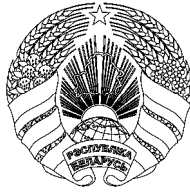


**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20148**

(13) **С1**

(46) **2016.06.30**

(51) МПК

C 01B 3/06 (2006.01)

C 01B 13/02 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
И КИСЛОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ**

(21) Номер заявки: а 20120695

(22) 2012.05.03

(43) 2013.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Ковалевский Александр Адамович; Строгова Александра Сергеевна; Дорская Дарья Олеговна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) US 2010/0043877 A1.

RITTERSKAMP P. et al. *Angewandte Chemie International Edition*. - 2007. - V. 46. - Is. 41. - P. 7770-7774.

КОВАЛЕВСКИЙ А.А. и др. *Нано- и микросистемная техника*. - 2011. - № 1. - С. 26-30.

КОВАЛЕВСКИЙ А.А. и др. *СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии*. 21-я Международная Крымская конференция. Материалы конференции. - Т. 2. - Севастополь, 2011. - С. 737-738.

WO 2007/036274 A2.

(57)

1. Способ получения водорода и кислорода, включающий разложение воды в присутствии титаносодержащего катализатора, **отличающийся** тем, что в качестве катализатора используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой, сформированного в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при их массовом соотношении 0,86:1,0:(0,001-0,005), разложение воды ведут при температуре 0-100 °С под воздействием солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 30-70 нм.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 15-30 нм.

4. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 5-15 нм.

5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что разложение воды ведут при перемешивании катализатора с водой в магнитном поле.

6. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что разложение воды ведут под воздействием солнечной радиации с длиной волны $\lambda = 286-800$ нм.

7. Способ по п. 6, **отличающийся** тем, что разложение воды ведут при перемешивании катализатора с водой в магнитном поле.

Изобретение относится к способам получения и хранения водорода и кислорода и может быть использовано в электронной промышленности, водородной энергетике, а также при производстве катализаторов и в топливных элементах, используемых в автомобиле.

Предложенный способ осуществляют с использованием катализатора из порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой, сформированного в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при их массовом соотношении 0,86:1,0:(0,001-0,005), разложение воды ведут при температуре 0-100 °С под воздействием солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

Известен способ получения водорода и кислорода путем разложения воды на титаносодержащем катализаторе Ni (1 мас. %) / Cd 49,70 - Zn 49,7 - Ti 0,6S, Ni (1 мас. %) / Cd 47,50 - Zn 47,50 - Ti 5,0S [1], включающий приготовление катализатора в результате смешивания в 250 мл воды CdSO₄·H₂O и ZnSO₄·7H₂O, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ в качестве промотора H₂S с достижением состава катализатора Ni (1 мас. %) / Cd 49,7 - Zn 49,7 - Ti 0,6S.

Изменяя количество вводимого в раствор Ti[OCH(CH₃)₂]₄ осадка получают от 2 до 5 ат. % Ti, что позволяет соответственно получить катализаторы состава:

Ni (1 мас. %) / Cd 49,00 - Zn 49,00 - Ti 2,0S,

Ni (1 мас. %) / Cd 47,50 - Zn 47,50 - Ti 5,0S.

Образовавшуюся смесь, в которой осадок представляет собой CdZnTiS, перемешивают. Осадок промывают водой до тех пор, пока pH промывной воды не достигает 7.

Промытый таким образом осадок сушат под вакуумом в азотной атмосфере при температуре 130 °С в течение 2 ч, получив в виде порошка CdZnTiS.

Ni(NO₃)₂·6H₂O в этот порошок добавляют таким образом, чтобы добиться содержания никеля (Ni) в осадке 1,0 мас. %.

Далее с перемешиванием осторожно добавляют 6-7 капель концентрированной соляной кислоты с последующими обработкой полученного продукта ультразвуком в течение 3 мин, сушкой при температуре 130 °С в течение 2 ч и наконец окислительным спеканием при температуре 380 °С в течение 4 ч и затем восстановительным спеканием при температуре 380 °С в течение 4 часов с получением в качестве готового фотокатализатора:

Ni (1 мас. %) / Cd 49,7 - Zn 49,7 - Ti 0,6S.

0,5 г фотокатализатора, приготовленного таким образом, суспендируют в 500 мл воды, которая включает 0,36 М Na₂S и 0,36 М NaSO₃, и приготовленную суспензию перемешивают при скорости вращения мешалки 300 об/мин в фотохимическом реакторе замкнутой газоциркуляционной системы. Готовую суспензию облучают в видимой области спектра (Xe лампа мощностью 500 Вт с оптическим фильтром, который пропускает свет с длиной волны более 400 нм, при расстоянии от образца до источника света 4 см) при комнатной температуре и под давлением 1 атм. Количество выделяющегося водорода, который таким образом получают, определенное хроматографией и с помощью бюретки, равно 20мл/0,5г/ч.

Очевидным недостатком данного способа получения водорода является дороговизна используемых катализаторов, сложность их приготовления и относительно низкая активность с одной стороны, а с другой стороны такого состава катализаторы разложения воды поглощают только ближний ультрафиолет, который представляет лишь 4 % от энергии солнечного излучения. Для расширения рабочей области спектра в катализаторы можно вводить фотокатализаторы на основе металлов платиновой группы, однако это увеличивает стоимость фотокатализатора и, следовательно, процесса каталитического разложения воды в целом.

Известен способ получения водорода и кислорода путем разложения воды на титаносодержащих катализаторах [2], включающий формирование катализатора из силицидов, композиционных силицидов, металлосилицидов, неметаллических силицидов общей формулы RSi_xO_y, где R - представители полученных органических, металлических, органоме-

таллических биохимических и неорганических осадков и особенно части силицидов с $x > 0$ и $y = 0$. В качестве R могут быть использованы литий, бериллий, натрий, калий, кальций, медь, цинк, радий, скандий, рубидий, галлий, селен, родий, палладий, кадмий, свинец, осмий, сурьма, иридий, тантал, олово, стронций, барий, титан, никель, железо, таллий, бор, кобальт, платина, оксид магния, оксид титана, кремний, углерод, нанотрубки углерода, молибден, азот, цирконий, ванадий, хлор, серебро, золото, редкоземельные элементы, актиноиды, органические радикалы такие как пирилен, их гидроксиды и оксиды, а также их смеси, силициды титана, никеля, железа, технеция, таллия, боро- и тетраборосилициды, силициды кобальта, платины, марганца, карбосилициды титана, карбосилициды/поликарбосилициды, силициды иридия, циркония, тантала, ванадия, хрома, нитриды кремния, метокси- и этоксититан и ванадия и железа, а также их силициды и оксиды. Разложение воды на этих катализаторах осуществляют как при наличии освещения, так и без него. При этом для усиления процесса разложения воды используют солнечное освещение в диапазоне длин волн (200-15000 нм).

Указанный способ имеет следующие недостатки:

1. Композиционный катализатор имеет сложный состав, трудно выдержать его стехиометрию и обеспечить заданные каталитические свойства.

2. Так как катализатор очень сложен по составу, трудно контролировать процесс разложения воды до водорода и кислорода из-за различной степени окисления компонентов композиционного материала в воде.

3. Допирование катализатора металлом вызывает образование дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне в зависимости от энергетической структуры допанта. Когда атомный номер допанта увеличивается, локализованный уровень сдвигается в область более низкой энергии. Если в RSi_xO_y допируются ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn) или железо (Fe), то локализованный уровень располагается в запрещенной зоне катализатора-полупроводника. Что касается допирования атомами азота, то они локализуются в RSi_xO_y N2p-состоянием и располагается несколько выше верхней границы валентной зоны. Выяснено также, что введение азота в RSi_xO_y приводит к созданию более простого химического комплекса, чем при допировании углеродом. Однако работоспособность (фотоотклик) этих допированных материалов в видимой области света остается слишком низкой для эффективности использования в солнечной энергетике.

4. Введение в композиционный полупроводниковый катализатор переходных металлов, редкоземельных металлов, металлов платиновой группы требует больших материальных затрат и использования дорогого оборудования.

Из известных способов получения водорода и кислорода путем разложения воды наиболее близким к заявляемому является способ получения водорода и кислорода разложением воды на титаносодержащем катализаторе [3], включающий разложение воды на катализаторе на полупроницаемой мембране, который состоит из двух отделений. Первое отделение представляет собой оболочку из наноструктурированного диоксида титана n-типа проводимости, состоящую из множества нанобалок, соединенных вместе в пространстве под углом 90° , в центре которой как сердцевина встроен проводник - дисилицид титана, второе отделение - наноструктурированный диоксид титана, допированный медью. Оба отделения разделены между собой полупроницаемой мембраной.

Формирование комбинации высокопроводящего комплекса из наносеток дисилицида титана ($TiSi_2$) с фотоактивным покрытием из наносетки диоксида титана (TiO_2) осуществляют в результате химического пароголового осаждения с использованием $TiCl_4$ и SiH_4 в водороде при температуре $675^\circ C$ в течение 5 минут ($TiSi_2$), затем вокруг $TiSi_2$ создают методом осаждения оболочку из TiO_2 (модификация анатаз), используя $TiCl_4$ - $Ti(i-PrO_4)$ - H_2O - O_2 золь-гельным методом.

Указанный способ производства имеет следующие недостатки:

1. Трудность создания ячеек катализатора из нанобалок, пересекающихся под углом 90° и содержащих в центре оболочки балки из TiO_2 - сердцевины $TiSi_2$;

2. Допирование TiO_2 медью является термически нестабильным, и металлические центры могут выступать как электронные ловушки, которые снижают фотокаталитическую активность.

3. Поскольку полупроводниковый диоксид титана обладает сравнительно большой энергией запрещенной зоны (3,2 эВ), то его фотоактивность проявляется только в ультрафиолетовой области, которая составляет незначительную часть общей солнечной активности $\sim 4\%$. Отсюда вытекает тот факт, что неспособность диоксида титана (TiO_2) фотовозбуждаться в области более длинных волн, чем ультрафиолетовых (УФ), солнечной радиации, ограничивает возможность использования этого полупроводника для фотокаталитического разложения воды.

4. Существование диоксида титана в трех модификациях, а именно в модификации рутила, анатаза и брукита, отличающихся кристаллической решеткой, создает трудности в создании стабильного по структуре, а следовательно, и по фотокаталитическим свойствам диоксида титана.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения водорода и кислорода путем разложения воды на катализаторе порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой, сформированного в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при их массовом соотношении 0,86:1,0:(0,001-0,005), разложение воды ведут при температуре 0-100 °С под воздействием солнечной радиации, достигающей поверхности Земли, предназначенного для разложения воды в видимой области солнечного света.

1. Поставленная задача решается предлагаемым способом получения водорода и кислорода, включающим разложение воды в присутствии титаносодержащего катализатора, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой сформированного в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при их массовом соотношении 0,86:1,0:(0,001-0,005), разложение воды ведут при температуре 0-100 °С под воздействием солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 30-70 нм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 15-30 нм.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с размером частиц 5-15 нм.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что разложение воды ведут при перемешивании катализатора с водой в магнитном поле.

6. Способ по любому пп. 1-4, отличающийся тем, что разложение воды ведут под воздействием солнечной радиации с длиной волны $\lambda = 286-800$ нм.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что разложение воды ведут при перемешивании катализатора с водой в магнитном поле.

При формировании дисилицида титана в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при их массовом соотношении 0,86:1:(0,001-0,005) образуется порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2). Этот материал, как фотокатализатор, имеет ширину запрещенной зоны от 3,4 до 1,5 эВ, дискретно охватывая весь спектр солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

Поглощающие характеристики порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2) идеальны для использования с солнечным

светом; измерения коэффициента поглощения показали изменение ширины запрещенной зоны от 3,4 (360 нм) до 1,5 эВ (800 нм). Таким образом, катализатор работает, частично захватывая ультрафиолетовую область (360 нм), весь спектр видимого света, приближаясь к инфракрасному (800 нм).

Важной отличительной особенностью порошка наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2) от классических полупроводников, которые имеют небольшую ширину запрещенной зоны, - это ширина запрещенной зоны TiSi_2 как полупроводника от 3,4 до 1,5 эВ. Положение квази-уровня Ферми электронов при $\text{pH} = 7$ имеет значение (-0,80 эВ), а дырок (+ 0,83 эВ), т.е. нижняя часть зоны проводимости наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2) с серой располагается при более отрицательном, чем потенциал восстановления атома водорода (0 В) в молекулу водорода (H_2), а верхняя часть валентной зоны более положительна, чем потенциал окисления воды в кислород (1,23 эВ).

Сущность изобретения заключается в том, что при энергии кванта света, равной или больше энергии запрещенной зоны фоточувствительного порошка наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2), возбужденные электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Формируемые электроны и дырки способны соответственно восстанавливать и окислять молекулы воды, поскольку нижняя часть зоны проводимости располагается при более отрицательном потенциале (-0,80 эВ), чем потенциал восстановления атома водорода в молекулу водорода (H_2) (0 В), а верхняя часть валентной зоны более положительна на (+ 0,83 эВ), чем потенциал окисления воды в кислород (1,23 В). Эффективность работы порошка из наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой как катализатора обусловлена близостью по потенциалу для восстановления и окисления воды.

Порошок из наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой на первой стадии абсорбирует фотон солнечного света с энергией большей или равной энергии запрещенной зоны, генерируя образование в объеме пары электрон-дырка. Затем фотовозбужденные пары разделяются и мигрируют к поверхности наноструктурированной частицы полупроводника. Далее адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы воды восстанавливаются и окисляются соответственно электронами и дырками с выделением водорода и кислорода.

Первые две стадии зависят от гранулометрического состава порошка твердого раствора полупроводникового TiSi_2 и его электронных свойств. Близкий гранулометрический состав и малые наноразмеры наноструктурированного порошка положительно влияют на его фотокаталитическую активность, так как наличие оборванных связей на поверхности каждой отдельной частички с одной стороны способствует рекомбинации электронов и дырок.

С другой стороны, он использует солнечное излучение очень оригинальным образом. А именно, сначала на поверхности дисилицида титана образуются каталитически активные комплексы, сформированные из промежуточных форм кислорода, а затем на них уже происходит разложение воды. При реализации третьей стадии наличие серы в составе наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана, как катализатора, способствует сдвигу его фотоотклика в видимую часть спектра и способствует повышению эффективности фоторазложения воды. Таким образом, оптоэлектронные свойства порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана уникальные, он поглощает солнечное излучение в широком диапазоне спектра от $\lambda = 360$ до $\lambda = 800$ нм, он не дорог, а технология его получения механоактивацией и последующим самораспространяющимся высокотемпературным синтезом проста.

Массовое соотношение 0,86:1 между титаном и кремнием позволяет получить силицид титана, соответствующий по стехиометрическому составу TiSi_2 - дисилициду титана.

Наличие в составе порошка наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2) серы в количестве (0,001-0,005 массовых частей по отношению к массе титана с кремнием), в заданных пределах гранулометрического состава частиц, позволяет создать фотокатализатор с высокой чувствительностью к видимому свету в диапазоне длин волн от $\lambda = 400$ до $\lambda = 760$ нм, без серы катализатор чувствителен к солнечной радиации от $\lambda = 360$ до $\lambda = 800$ нм, охватывая тем самым несколько ультрафиолетовое излучение, полностью видимое излучение и выходит на инфракрасное излучение, что обусловлено шириной запрещенной зоны наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана, которая меняется от 3,4 до 1,5 эВ.

Сепарацию водорода при этом осуществляют на свету при температуре воды < 100 °С.

Стратегические цели при внедрении заявляемого способа определяются минимизацией затрат на создание катализатора на основе порошка наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана; использование всей гаммы видимого света при разложении воды до водорода и кислорода, увеличением экономической и экологической эффективности систем солнечной и водородной энергетики и созданием экономической мотивации для отказа от использования сложных и платиносодержащих катализаторов, повышением надежности и гарантированной работоспособности систем водородной энергетики.

Способ получения водорода и кислорода разложением воды на катализаторе из порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой, сформированного в процессе механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из наноразмерных порошков титана, кремния и серы при массовом соотношении 0,86:1,0:(0,001-0,005) при воздействии на катализатор и воду солнечной радиации осуществляется следующим образом:

Для получения порошка наноструктурированного высокоомного полупроводникового дисилицида титана (TiSi_2) используют наноразмерные порошки кремния, серы и титана чистотой 99,5 с размером частиц 20-100 нм.

Механическую активацию исходных реакционных смесей состава 0,86 Ti + 1,0 Si + (0,001-0,005 S) проводят в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки титана, кремния и серы перемешивают в широком наборе соотношений их масс в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с^2 при использовании стальных или алундовых шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров к массе порошков выбиралось 100:1.

Для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) образцы порошковой смеси помещают в кварцевую реакционную камеру, на графитовый (МПП-8) пьедестал, которую прокачивают чистым (99,5 %) аргоном и в процессе синтеза давление в камере поддерживают 1,0 кПа.

Поджиг порошковой смеси инициируют нагретой до температуры (800-1000 °С) вольфрамовой спиралью, что обеспечивает стабильные условия зажигания для различных составов. Контроль температуры и запись термограмм осуществляют с помощью платиноплатино-рениевой термодпары диаметром 100 мкм, характеризующейся постоянной времени 0,05 с. Состав продуктов СВС определяют в помощью масс-спектрометра ИПДО-2.

Фазовый состав TiSi_2 определяют рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в CuK_α -излучении. Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам оценивают по фотографиям с растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). С его помощью и с помощью электронографа ЭМР-102 и атомного силового микроскопа Ntegra Prima определяют структурно-морфологические характеристики наноструктурированного твердого раствора TiSi_2 .

Для измерения оптических спектров поглощения и отражения используют двухлучевой спектроанализатор, собранный на базе монохроматора МВР-23 и интегрирующей оптической сферы в диапазоне длин волн от $\lambda = 200$ до $\lambda = 1200$ нм.

BY 20148 C1 2016.06.30

Коэффициент поглощения оценивают в результате пропускания света на образец, где он освещается излучением в видимой области света в диапазоне $\lambda = 286-800$ нм как от естественного солнечного излучения, так и от управляемого излучения галогеновых ламп с фильтром, не пропускающим УФ-излучение или с оптическими фильтрами, которые пропускают свет только с конкретной длиной волны. По спектрам поглощения света устанавливают ширину запрещенной энергетической зоны экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha\hbar\omega)$ от энергии фотона $(\hbar\omega)$ до пересечения с осью абсцисс.

Удельное электрическое сопротивление композита определяют на структурах Au/TiSi₂/Au четырех- или шестизондовым методом. По зависимости удельного сопротивления (ρ) в логарифмических координатах - $1/T$ устанавливают ширину запрещенной энергетической зоны экстраполяцией прямолинейного участка зависимости удельного электрического сопротивления от температуры до пересечения с осью абсцисс.

Полученный и выбранный по уровню заявляемых параметров порошок наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой используют в качестве катализатора с коэффициентом поглощения, близким к единице, с шириной запрещенной зоны от 3,4 до 1,5 эВ и с положением квазиуровня Ферми электронов при pH = 7 (-0,80) эВ, а дырок (+ 0,83) эВ.

Разложение воды проводят в колбе с круглым дном или в цилиндрическом стеклянном сосуде с медленно вращающимся магнитным стержнем, что обеспечивает сепарацию кислорода на свету. Для осуществления процесса получения водорода и кислорода путем разложения воды в сосуд наливают дистиллированную или деионизированную воду преимущественно с pH = 7 при температуре 0-100 °С и вводят в ее состав порошок наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана (TiSi₂) из расчета 1 г порошка TiSi₂ на 75 см³ воды.

Количество выделяющегося водорода определяют на газовом хроматографе или путем выдавливания жидкости (H₂O) из известного объема, или сбором водорода в наполняющийся пустой шар.

Пример 1.

Катализатор на основе порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой (содержание серы 0,001 мас. ч. по отношению к массе титана с кремнием), выбранных в соотношении 0,86 Ti к 1,0 Si, отвечающий по составу дифрактограмме, представленной на фиг. 1, и микрорельефу, представленному на фиг. 2, используют при разложении воды на водород и кислород при солнечном освещении или эквивалентном освещении от галогеновых ламп.

Катализатор отбирают по размеру частиц 30-70 нм с содержанием серы 0,001 мас. ч. Воду и порошок катализатора помещают в цилиндрический стеклянный сосуд с медленно вращающимся помешивающим магнитным стержнем или в колбе с круглым дном. Их соединяют с открытой либо закрытой газовой бюреткой для сепарации кислорода.

В сосуд наливают дистиллированную или деионизированную воду с pH = 7 при температуре 20 °С, а затем вводят (насыпают) TiSi₂ из расчета 1 г порошка TiSi₂ на 75 см³ воды. Сосуд с водой и катализатором помещают в хорошо освещаемое солнцем место (АМІ) и ведут процесс разложения воды при солнечной радиации в ряду от $\lambda = 286$ до $\lambda = 800$ нм. Выделение водорода и кислорода определяют на газовом хроматографе типа "Кристалл 2000 М", "Купол-55" или Aligent-6890 (Hewlett-Packard).

Пример 2.

Аналогичен примеру 1. Отличия: содержание серы 0,002 мас. ч. (табл.1).

Пример 3.

Аналогичен примеру 1. Отличия: содержание серы 0,003 мас. ч. (табл. 1).

Пример 4.

Аналогичен примеру 1. Отличия: содержание серы 0,004 мас. ч. (табл. 1).

Пример 5.

Аналогичен примеру 1. Отличия: содержание серы 0,005 мас. ч. (табл. 1).

Примеры 6-10.

Аналогичны примерам (1-5). Отличия: размер частиц порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой 15-30 нм (табл. 1).

Примеры 11-15.

Аналогичны примерам (6-10). Отличия: размер частиц порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой 05-15 нм (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода водорода и кислорода на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой в зависимости от содержания серы в твердом растворе дисилицида титана и размера частиц порошка при солнечном освещении всего спектра излучения, достигающего поверхности Земли в условиях АМ-1 ($\lambda = 286-800$ нм)

№ п/п	Соотношение Ti/Si (массовое)	Массовая доля серы	Гранулометрический состав, нм	Температура разложения, °С	Спектр солнечной радиации λ , нм	Скорость выделения газа, см ³ /мин	
						H ₂	O ₂
1	0,86	0,001	30-70	20	286-800	0,30	0,150
2	0,86	0,002	30-70	20	286-800	0,45	0,223
3	0,86	0,003	30-70	20	286-800	0,45	0,225
4	0,86	0,004	30-70	20	286-800	0,45	0,225
5	0,86	0,005	30-70	20	286-800	0,35	0,172
6	0,86	0,001	15-30	20	286-800	0,42	0,21
7	0,86	0,002	15-30	20	286-800	0,50	0,25
8	0,86	0,003	15-30	20	286-800	0,50	0,25
9	0,86	0,004	15-30	20	286-800	0,50	0,25
10	0,86	0,005	15-30	20	286-800	0,40	0,20
11	0,86	0,001	5-15	20	286-800	0,45	0,225
12	0,86	0,002	5-15	20	286-800	0,60	0,30
13	0,86	0,003	5-15	20	286-800	0,60	0,30
14	0,86	0,004	5-15	20	286-800	0,60	0,30
15	0,86	0,005	5-15	20	286-800	0,50	0,25

Пример 16.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 286$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 286$ нм (табл. 2).

Пример 17.

Аналогичен примерам (2-10). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 360$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 360$ нм (табл. 2).

Пример 18.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 400$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 400$ нм (табл. 2).

Зависимость выхода водорода и кислорода на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой в зависимости от длины волны солнечной радиации

№ п/п	Соотношение Ti/Si (массовое)	Массовая доля серы (S)	Гранулометрический состав, нм	Температура разложения, °С	Спектр солнечной радиации λ , нм	Скорость выделения газа, см ³ /мин	
						H ₂	O ₂
1	2	3	4	5	6	7	8
1 (16)	0,86	0,003	30-70	20	286	процесс не идет	процесс не идет
2 (17)	0,86	0,003	15-30	20	286	процесс не идет	процесс не идет
3 (18)	0,86	0,003	5-15	20	286	процесс не идет	процесс не идет
4 (19)	0,86	0,003	30-70	20	360	0,0007	0,00035
5 (20)	0,86	0,003	15-30	20	360	0,0009	0,00045
6 (21)	0,86	0,003	5-15	20	360	0,001	0,0005
7 (22)	0,86	0,003	30-70	20	400	0,02	0,01
8 (23)	0,86	0,003	15-30	20	400	0,035	0,017
9 (24)	0,86	0,003	5-15	20	400	0,04	0,02
10 (25)	0,86	0,003	30-70	20	470	0,6	0,3
11 (26)	0,86	0,003	15-30	20	470	0,80	0,40
12 (27)	0,86	0,003	5-15	20	470	0,80	0,40
13 (28)	0,86	0,003	30-70	20	540	0,55	0,27
14 (29)	0,86	0,003	15-30	20	540	0,57	0,28
15 (30)	0,86	0,003	5-15	20	540	0,6	0,3
16 (31)	0,86	0,003	30-70	20	610	0,28	0,14
17 (33)	0,86	0,003	15-30	20	610	0,32	0,16
18 (32)	0,86	0,003	5-15	20	610	0,40	0,20
19 (33)	0,86	0,003	30-70	20	760	0,04	0,02
20 (34)	0,86	0,003	15-30	20	760	0,06	0,28
21 (35)	0,86	0,003	5-15	20	760	0,08	0,3
22 (36)	0,86	0,003	30-70	20	800	0,001	0,14
23 (37)	0,86	0,003	15-30	20	800	0,002	0,16
24 (38)	0,86	0,003	5-15	20	800	0,004	0,20
25 (39)	прототип					0,04	0,02
26 (40)	прототип					0,038	0,019

Пример 19.

Аналогичен примерам (2-10). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 470$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 470$ нм (табл. 2).

Пример 20.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 540$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 540$ нм (табл. 2).

Пример 21.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 610$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 610$ нм (табл. 2).

Пример 22.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 760$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 760$ нм (табл. 2).

Пример 23.

Аналогичен примерам (1-15). Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на длине волны $\lambda = 800$ нм, которая обеспечивается фильтром, который пропускает свет только с длиной волны $\lambda = 800$ нм (табл. 2).

Примеры 24 - 38.

Аналогичны примерам 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 38. Отличия: процесс разложения воды при солнечной радиации ведут при излучении солнечной радиации на порошках наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой с размером частиц порошка 30-70 и 15-30 нм соответственно (табл. 2).

Пример 41.

Аналогичен примерам (2-38). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 0 °С (табл. 3).

Пример 42.

Аналогичен примерам (2-38). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 10 °С (табл. 3).

Пример 43.

Аналогичен примерам (1-40). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 20 °С (табл. 3).

Пример 44.

Аналогичен примерам (1-40). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 40 °С (табл. 3).

Пример 45.

Аналогичен примерам (1-40). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 60 °С (табл. 3).

Пример 46.

Аналогичен примерам (2-40). Отличия: разложение воды на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой ведут при температуре воды 100 °С (табл. 3).

Пример 47.

Аналогичен примерам (2-46). Отличия: сепарацию водорода осуществляют на свету при температуре ниже 100 °С (табл. 3).

Примеры 48-49.

Аналогичны примерам (2-46). Отличия: сепарацию кислорода осуществляют в магнитном поле или в темноте при температуре выше 100 °С (табл. 3).

ВУ 20148 С1 2016.06.30

Производительность по водороду в видимой области света составляет 0,3-0,8 см³/мин, по кислороду в магнитном поле - 0,15-0,4 см³/мин, в темноте при температуре 105 °С - 0,12-0,30 см³/мин.

Таблица 3

Зависимость выхода водорода и кислорода на порошке наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой в зависимости от температуры воды с катализатором

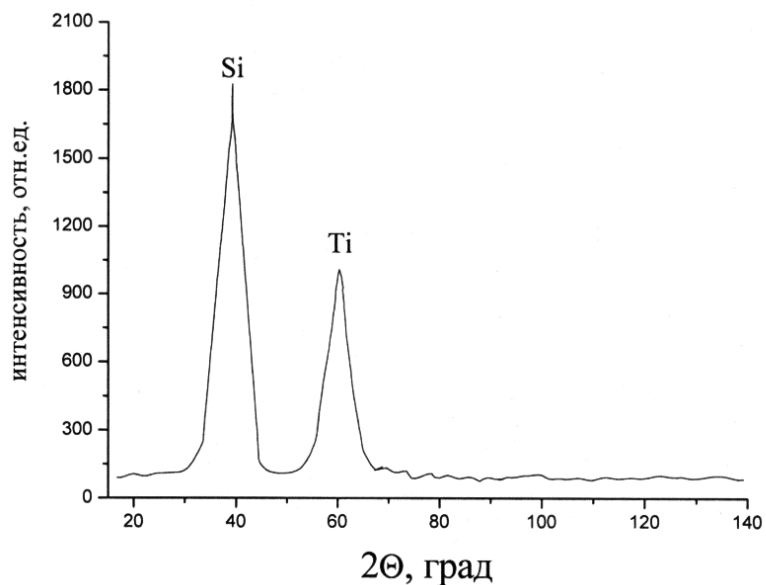
№ п/п	Соотношение Ti/Si (массовое)	Массовая доля серы (S)	Гранулометрический состав, нм	Температура разложения, °С	Спектр солнечной радиации λ, нм	Скорость выделения газа, см ³ /мин	
						H ₂	O ₂
1	2	3	4	5	6	7	8
1 (41)	0,86	0,003	5-15	0	400-760	0,05	0,001
2 (42)	0,86	0,003	5-15	10	400-760	0,1	0,001
3 (43)	0,86	0,003	5-15	20	400-760	0,40	0,001
4 (44)	0,86	0,003	5-15	40	400-760	0,70	0,001
5 (45)	0,86	0,003	5-15	60	400-760	0,80	0,001
6 (46)	0,86	0,003	5-15	100	400-760	0,80	0,002
7 (47)	0,86	0,003	5-15	65	400-760	0,80	0,0001 на свету
8 (48)	0,86	0,003	5-15	105	400-760	0,002 в темноте	0,40 в темноте
9 (49)	0,86	0,003	5-15	90	400-760	0,80 на свету	0,40 в магнитном поле на свету
10 (50)	прототип					0,04	0,02

Прототип: производительность по водороду 0,04 см³/мин, по кислороду 0,02 см³/мин.

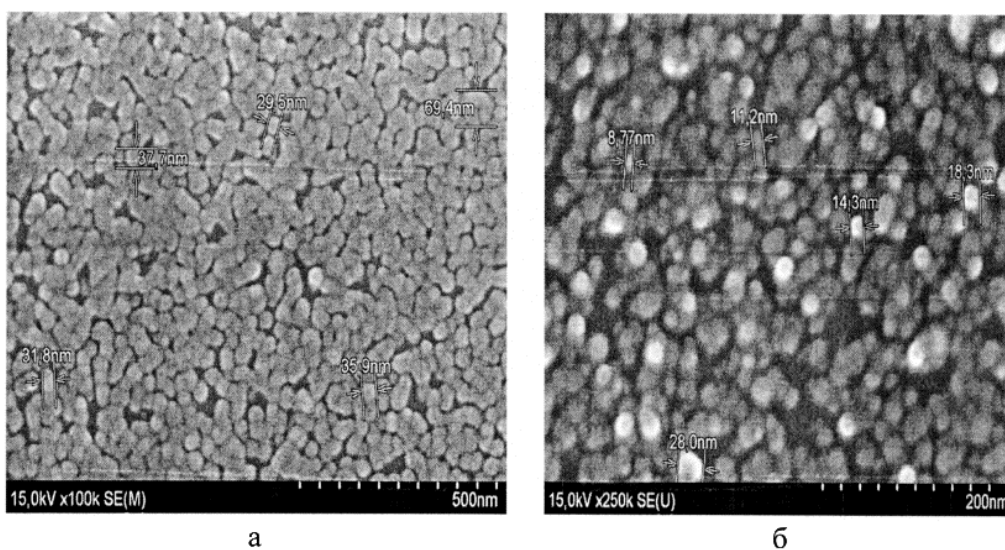
Таким образом, анализ проведенных выше экспериментальных материалов, показывает, что используемые катализаторы на основе порошков наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана и условия разложения воды определяют эффективность разложения воды на водород и кислород. Они свидетельствуют, насколько сильно взаимодействие катализатора с водой в рассматриваемом процессе, насколько эффективно разложение воды на водород и кислород, а также насколько активен он в течение многих циклов. При этом в процессе разложения воды в магнитном поле возможна сепарация как водорода, так и кислорода на свету. Выбранные интервалы содержания серы в составе катализатора на основе порошка наноструктурированного твердого раствора полупроводникового дисилицида титана с серой, уровни размера частиц порошка, уровни солнечной радиации, температуры сепарации водорода и кислорода способствуют повышению технологичности процесса.

Источники информации:

1. Патент РФ 2199390 С2, МПК С 01В 3/06, 2003.
2. Патент США 0292536 А1, МПК С 01В 3/08, С 01В 13/00, 2008.
3. Патент США 0043877 А1, МПК С 25В 9/00, 2010 (прототип).



Фигура 1. Фазовый состав $TiSi_2$, сформированного в системе 0,86 Ti – 1,0 Si – (0,001–0,005 S)



Фигура 2. Микрорельеф $TiSi_2$, используемого в качестве катализатора при разложении воды: а – с размером частиц 30–70 нм; б – с размером частиц 9–30 нм