

L'effet photovoltaïque des halogénures d'argent

Par Shinichi KIKUCHI, Hiroshi NOZAKI, Yushi HAMANO et Seiya SAKAINO

(Reçu le 10 juillet 1959)

Quand une électrode métallique est exposée à la lumière dans un liquide ou dans une solution convenable, il se produit un changement du potentiel d'électrode, qui s'appelle l'effet photovoltaïque. Ce phénomène qui s'appelle aussi l'effet Becquerel, d'après le nom de celui qui le mit en évidence, a été étudié par beaucoup de chercheurs¹⁾. Les raisons de cet effet peuvent être divisées en quatre catégories : a) l'électrode métallique exposée à la lumière donne le potentiel photovoltaïque sans aucun changement macroscopique ; b) la réaction photochimique des matières colorantes ou d'autres substances sensibles à la lumière, couvrant l'électrode, donne le potentiel ; c) le liquide ou la solution est la cause du potentiel photovoltaïque ; d) le semiconducteur solide couvrant la surface du métal donne le potentiel. Le travail de Becquerel doit être classé dans la 2e catégorie, car il traite la production du potentiel par l'électrode d'halogénure d'argent mise dans la solution d'électrolyte. La présente étude doit être classée dans la 3e catégorie, car elle traite l'effet photovoltaïque dans la solution colloïdale d'halogénure d'argent. Sheppard et Vanselow²⁾ ont étudié en 1938 l'effet photovoltaïque de l'électrode d'halogénure d'argent dans la solution d'électrolytes et développé la théorie de la sensibilisation photographique à partir des résultats de cette étude. Mais le potentiel était de l'ordre de quelques millivolts à quelques dizaines de millivolts. D'ailleurs il était instable et non reproductible surtout quand il y a en suspension des grains d'halogénure d'argent. Nous avons donc adopté l'électrode de platine au lieu de l'électrode d'halogénures d'argent et l'avons mise dans la solution colloïdale d'halogénure d'argent. Dans ce cas le potentiel photovoltaïque était très grand et reproductible et nous a permis d'étudier d'une manière

détallée la vitesse de la réaction photochimique des halogénures d'argent et l'application de cet effet dans les autres domaines.

Expériences

L'appareil que nous avons utilisé dans le présent travail est montré sur la figure 1; les halogénures d'argent sont mis dans une cuve à électrolyse (1), ainsi que la solution colloïdale, et mélangés avec un agitateur magnétique (2). Au-dessus d'une certaine vitesse d'agitation, les halogénures peuvent être considérés comme une suspension homogène. Le bromure et l'iodure d'argent sont préparés en mettant du nitrate d'argent 1 N dans un excès de solution d'halogénures de potassium 1 N. Les précipités sont lavés à l'eau, desséchés et broyés en poudre fine dans le mortier. Une quantité pesée de poudre est mise dans la solution d'électrolyte (la solution d'halogénures alcalins). Quant au chlorure d'argent, une certaine quantité de solution de nitrate d'argent est ajoutée à un petit excès de chlorure de potassium. Le précipité est légèrement chauffé, puis filtré et lavé. Il est entraîné par une solution de KCl 0.1 N dans la cuve à électrolyse à travers un petit trou percé au fond du filtre sur entonnoir. Nous avons essayé de maintenir la même répartition de grains d'halogénures d'argent, en contrôlant les conditions de traitement dans chaque lot d'expériences. Une lampe à mercure (3) est employée comme source. Quelque temps après l'allumage de la lampe, en maintenant la stabilité de luminosité, l'on ouvre l'obturateur (4) et la lumière traverse une distance constante dans l'espace, la paroi du thermostat en résine acrylique (3 mm. d'épaisseur) et ensuite une couche d'eau de 2 cm. avant d'arriver dans la cuve à électrolyse. Dans ce

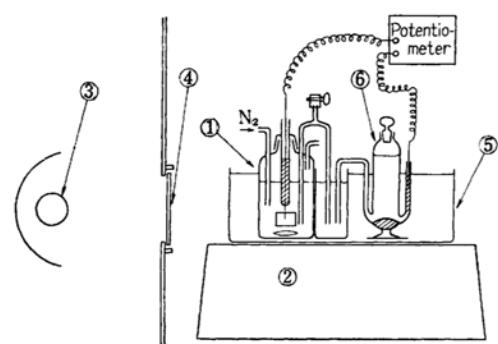


Fig. 1. Le système d'expériences.

1) A. W. Copeland, O. D. Black et A. B. Garrett, *Chem. Revs.*, **31**, 177 (1942).

2) W. Vanselow et S. E. Sheppard, *J. Phys. Chem.*, **33**, 331 (1929); S. E. Sheppard, W. Vanselow et V. C. Hall, *ibid.*, **33**, 1403 (1929); S. E. Sheppard, W. Vanselow et G. P. Happ, *ibid.*, **44**, 4411 (1940).

rapport, la distance entre le centre de la cuve à électrolyse et celui de la source était maintenue à 20 cm., sauf autre indication, afin qu'une lumière constante entre la cuve. La luminosité de la lampe à mercure a été vérifiée de temps à autre avec un posemètre à sélénium. La cuve à électrolyse est un cylindre de verre de 50 mm. de diamètre. La paroi de verre ne laisse pas passer les rayons plus courts qu'environ 3500 Å. Le potentiel de l'électrode de platine a été mesuré d'une manière potentiométrique en se référant à une électrode au calomel saturé (6). La température du thermostat était de 25°C. Nous avons fait passer de l'azote dans la cuve à électrolyse préalablement à la mesure, afin de chasser l'oxygène dissous dans la solution. Le potentiel de l'électrode de platine peut varier sensiblement, même avant l'exposition à la lumière. Le traitement préalable est donc très important pour obtenir une valeur reproductible. Dans ce travail, l'électrode de platine est trempée dans une solution de soude caustique et de chlorure stanneux pendant 5 min. et mise dans l'acide nitrique concentré. Elle est complètement lavée à l'eau avant l'usage. Quand le potentiel du platine prend sa valeur stable, l'obturateur est ouvert et le potentiel est mesuré de temps à autre jusqu'à ce que le potentiel atteint une valeur constante.

Résultats des expériences et observations

1. Allure du potentiel photovoltaïque.—Au cours de l'exposition, le potentiel de l'électrode de platine mise dans la solution colloïdale d'halogénures d'argent varie le côté positif du potentiel comme l'indique la figure 2 assez rapidement dans les premières minutes, puis lentement, et il tend vers une valeur de saturation. Même si le potentiel avant l'exposition est différent, il tend vers une valeur déterminée après un certain temps d'exposition.

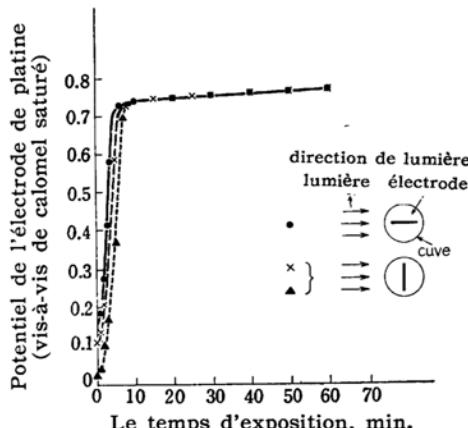


Fig. 2. L'effet photovoltaïque de AgBr 0,1 mol./l. en suspension dans la solution de KBr 0,1 N.

Nous appelons désormais le potentiel du platine mis dans la solution des halogénures d'argent le photopotentiel. Après le moment où le potentiel atteint, la valeur de saturation il ne baisse presque pas, même si l'on cesse d'illuminer la cuve. Il n'y a qu'une diminution de quelques millivolts au bout de 20 heures de repos. Le potentiel reste constant même si l'on arrête l'agitation et si l'halogénure d'argent se dépose au fond de la cuve. La variation de l'aire de l'électrode perpendiculaire à la direction de la lumière n'affecte pas le potentiel de saturation. Le potentiel de l'électrode de platine ne change pas par l'exposition à la lumière s'il n'y a pas d'halogénure d'argent dans la solution d'électrolyte. Ce résultat permet de penser que le photopotentiel ne dépend pas de l'exposition de l'électrode et que la réaction photolytique dans la solution est la raison du changement de potentiel.

2. Les différents halogénures et le photopotentiel.—Si l'on suppose que le photopotentiel dépend du potentiel d'oxydation des halogénés, l'ordre des potentiels doit être $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ et le fluorure d'argent, insensible à la lumière visible, ne doit pas donner le changement du potentiel. Les potentiels normaux des halogénés vis-à-vis de l'électrode à hydrogène normale sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

| | ε_h |
|--|-----------------|
| $1/2 \text{F}_2(\text{g}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{F}^-$ | 2,85 volt |
| $1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ | 1,359 |
| $1/2 \text{Br}_2(\text{a}=\text{I}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^-$ | 1,085 |
| $1/2 \text{I}_2(\text{s}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{I}^-$ | 0,536 |

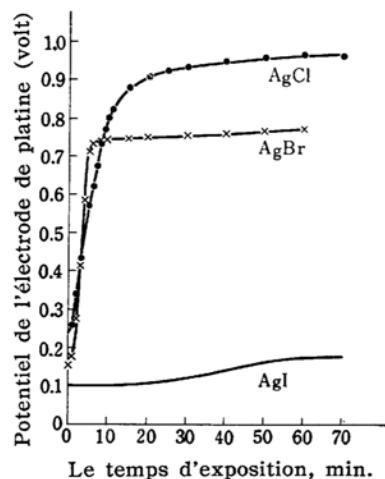


Fig. 3. L'effet photovoltaïque de AgX 0,1 mol./l. en suspension de la solution de KX 0,1 N.

Dans une première série d'expériences, les solutions d'halogénures de potassium 0,1 N contenant 0,05 mol./l. des halogénures d'argent ont donné les photopotentiels comme la figure 3. Le système du fluorure d'argent n'a pas donné d'effet photovoltaïque.

3. La relation entre la concentration des halogénures dans la solution et l'effet photovoltaïque.—Si le photopotentiel indique le potentiel d'oxydation d'halogène selon l'équation $1/2 X_2 + e \rightarrow X^-$, le potentiel E doit dépendre des concentrations de l'halogène et de l'ion halogène.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [X_2]^{1/2} / [X^-] \\ = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln [X_2] - \frac{RT}{F} \ln [X^-] \quad (1)$$

Si l'on suppose que la concentration des halogénures d'argent en suspension est constante et que la concentration de l'halogène libéré est constante, la formule 1 devient la formule 2.

$$E = E_0' - 0,059 \log [X^-] \quad (2)$$

Dans 2e série d'expériences où les auteurs font varier la concentration d'ion, les résultats ont été ceux de la figure 4. La relation entre le photopotentiel mesuré après 60 min. d'exposition et la concentration de l'ion d'halogène est semblable à l'équation 2. Cependant cette relation n'est plus valable au-dessus d'une concentration de 0,3 N. Dans le cas du bromure, la couleur de la solution après l'exposition est sensiblement brune et la couleur du bromure d'argent est aussi grise. Cela montre qu'il y a une certaine quantité de brome dans la solution. Les auteurs supposent que le photopotentiel plus faible

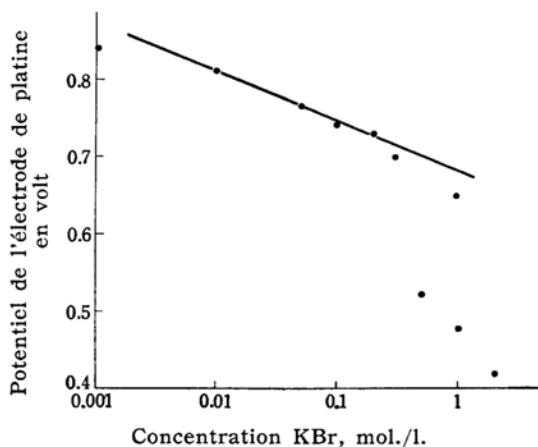
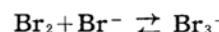


Fig. 4. Photopotentiel de AgBr en suspension 60 min. après l'exposition dans la solution KBr (AgBr 0,05 mol./l.).

dans la solution concentrée de bromure provient de la réduction de la concentration en brome par formation d'ion complexe.



4. La relation entre la concentration des halogénures d'argent et le photopotentiel.—Dans la série suivante, les auteurs ont mesuré le photopotentiel en faisant varier la concentration d'halogénure d'argent, en tenant constante la concentration de l'ion brome. Plus la concentration en bromure d'argent est petite, plus la vitesse de formation du brome est petite et la vitesse d'augmentation du potentiel est également petite (Fig. 5). De la formule 1 on peut tirer la formule 3 en prenant Br^- const.

$$E = E_0'' + 0,0296 \log [Br_2] \quad (3)$$

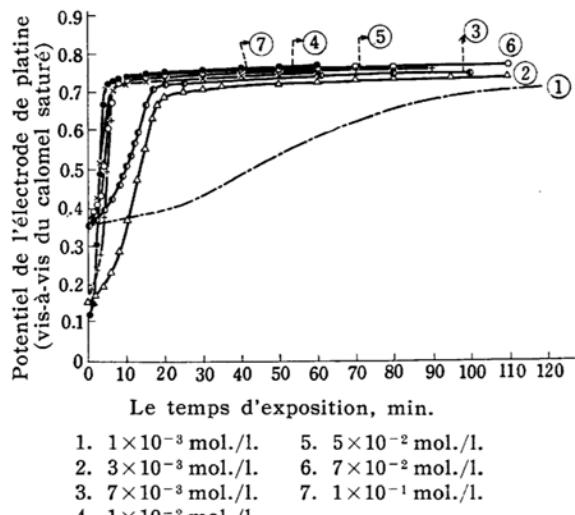


Fig. 5. La concentration de AgBr et le photopotentiel (concentration 0,1 N).

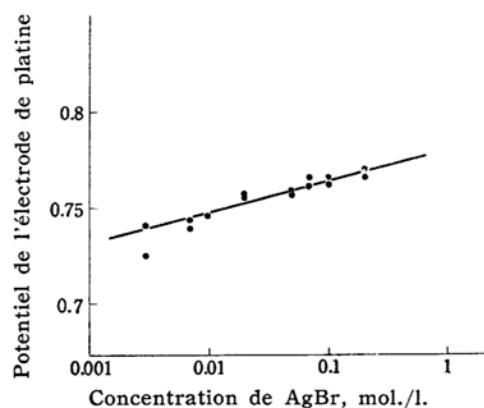


Fig. 6. La concentration de AgBr et le photopotentiel 60 min. après l'exposition (dans KBr 0,1 N).

Comme il y a une réaction de recombinaison d'argent et de brome un effet de filtre de lumière actinique par l'argent déposé, la concentration de brome libéré ne doit pas être proportionnelle à la concentration de bromure d'argent. Mais quand ces effets sont petits, on peut supposer que ces deux concentrations sont proportionnelles et la formule 4 devient,

$$E = E_0''' + 0,0296 \log (AgBr) \quad (4)$$

En fait la figure 6 montre que le photopotentiel est à peu près une fonction linéaire du logarithme de la concentration de bromure d'argent (Fig. 6).

5. L'effet de l'intensité de la lumière et de la grandeur des grains d'halogénure d'argent sur le potentiel. — Quand l'intensité de la

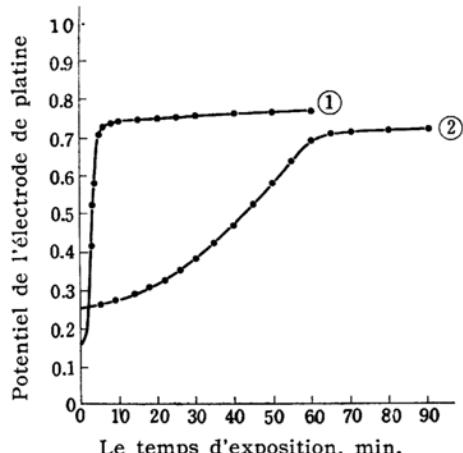


Fig. 7. L'intensité de lumière et l'effet photovoltaïque (0,1 mol./l. AgBr dans 0,1 N KBr).

1) Distance de la source 20 cm.
2) " 100 cm.

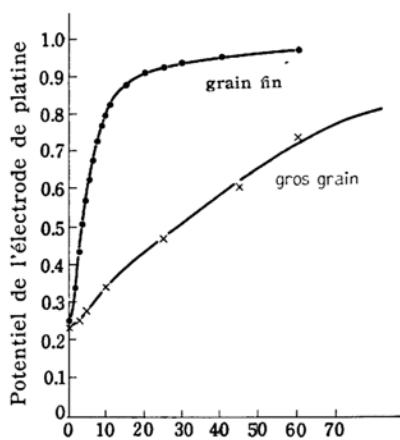


Fig. 8. Grandeur des grains et le photopotentiel (0,1 mol./l. AgCl dans 0,1 N KCl).

lumière qui entre dans le système colloïdal d'halogénure d'argent faiblit, la vitesse d'augmentation du photopotentiel devient moindre et le potentiel final est aussi plus faible (Fig. 7). Il y a un effet identique. Quand la grandeur des grains d'halogénures d'argent augmente, la vitesse d'augmentation du photopotentiel diminue. La figure 8 montre l'allure du photopotentiel pour deux grandeurs de grains de chlorure d'argent, celles de diamètre moyen de moins de 0,1 mm. et de 0,7 mm. On peut en expliquer la raison en disant que la diffusion de chlore libéré dans le gros grain exige plus de temps que dans le petit grain.

6. Le potentiel après l'arrêt de l'exposition.

—Quand on arrête l'exposition après un certain temps, l'allure du photopotentiel est celle de la figure 9. Quand le potentiel se trouve sur la courbe montante, l'augmentation du potentiel continue même après l'arrêt de l'exposition, puis il commence à redescendre. L'explication est que l'halogène libéré ne se recombine pas tout de suite après l'arrêt de l'exposition et continue à venir dans la solution à cause de la différence de concentration d'halogène entre le cristal et la solution. La redescente peut s'expliquer par la recombinaison du brome avec l'argent. Mais cette explication n'est pas suffisante. Parce qu'une fois que le potentiel se trouve dans la partie de courbe près de la valeur saturée, il ne descend presque pas même après l'arrêt de l'exposition dans le cas du bromure et de l'iодure d'argent. Mais le potentiel de chlorure

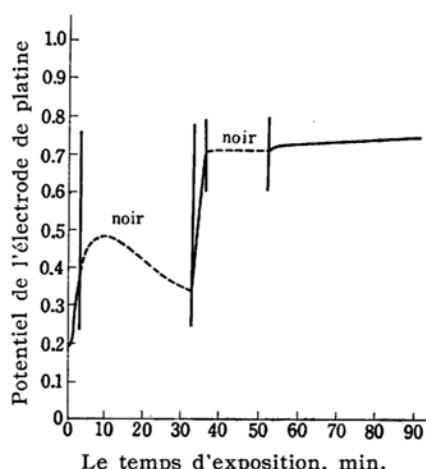


Fig. 9. L'effet photovoltaïque en cas d'interruption de lumière (0,1 mol./l. AgBr dans 0,1 N KBr).
— exposition, ----- dans le noir

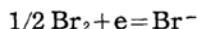
d'argent montre une descente du potentiel. On peut expliquer le phénomène dans le bromure et dans l'iодure d'argent en disant que la quantité d'halogène qui se recombine est minime par rapport à l'halogène libéré dans la solution.

7. La comparaison du photopotentiel et du potentiel d'électrode d'halogène.—Les auteurs ont calculé la concentration du brome libéré après 1 heure d'exposition du système colloidal 0,1N KBr-AgBr comme dans le tableau II.

TABLEAU II

| Concentration de AgBr mol./l. | Photopotentiel 60' min. après l'exposition vis-à-vis de calomel saturé | Concentration de brome libéré mol./l. |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| 0,2 | 0,766 | $2,02 \times 10^{-5}$ |
| 0,1 | 0,764 | 1,77 // |
| 0,07 | 0,761 | 1,37 // |
| 0,05 | 0,756 | 0,926 // |
| 0,02 | 0,756 | 0,926 // |
| 0,01 | 0,746 | 0,424 // |
| 0,007 | 0,739 | 0,246 // |
| 0,003 | 0,725 | 0,0824 // |

On voit que la quantité de brome libéré est minime par rapport à la suspension de AgBr. Pour vérifier si l'électrode de platine indique le potentiel d'oxydoréduction par la réaction,



dans une solution diluée comme dans le tableau II, nous avons mesuré le potentiel en dissolvant une quantité connue du brome dans des solutions de KBr 0,1N, 1N et 3N. Les résultats se voient sur la figure 10. Dans la solution à 0,1N de KBr, le potentiel suit la formule 3 au-dessus de 0,72 volt (vis-à-vis du calomel saturé) et au-dessus de la concentration $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ mol./l. de brome. Au-dessus de 0,72~0,73 volt, le potentiel dévie grandement de la formule 3. Au-dessous de cette concentration de brome, le potentiel est instable à cause du potentiel naturel par suite de l'adsorption d'ions étrangers et pour d'autres raisons. Aux plus fortes concentrations de KBr, comme 1N ou 3N, le potentiel devient moindre que le potentiel calculé par la formule 3.

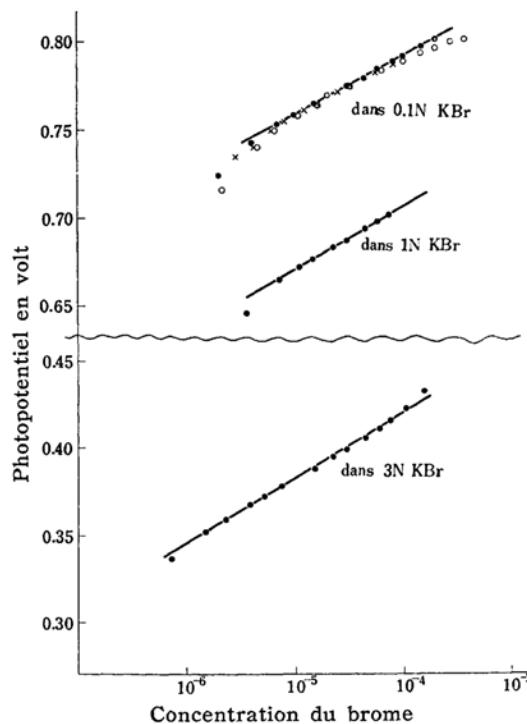
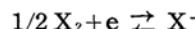


Fig. 10. La concentration du brome et le photopotentiel.

Conclusion

1. L'exposition à la lumière d'une suspension d'halogénures d'argent dans une solution d'électrolyte donne un grand effet photovoltaïque.
2. Nous avons trouvé par certaines expériences que ce potentiel provient de l'halogène libéré du cristal vers la solution.
3. L'électrode de platine mise dans la solution colloïdale d'halogénure d'argent indique au commencement le potentiel naturel donné par l'état initial de l'électrode. Par l'exposition de AgX à la lumière, l'halogène est libéré vers la solution et il donne le potentiel défini par :



*Institut des Sciences Industrielles
L'Université de Tokyo
Yayoi-cho, Chiba*