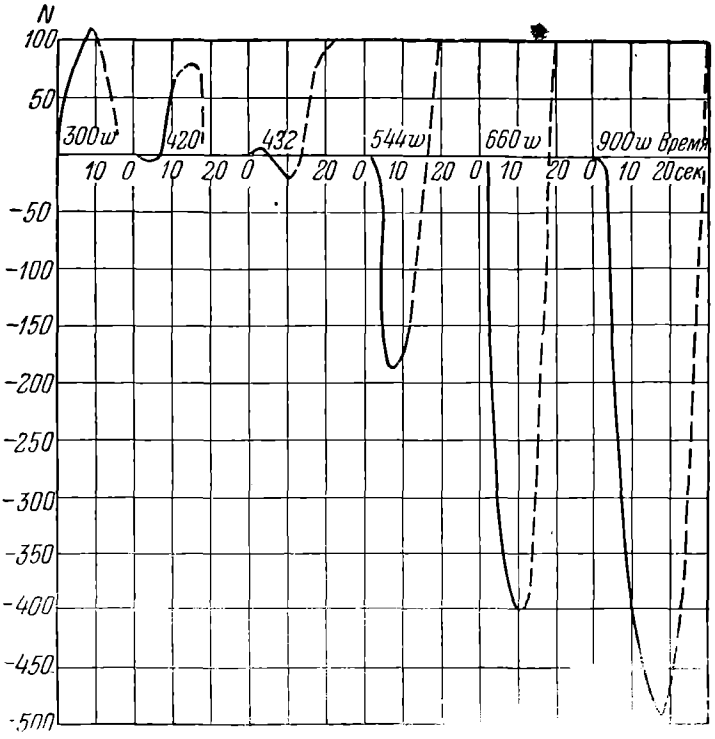


Рис. 8. Зависимость фототока от мощности источника света

$$\frac{TiO_2}{на\ Pt}\ |\ KCl\ 1N\ |\ KCl\ 1N\ |\ \frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$$

пускания в области λλ 4000—4300 Å. Фотопотенциал имеет положительный знак с фильтрами не прозрачными в данной части спектра. Спектральные характеристики соответствующих фильтров приведены на рис. 7 (*а*, *б*, *в*, *г*).

Таблица 4

Киноламна 300 *вт*

$П_т$, *в*	Фильтры	$П_ф - П_т$, *мв*
0,1631	—	— 25,4
0,1639	СС-1	— 16,9
0,1639	ФС-2	— 8,9
0,1639	ОС-6	7,8
0,1639	СЗС-1	— 7,3
0,1639	СЗС-2	1,1
0,1700	КС-9	0,1
0,1639	ЖС-6	3,1

Таблица 5

Источник света	Фототок
Киноламна 600 *вт* . .	— 165
Угольная дуга 600 *вт* .	— 800
Угольная дуга 600 *вт* и фильтр ЖС-6 .	0

В КОН двуокись титана обнаруживает $J_{ф-}$ при облучении киноламой мощностью 600 *вт*. В свете угольной дуги, приблизительно той же мощности, фототок значительно больше. Фильтр ЖС-6, не пропускающий λλ 4300 Å, приводит фототок $J_{ф-}$ к нулю (табл. 5). Детальная характеристика требует применения монохроматора с кварцевой оптикой.

Для фотоэлементов гальванического типа чрезвычайно характерна зависимость фототоков от температуры.

При исследовании влияния температуры опытный сосуд (рис. 1*б*) помещался в водяной термостат с терморегулятором. Электродом сравнения служил платиновый или однородный электрод, покрытый двуокисью титана. При нагревании резко уменьшался $J_{ф+}$ и возрастал $J_{ф-}$ (рис. 9).

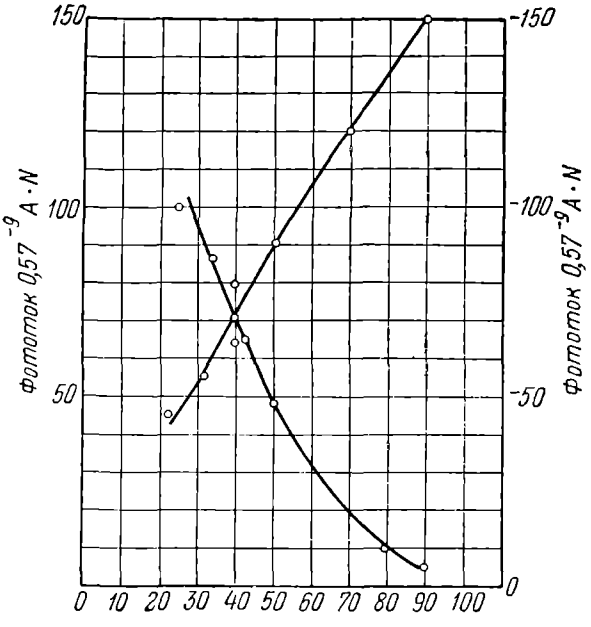


Рис. 9. Зависимость $J_{ф+}$ и $J_{ф-}$ от температуры $\frac{TiO_2}{на\ Pt}$ | KCl 0,5N | $\frac{TiO_2}{на\ Pt}$

Исследование температурной зависимости фотоэффекта в щелочных растворах, когда проявляется только $J_{ф-}$, дает медленное нарастание фототока от 20 до 50° (с большим разбросом точек на кривой, рис. 10). Дальнейшее нагревание (от 50 до 70°) вызывает значительное возрастание $J_{ф-}$.

Фотоэффект положительного знака

Во всех рассмотренных случаях параллельно с изменением темнового потенциала в сторону отрицательных значений происходит нарастание фототока положительного знака (рис. 11, табл. 1).

При нагревании электролита темновой потенциал электрода меняется в сторону положительных значений, $J_{ф+}$ уменьшается, $J_{ф-}$ растет (рис. 12). Для $J_{ф+}$ процесс протекает обратимо. Таким образом, уменьшение $J_{ф+}$ при нагревании электролита зависит от соответствующего изменения темнового потенциала, который, в свою очередь, связан с природой электролита.

Фототок положительного знака проявляется во всех областях видимой части спектра и в ультрафиолете. Однако максимальная чувствительность наблюдается в видимой области, причем спектральная характеристика меняется в зависимости от образца (рис. 13).

Облучение светом угольной дуги через кварцевую линзу и кварцевое окошко, при котором действует и вся видимая часть спектра, дает значительно больший эффект, чем одна ультрафиолетовая часть

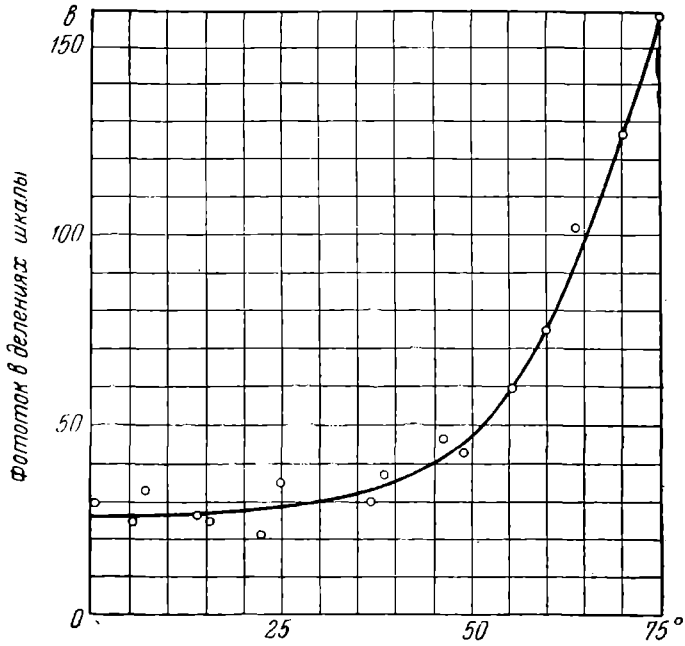


Рис. 10. Зависимость $J_{ф-}$ от температуры

$$\frac{TiO_2}{\text{на Pt}} \Big| \text{NaOH 0,5N} \Big| \text{Pt}$$

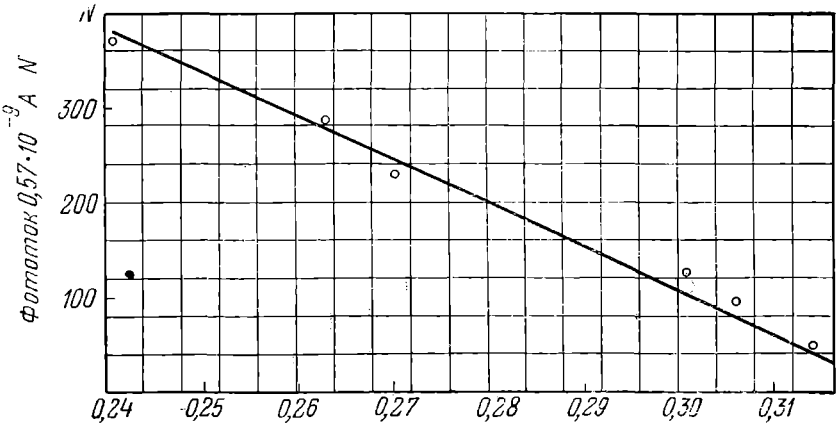


Рис. 11. Зависимость $J_{ф+}$ от темнового потенциала электрода

$$\frac{TiO_2}{\text{на Pt}} \Big| \text{KCl 0,25N} \Big| \text{KCl 1N} \Big| \frac{HgCl}{\text{на Hg}}$$

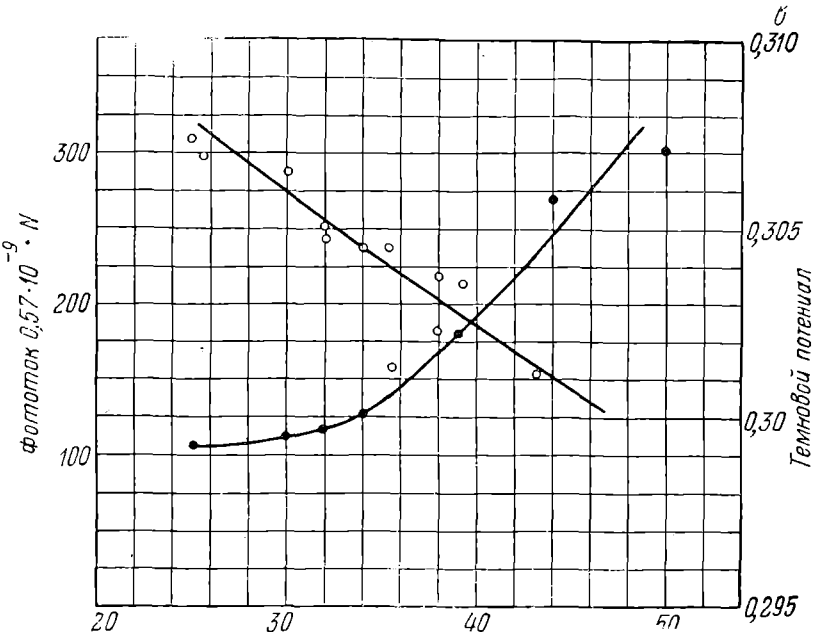


Рис. 12. Зависимость $П_т$ и $J_{ф+}$ от температуры

$$\frac{TiO_2}{на\ Pt} \Big| KCl\ 0{,}5N \Big| KCl\ нас. \Big| \frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$$

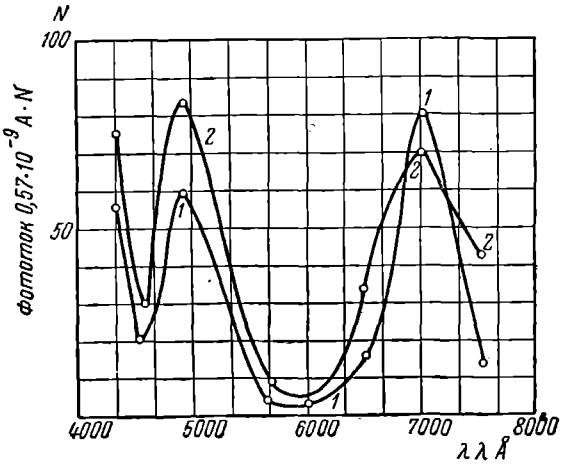


Рис. 13. Спектральное распределение чувствительности $J_{ф+}$

$$\frac{TiO_2}{на\ Pt} \Big| KCl\ 0{,}5N \Big| KCl\ нас. \Big| \frac{Hg_2Cl_2}{на\ Hg}$$

спектра. Видимый свет почти полностью задерживается черным увиолевым стеклом (табл. 6).

Влияние веществ органического типа

Ничтожное количество примесей органического типа в электролите вызывает резкое возрастание фототока положительного знака. Из при-

Таблица 6

Источник света	Фототок
Угольная дуга 580 *вт*	+ 400
Угольная дуга 580 *вт* и увиолевое стекло	+ 50

веденных в табл. 7 объектов особенно велико влияние параамидофенола при введении его в раствор в количестве 0,05%. Тогда $J_{ф-}$ уменьшается до нуля и постепенно возрастает $J_{ф+}$. Контрольные опыты с чистыми платиновыми электродами дают $J_ф = 0$.

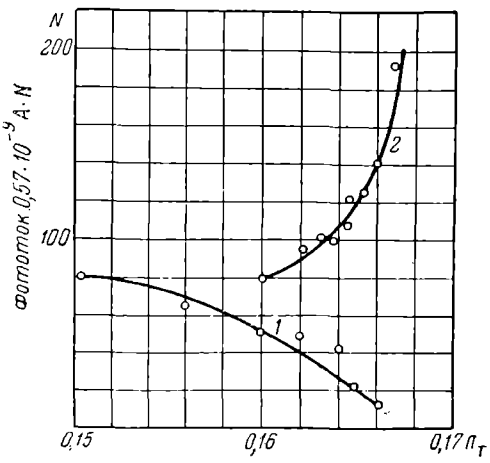


Рис. 14. Фототок в растворе параамидофенола

TiO_2 на Pt | KCl 0,06N + раствор параамидофенола | KCl нас. | Hg_2Cl_2 на Hg

1 — раствор не окрашен; *2* — раствор окрашен

Влияние параамидофенола проявляется в двух стадиях. В первой оно сказывается в резком изменении темнового потенциала в сторону отрицательных значений и параллельно идущем нарастании $J_{ф+}$. Раствор остается бесцветным. Во второй стадии раствор заметно буреет, темновой потенциал меняется в сторону положительных значений и фототок нарастает значительно интенсивнее, чем в первой стадии процесса (рис. 14). Следует отметить, что в первой стадии фототок уменьшается после достижения максимума, во второй — сохраняет свое значение во время освещения. Опыт показал, что фотоэффект положительного знака в присутствии растворенного в электролите кислорода значительно превышает фотоэффект в эвакуированном электролите (табл. 7). Влияние температуры проявляется в данном случае так же, как в чистом растворе KCl.

Таблица 7

Электролит	$П_т$, *в*	$J_ф$	$П_ф - П_т$, *мв*
1N KCl	— 0,0350 — 0,360	— 50 + 120 — 40 + 125	— —
Раствор параамидофенола (0,01%)	— 0,1276 — 0,1689 — 0,1939 — 0,1969	600 930 — —	— — 13,7 16,7

Продолжение

Электролит	$П_т$, *в*	$I_ф$	$П_ф - П_т$, *мв*
KCl 0,5N	0,1130	— 600	—
Раствор параамидофенола (0,01%)	0,0219	15—30	—
То же, через сутки	0,0300	320	—
0,25N KCl			
Раствор параамидофенола (0,05%). Раствор эвакуирован			15,0
То же, при атмосферном давлении		—	52,0
1N KCl			
Раствор глюкозы (0,01%)	0,0557 0,0539 0,0000	350 600 1000	— — —
Раствор глюкозы (0,1%)	0,0801 0,0550 0,0400	220 1000 1200	— —

Своеобразное влияние на фотоэффект двуокиси титана оказывает примесь муравьиной кислоты. В растворе муравьиной кислоты с концентрацией происходит нарастание $J_{ф+}$, который уменьшается во время освещения до нуля или переходит в резко выраженный $J_{ф-}$. Таким образом, влияние муравьиной кислоты проявляется в усилении фототоков обоих знаков. Соответствующие данные приведены в табл. 8, в которой показана также зависимость знака фототока от спектральной области, где производится облучение.

Таблица 8

Электролит	*Облучение*	$J_ф$	*Электролит*	*Облучение*	$П_ф - П_т$, *вт*
Водный раствор муравьиной кислоты (0,1%)	Кинолампа 825 *вт*	+300—0 +370—0 +450—0 +470—0 +400—600	Водный раствор муравьиной кислоты (0,1%)	Кинолампа 825 *вт*	+ 10,40
				Угольная дуга 700 *вт*	— 42,90
	Фильтр ЖС-6	+700		Без фильтра	
				Увиолевое стекло	— 3,20
				Фильтр ЖС-6	+ 2,20

III. Обсуждение результатов

На основании приведенных данных можно прийти к заключению, что фотогальванический эффект на двуокиси титана связан с процессами, которые происходят на границе электрона с электролитом в условиях его темнового режима.

Темновой потенциал TiO_2 в исследованных растворах следует рассматривать как потенциал электрода в растворе чужеродных солей. Согласно работам О. Есина и И. Орестова [8, 10], двойной электрический слой (принимается, что поверхность металла покрыта пленкой

окисла) возникает при этих условиях либо вследствие адсорбции дипольных молекул воды, либо благодаря преимущественной адсорбции одного рода неодноименных ионов или газов, растворенных в электролите.

Изменение темнового потенциала TiO_2 в сторону положительных значений в слабых растворах KCl и щелочных растворах связано с преимущественной адсорбцией дипольных молекул воды или ионов OH^- (TiO_2 сильно гидратирован) и образованием двойного электрического слоя, положительного со стороны электрода и отрицательного снаружи. Аналогичный двойной слой должен возникнуть в присутствии кислорода, который адсорбируется как отрицательно заряженный ион.

Фотоэффект отрицательного знака рассматривается в соответствии со схемой, предложенной В. Веселовским для ZnO, как результат фотопроводимости ZnO, т. е. перехода электронов с нормальных уровней решетки в зону проводимости и разрядке адсорбированных ионов при перемещении электронов на освободившиеся места в нормальной зоне.

Согласно приведенным данным (табл. 4), этот эффект не проявляется в фильтрованном свете, не содержащем $\lambda\lambda$ меньше 4300 Å. При отсутствии детальной характеристики фотоэффекта с двуокиси титана в этой спектральной области, имея в виду спектр поглощения (рис. 15), эффект отрицательного знака, повидимому, локализуется в области собственного поглощения TiO_2 и связан с энергетическими уровнями в нормальной зоне. Длинноволновая граница его соответствует $\lambda = 4300$ Å.

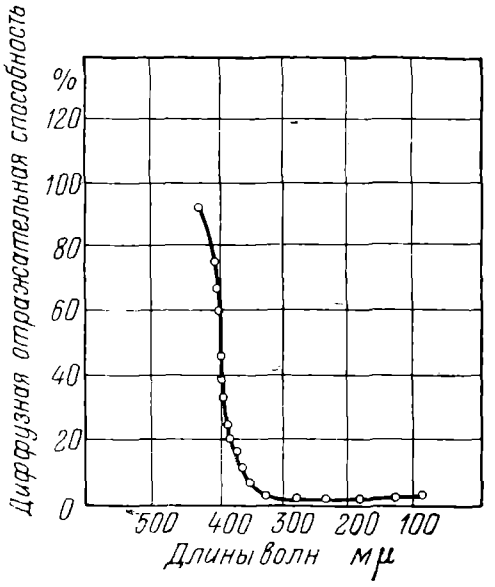


Рис. 15. Спектр поглощения двуокиси титана (по данным Гудива)

В KCl $J_{ф+}$ проявляется при поглощении света в поверхностном слое TiO_2, адсорбировавшем ионы. Тем же обстоятельством объясняется зависимость от температуры: $J_{ф+}$ уменьшается благодаря тепловой десорбции Cl^-; увеличение $J_{ф-}$ обусловлено дополнительной термической активацией электронов проводимости.

Исходя из общей схемы, можно полагать, что в растворах KCl TiO_2 адсорбирует ионы Cl^- и дипольные молекулы воды. Соответственно преимущественной адсорбции ионов Cl^- потенциал электрода меняется в сторону отрицательных значений. В слабых растворах KCl потенциал становится более положительным благодаря преимущественной адсорбции дипольных молекул воды и адсорбции ионов OH^- в щелочных растворах. Во всех случаях возможна адсорбция кислорода, растворенного в электролите.

Согласно современным представлениям, адсорбированный атом и кристаллическая решетка адсорбента рассматриваются как единая

квантово-механическая система. Адсорбционные центры представляют дефекты поверхности или местные нарушения периодической структуры решетки. Полагаем возможным использовать эти представления в рассматриваемой системе: TiO_2 (порошкообразный слой с заведомо нарушенной стехиометрией кристаллической решетки) — раствор KCl. Изменение $\Pi_т$ электрода в сторону отрицательных значений можно объяснить образованием своеобразного двойного слоя на его границе: электрон иона Cl^- затягивается в решетку TiO_2, занимая в ее энергетическом спектре положение локального уровня в запрещенной зоне. Внешняя обкладка двойного слоя состоит из ионов K^+

Фототок и фотопотенциал положительного знака объясняются фотоокислением аниона Cl^- за счет квантов поглощенного света и переходом освободившегося электрона к молекуле кислорода, растворенного в электролите с образованием O_2^- [22].

В рассматриваемом случае TiO_2 является фотосенсибилизатором при окислении ионов Cl^-, она может рассматриваться как передатчик электронов, выступающий последовательно в роли акцептора и донора электронов. Это объяснение подтверждается усилением эффекта с увеличением концентрации KCl и его уменьшением при длительном освещении электрода, так как ионы Cl^- при ограниченной концентрации в адсорбированном слое оказываются израсходованными при окислении. В темноте адсорбированный слой восстанавливается.

При нагревании электролита происходит десорбция ионов Cl^-, которая проявляется в изменении темнового потенциала в сторону положительных значений, и фотоэффект резко снижается. Возможно, уменьшение эффекта в некоторой степени объясняется выделением кислорода при нагревании электролита.

Однако фотоэффект не может рассматриваться как результат нагревания электрода при его облучении. Фототок немедленно сопутствует освещению и момент его регистрации определяется в основном инерцией измерительного прибора. За это время (несколько секунд) температура электрода не может измениться в достаточной степени. Таким образом, фотодесорбция проявляется независимо от тепловой десорбции.

Как указано выше, фотоэффект положительного знака возрастает в присутствии органических примесей. Наиболее интенсивно влияние параамидофенола. Асимметричная молекула параамидофенола, состоящая из полярной и неполярной групп, обладает поверхностной активностью. Она проявляется в ориентации молекулы при ее адсорбции на границе двух фаз (TiO_2 — раствор). Нейтральная молекула параамидофенола рассматривается как донор электрона, который связывается решеткой двуокиси титана при адсорбции молекулы. Образующиеся положительные ионы органической молекулы неустойчивы и, отщепляя протон H^+, переходят в окрашенные формы [12].

Объяснение фотопотенциала аналогично приведенному выше при фотоокислении иона Cl^- Под влиянием света электрон с локального уровня решетки TiO_2 освобождается и образует с кислородом ион O_2^-. Эвакуация электролита значительно снижает величину фотопотенциала. Устойчивые значения фотопотенциала наблюдаются только в присутствии кислорода.

Нагревание электролита вызывает тепловую десорбцию ионов Cl^-, или соответствующих полярных молекул, уменьшение растворимости

кислорода и одновременное изменение темнового потенциала в сторону положительных значений и параллельное этому изменению уменьшение $J_{ф+}$. Адсорбированный слой восстанавливается медленно, поэтому $J_{ф+}$ не сразу принимает первоначальное значение.

Проявление фототока в видимой спектральной области можно объяснить появлением в решетке TiO_2 (как и для большинства полупроводников) дополнительных примесных полос поглощения, вызванных в данном случае адсорбцией ионов Cl^- Примесные полосы поглощения отмечаются сравнительно меньшей интенсивностью. Соответственно с этим фотоэффект положительного знака относительно меньше отрицательного.

Таким образом, на основании спектральной характеристики обоих знаков можно прийти к заключению, что фото-токи обоих знаков обусловлены независимыми друг от друга электронными процессами в полупроводнике.

Выводы

1. Изменение темнового потенциала TiO_2 по величине и знаку связано с адсорбционными процессами, происходящими на его границе с электролитом.

2. Эффект положительного знака проявляется во всех областях спектра.

3. В растворах KCl фотоэффект положительного знака объясняется сенсибилизированным окислением адсорбированных ионов Cl в присутствии кислорода, растворенного в электролите.

Аналогичным образом объясняется фотоэффект в растворах некоторых органических веществ.

В обоих случаях предполагается, что электроны адсорбированных ионов и молекул занимают положение локальных уровней в решетке TiO_2.

4. Эффект отрицательного знака объясняется фотопроводимостью TiO_2 и разрядкой ионов, образующих двойной слой на границе полупроводника с электролитом.

Этот эффект проявляется в области спектра с $\lambda\lambda$ не большими 4300 Å.

5. Эффекты обоих знаков имеют независимое друг от друга происхождение. При проявлении фототоков обоих знаков в растворах KCl $J_{ф-}$ может быть полностью устранен в фильтрованном свете.

Работа была выполнена в Физическом институте Ленинградского университета им. А. А. Жданова в лаборатории оптики поверхностных явлений. Приношу благодарность руководителю лаборатории акад. А. Н. Теренину за ценные советы и помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. Фотогальванический процесс на Ag-электроде. Журнал физической химии, 1939, т. XV.

2. Веселовский В. Применение светоэлектрохимического метода к исследованию гетерогенной сенсибилизации. Журнал физической химии, 1947, т. XXI.

3. Веселовский В. К вопросу об элементарном фотогальваническом акте. Журнал технической физики, 1943, т. XX.

4. Веселовский В. Фотоэлектрохимический процесс и механизм выделения кислорода на Pt. Журнал физической химии, 1950, т. XXIV.

5. Веселовский В. Механизм фотоэлектрохимического процесса на Ag — Ag_2O. Журнал физической химии. 1948, т. XXII.

6. Волькенштейн Ф. Электропроводность полупроводников. Гостехиздат, 1947.
7. Волькенштейн Ф. О некоторых особенностях адсорбции, обусловленной тепловым беспорядком на поверхности кристалла. Журнал физической химии, 1949, т. XXII.
8. Есин О. и Беклемешева Т. О механизации возникновения потенциала в чужеионных растворах. Журнал общей химии, 1934, т. IV.
9. Лепень. Поверхностные соединения и поверхностные химические реакции. Успехи химии, 1940, т. IX.
10. Орестов И. О поведении электродов в растворах чужеродных ионов. Журнал физической химии, 1938, т. IX.
11. Теренин А. Фотохимия красителей. Изд. АН СССР, 1947.
12. Tamm I. Phys. Z. d. Socv. Un. 1932, № VI.
13. Andubert R. Comptes Rendus. 1933, № 177.
14. Andubert R. Comptes Rendus. 1924, № 179.
15. Andubert R. Comptes Rendus. 1931, № 193.
16. Crube und Baumeister. Zeitschr. f. Elektroch. 1924, № 30.
17. Earle D. Phys. Chem. 1939, № 184.
18. Rao G. Zeitschr. Phys. Chem. 1939, № 184.
19. Athanasin G. Comptes Rendus. 1925, № 180.
20. Garrisson A. J. Phys. Chem. 1923, № 27.
21. Scheopard S. J. Phys. Chem. 1923, № 27.
22. Hober. Naturwissen. 1931, № 19.

Поступило
28 II 1952 г.