

О. М. КОМАР, А. А. КОВАЛЕВСКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь,
e-mail: olga_komar@tut.by, a_Kovalevsky@mail.ru*

Рассмотрен основной принцип разложения воды, а также механизм ее разложения с использованием катализатора на основе твердого раствора метастабильного полупроводника – дисилицида титана (TiSi_2). Исследованы закономерности и изучены особенности разложения воды во время активной радиации солнечного излучения, в том числе и с использованием концентраторов. Установлены зависимости скорости разложения воды от pH, размера частиц фотокатализатора, температуры процесса и длины волны видимого света.

Ключевые слова: катализатор, фотокатализатор, наноразмерные порошки дисилицида титана, водород, ширина запрещенной зоны, разложение воды.

О. М. КОМАР, А. А. КОВАЛЕВСКИЙ

USING PHOTOCATALYST FROM NANOSTRUCTURED TITANIUM DISILICIDE TO PRODUCE HYDROGEN*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus,
e-mail: olga_komar@tut.by, a_Kovalevsky@mail.ru*

The basic principle of water decomposition and the mechanism of its decomposition with using catalyst based on a metastable solid solution semiconductor - titanium disilicide (TiSi_2) are considered. Regularities and characteristics of water decomposition during active solar radiation, including with using concentrators are studied. Depending on the rate of decomposition of water of pH, the particle size of the photocatalyst, the process temperature and the wavelength of visible light are established.

Keywords: catalyst, photocatalyst, nanosized powders of titanium disilicide, hydrogen, bandgap, decomposition of water.

Введение. В настоящее время в общественном сознании крепнет убежденность в том, что энергетика будущего должна базироваться на крупномасштабном использовании солнечной энергии. Возможность преобразования солнечной энергии в химическую с помощью полупроводниковых фотокатализаторов является базой для крупномасштабной солнечной, в том числе и водородной, энергетика будущего. Поэтому солнечно-водородная энергетика – одна из самых динамично развивающихся. Фотохимический метод преобразования солнечной энергии признан одним из наиболее перспективных среди методов, используемых в нетрадиционной технологии получения водорода.

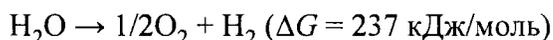
Началом исследований разложения воды солнечной энергией стали работы [1, 2], где в качестве фоточувствительного материала используется полупроводниковый диоксид титана (TiO_2). Однако его работоспособность как фотокатализатора ограничивается УФ-областью солнечного спектра. Так как УФ-область (200–380 нм) составляет лишь 5 %, а видимая область спектра (380–760 нм) ~ 43 % и ИК-область (760–2500 нм) ~ 52 %, то его использование нецелесообразно. Исходя из этого, в последние годы внимание исследователей сосредоточилось на разработке фоточувствительных материалов, активных не только в УФ-области, но и в видимой части спектра.

Одним из таких материалов является дисилицид титана (TiSi_2), при исследовании фотокаталитических свойств которого [3, 4] было установлено, что его применение может существенно расширить область спектральной чувствительности и, следовательно, эффективность фотокатализатора, однако только при использовании наноструктурированного материала (≤ 70 нм). Переход с TiO_2 на TiSi_2 позволит увеличить КПД в 4 раза.

Основной принцип разложения воды. Работоспособность фотокатализатора принято оценивать по его суммарной эффективности, рассчитываемой как отношение скорости выделения водорода $[\text{H}_2]$ к потоку фотона $[I]$, падающего на реакционную систему $2[\text{H}_2]/[I] \cdot 100$.

Важным на данном этапе является создание полупроводниковых систем, имеющих запрещенную энергетическую зону, которая способна адекватно реагировать на адсорбированный

видимый свет, а проводящая и валентная зоны должны иметь потенциальную возможность восстанавливать и окислять молекулы воды. Основным принцип разложения воды при действии кванта солнечной радиации на фоточувствительный материал по реакции



включает переход возбужденных электронов в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Формируемые электроны и дырки способны соответственно восстанавливать и окислять воду. Для этого требуется, чтобы нижняя часть зоны проводимости располагалась при более отрицательном потенциале, чем потенциал восстановления атомов водорода в молекулу водорода, в то время как верхняя часть валентной зоны должна быть более положительной, чем потенциал окисления воды до кислорода. Этим требованиям, как отмечено в [3], отвечает твердый раствор TiSi_2 с полупроводниковыми свойствами.

Считается, что фоторазложение воды на полупроводнике под действием кванта энергии является трехстадийным процессом. Полупроводниковый материал адсорбирует фотон солнечного света с энергией, большей или равной энергии запрещенной зоны, генерируя образование в объеме пары электрон-дырка. Фотовозбужденные пары разделяются и мигрируют к поверхности. Адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы воды восстанавливаются и окисляются соответственно электронами и дырками с выделением водорода и кислорода. Первые две стадии зависят от структурных и электронных свойств полупроводника, при реализации третьей – присутствие сокатализатора на поверхности полупроводника способствует эффективности фоторазложения воды.

Наноструктурированный TiSi_2 с полупроводниковыми свойствами способен разлагать воду под действием видимого света, поскольку он отвечает, по крайней мере, трем основным требованиям:

- ширина запрещенной зоны 2,7–3,2 эВ, соответствующие величины потенциалов энергетических зон, способных разложить молекулы воды и фотохимическую стабильность;
- наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 с полупроводниковыми свойствами имеет ширину запрещенной зоны 2,7–3,2 эВ, позволяющей адсорбировать видимый спектр света и генерировать образование пары электрон-дырка, а его валентная зона и зона проводимости потенциально подходят для окисления и восстановления воды [5, 6];
- в наноструктурированном TiSi_2 дно проводящей зоны расположено при потенциале несколько более отрицательном (–0,41 В), чем 0 В (в сравнении с нормальным водородным электродом) при pH = 0, а верхний уровень валентной зоны, состоящий из O 2p-атомных орбиталей, является менее положительным (+0,82 В), чем 3,2 В [5, 6].

Такое положение запрещенной зоны полупроводникового TiSi_2 является достаточно подходящим для адсорбции видимого света в условиях АМ 1,5.

Механизм разложения воды. Суть процесса разложения воды на TiSi_2 сводится к тому, что на первом этапе при контакте с водой под воздействием солнечного или эквивалентного освещения от галогеновых ламп образуются комплексы кислорода, которые на второй стадии работают как катализатор восстановления иона водорода в водном растворе в молекулярный водород. В этом случае полупроводниковый материал катализирует разложение воды при облучении системы видимым светом. При этом донор электронов окисляет OH^- -ионы в кислород, а акцептор электронов восстанавливает ионы H^+ в молекулярный водород. Количество адсорбированной воды при комнатной температуре (293 К) и наличие OH^- -групп не зависит от количества дефектных мест на поверхности TiSi_2 , который можно представить как $\text{Ti}^{+4}\text{Si}^{-4}$ -ион. На основании полученных результатов сделано предположение, что адсорбированные молекулы воды реагируют с кислородным атомом на поверхности кластеров $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, образуя от двух до четырех OH^- -групп. Переход электрона из SiO_2 в TiO_2 способствует эффективности фотокаталитического процесса.

Схема фоторазложения воды с pH = 7 на TiSi_2 включает, по крайней мере, две основные стадии – стадия до 60 °С и стадия при $T > 60$ °С (рис. 1).

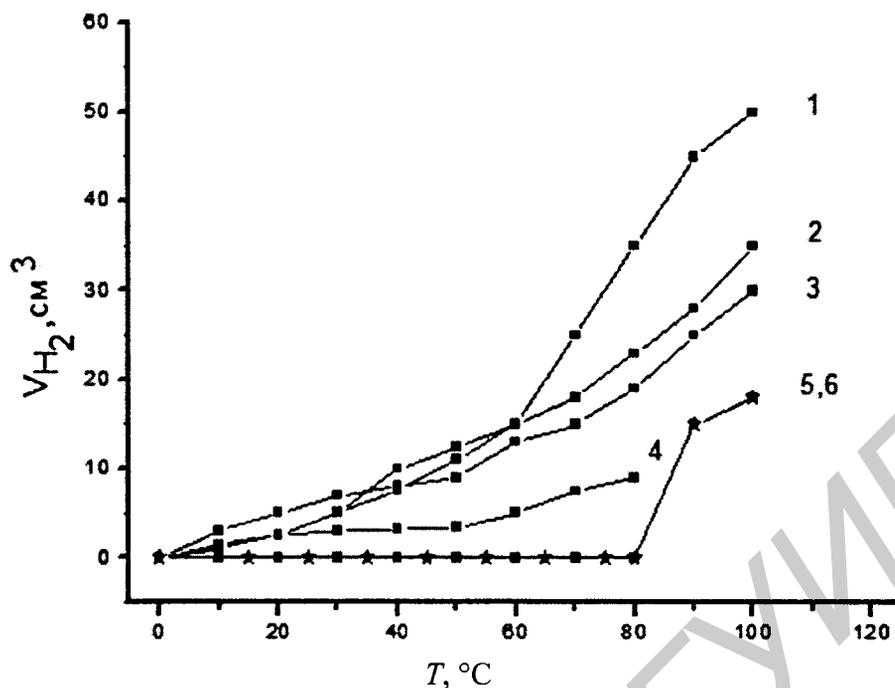
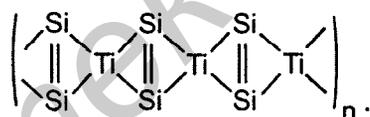


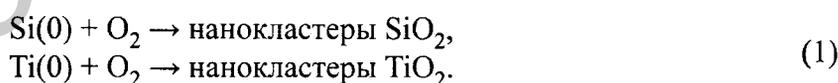
Рис. 1. Разложение воды на дисилициде титана в атмосфере аргона в зависимости от температуры (время разложения 72 ч, количество наноструктурированного порошка дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами 1 г на 75 см³ воды, pH = 7 (кривые 1, 2, 5, 6); pH = 9 (кривая 3); pH = 5 (кривая 4))

Как увеличение pH до 9, так и уменьшение его до pH = 5 подавляет процесс разложения воды, что обусловлено отравлением катализатора (см. рис. 1).

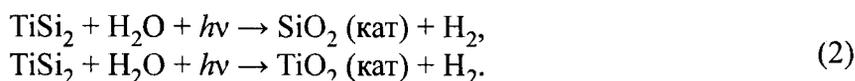
Представим структурно твердый раствор дисилицида титана как



Начальное формирование естественных оксидов кремния и титана как нанокластеров SiO₂, TiO₂ происходит за счет взаимодействия кислорода с незаполненными связями у кремния и титана по реакции:



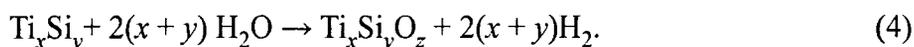
На первой стадии происходит предварительное образование водорода и нарастание каталитических областей нанокластеров из диоксидов кремния и титана, образующихся при погружении TiSi₂ в воду:



Дальнейшее образование водорода происходит в результате окисления воды до кислорода и ионов водорода на катализаторе TiSi₂ с нанокластерами SiO₂ и восстановления ионов водорода до молекулярного водорода на катализаторе TiSi₂ с нанокластерами TiO₂ соответственно:



Суммируя эти процессы, механизм разложения можно представить как



Именно этот этап ответственен за формирование каталитически активных областей. Его скорость в значительной степени зависит от качества исходного TiSi_2 (рис. 2), температуры и pH воды (см. рис. 1).

На втором этапе при фотосинтезе образуется кислород и водород:



вместе с экзотермическим выделением молекулярного водорода:



Таким образом, на первом этапе при температуре до 60°C происходит подкисление титана и кремния водой с нарастанием каталитических областей в результате образования нанокластеров вновь образующегося катализатора TiO_2SiO_2 (TiSiO_4) и незначительное выделение водорода (см. рис. 1) в соответствии с реакцией (2).

Выделение водорода (см. рис. 1) начинается в момент $t = 0$ с концентрацией $(\text{H}_2) = 0$ и имеет нелинейный рост зависимости в области температур воды $0\text{--}20^\circ\text{C}$. При $T = 60^\circ\text{C}$ в атмосфере инертного газа (аргон, азот) стадия с медленным выделением водорода отчетливо переходит в стадию с эффективным выделением. Это свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух процессов, которые ответственны за образование водорода. Считаем, что зависимости выделения водорода от температуры являются следствием одновременно протекающих реакций (1)–(3).

Анализируя закономерности образования водорода в зависимости от температуры воды, становится очевидно, что первая стадия до $T = 60^\circ\text{C}$ – это медленная стадия. Именно на ее протяжении первоначально получают активные области для расщепления воды. Затем происходит резкий подъем образующегося потока водорода в результате усиления реакций (2), (3). Первоначально формируется промежуточный объем получаемого водорода, который остается в течение эксперимента неизменным в пределах ошибки эксперимента, а больше 96 % чистой воды расщепляется при $T > 60^\circ\text{C}$ при солнечном освещении. На рис. 1 представлена закономерность изменения объема выделяемого количества водорода от температуры с учетом состава твердого раствора TiSi_2 и pH воды.

На рис. 1 (кривые 5, 6) также показано выделение кислорода. В системе вода–водорастворимый кислород последний покидает каталитические области после расщепления воды по реакции (3) и хранится затем на свету на оксидных слоях катализатора, образующихся по реакции (2). Освобождается кислород из кластеров при $T \approx 100^\circ\text{C}$ в темноте или на свету, но в магнитном поле.

Закономерности и особенности разложения воды на TiSi_2 . При pH = 7 квантовый выход в обычных условиях в 14 ч достигает $1,5 \text{ см}^3/\text{ч}$ (рис. 3, а – в), при этом наноструктурированный наноразмерный TiSi_2 поглощает свет в широком диапазоне $\lambda = 420\text{--}760 \text{ нм}$ [6, 7]. Эффективность

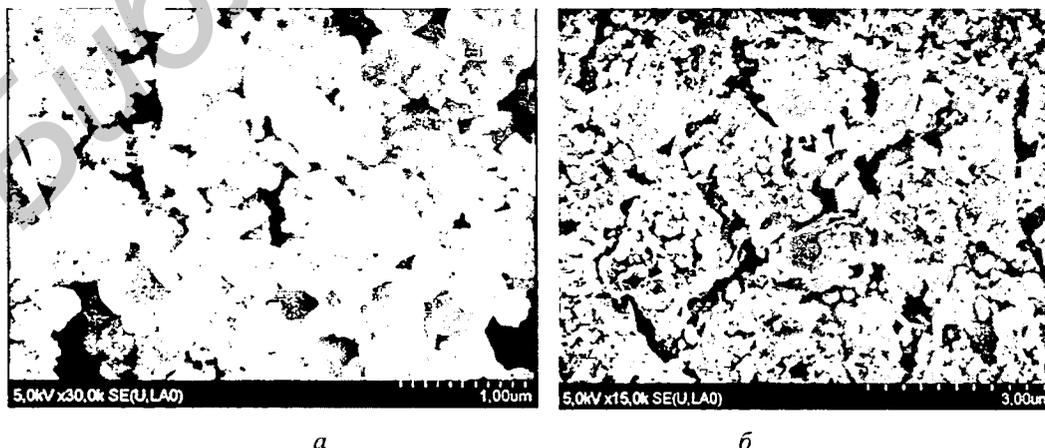


Рис. 2. Нанокластеры TiO_2SiO_2 (TiSiO_4) на поверхности TiSi_2 :
а – без серы; б – с содержанием серы в количестве 0,005 масс. частей по отношению к массе титана с кремнием

разложения воды с использованием наноструктурированного TiSi_2 обусловлена тем, что системы с наноразмерными частицами обладают более высоким коэффициентом поглощения света.

Наработка фотокатализаторов на основе TiSi_2 в солнечный день составляет $0,9\text{--}5,0 \text{ см}^3/\text{ч}$ (рис. 3, *a–d*), что в 3–4 раза больше наработки TiO_2 катализаторов. При этом наибольшая эффективность разложения воды наблюдается во временном интервале суток 12–16 ч.

При прочих равных условиях солнечной радиации эффективность разложения воды зависит от таких технологических параметров, как размер частиц фотокатализатора (рис. 3, *з*), темпера-

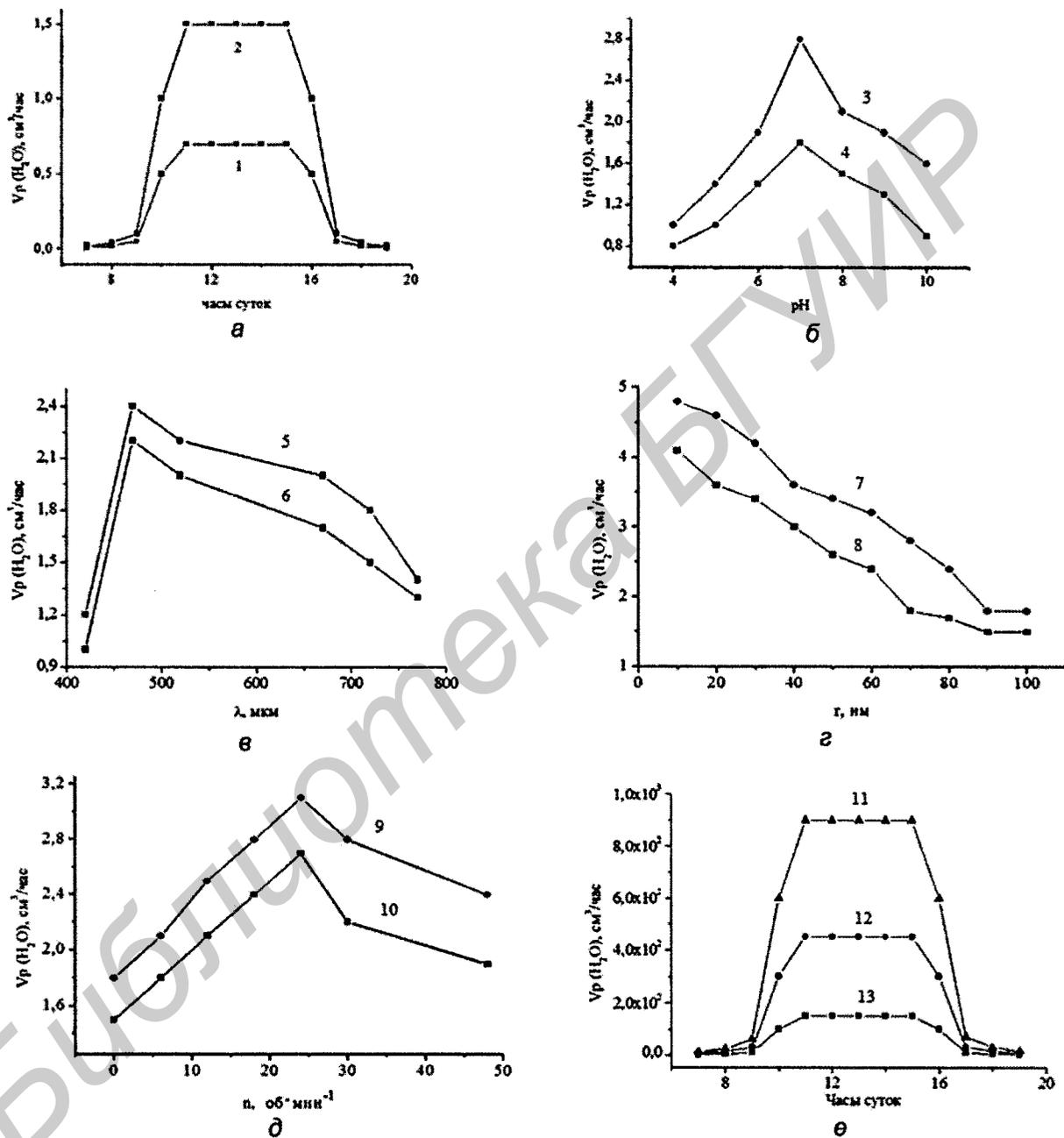


Рис. 3. Изменение эффективности реакции разложения воды на дисилициде титана в зависимости от технологических факторов: *a* – время суток; *б* – pH воды; *в* – длина волны солнечной радиации; *з* – размер частиц порошка; *д* – скорость вращения магнитного стержня (отношение массы порошка к массе воды 1:75); *е* – время суток с использованием концентратора на основе линзы Френеля с разным фокусным расстоянием (кривая 1 – отношение массы дисилицида титана к массе воды 1:150; кривая 2 – 1:75; кривые 4, 8, 10 – температура воды $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; кривые 3, 7, 9 – температура воды $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$; гранулометрический состав: кривая 5 – 10–30 нм; кривая 6 – 30–70 нм; кривая 11 – $F = 600 \text{ мм}$, кривая 12 – $F = 300 \text{ мм}$, кривая 13 – $F = 150 \text{ мм}$

тура воды и pH (рис. 3, б, з), массовое соотношение воды и катализатора (рис. 3, з), длина волны солнечного излучения (рис. 3, в), скорость перемешивания воды и наличие магнитного поля (рис. 3, д).

Использование промежуточного концентрирования солнечного излучения снижает расход полупроводниковых материалов и увеличивает КПД фотокатализаторов. Солнечные установки на основе высокоэффективных концентраторов – фотохимических модулей с линзами Френеля и фотокатализаторами на основе дисилицида титана с КПД 36–40 % – позволяют достичь объема водорода на один-три порядка выше (рис. 3, е). Для исследований фотокаталитических процессов разложения воды были апробированы линзы Френеля с фокусным расстоянием 150, 300 и 600 мм.

Заключение. Важным достоинством наноструктурированных фотокатализаторов на основе TiSi_2 , является то, что они эффективно преобразуют в химическую энергию концентрированное солнечное излучение с любой степенью концентрации $K = 50\text{--}1000$ солнц, что не могут делать другие фотокатализаторы. Так, с увеличением концентрации светового потока генерируемый солнечным элементом фототок увеличивается линейно, выход водорода при разложении воды возрастает сверхлинейно. Повышение эффективности фотокатализатора зависит от многих параметров, наиболее значимые из которых – концентрация солнечной радиации, время суток, размер частиц фотокатализатора, температура и pH воды.

Оптимальным полупроводниковым материалом для изготовления таких фотокатализаторов, как показали полученные результаты (рис. 3), является дисилицид титана с размером частиц ≤ 70 нм, фотокатализаторы на основе которого могут достигать эффективности 98 % [3, 4, 7].

Таким образом, солнечная фотоэнергетика возникает за счет развития фотокатализа, полупроводниковой электроники и наноматериалов и нанотехнологий, создавая научно-техническую базу, которая может послужить отправной точкой для развертывания солнечной водородной энергетики на основе фотокатализаторов, в частности дисилицида титана.

Список использованной литературы

1. *Fujishima, A.* TiO_2 Photocatalysis. Fundamentals and Applications / A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. – Tokyo: BKC Inc., 1999.
2. *Fujishima, A.* Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – P. 37–38.
3. *Ritterskamp, P.* A titanium disilicide derived semiconducting catalyst for water splitting under solar radiation – reversible storage of oxygen and hydrogen / P. Ritterskamp, A. Kuklya, M. Wüstkamp // *Angewandte Chemie Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46 (41). – P. 7770–7774.
4. *Ковалевский, А. А.* Распад воды на смесях микро- и нанодispersных порошков кремния и титана / А. А. Ковалевский, А. С. Строгова, В. М. Борисевич // *Физические проблемы водородной энергетики: V Рос. конф.*, Санкт-Петербург, Россия. – СПб., 2009. – С. 23–24.
5. Наноразмерный дисилицид титана. Синтез, структура, свойства (Ч. 1) / А. А. Ковалевский [и др.] // *Нано- и микросистемная техника*. – 2012. – № 5. – С. 15–21.
6. Наноразмерный дисилицид титана. синтез, структура, свойства (Ч. 2) / А. А. Ковалевский [и др.] // *Нано- и микросистемная техника*. – 2012. – № 6. – С. 6–11.
7. *Ковалевский, А. А.* Наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 как фотокатализатор разложения воды / А. А. Ковалевский, А. С. Строгова, В. В. Цыбульский // *Нано- и микросистемная техника*. – 2011. – № 1. – С. 6–30.

Поступила в редакцию 15.02.2016