

УДК 620. 9:62-622 541.1+541.451:546. 631.832

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

FUNDAMENTAL FEATURES OF CREATING AND USING TITANIUM DISILICIDE WITH SEMICONDUCTOR PROPERTIES

О. М. Комар,

младший научный сотрудник БГУИР, магистр техн. наук

O. Komar

Дата поступления в редакцию — 22.10.2015 г.

Проведен анализ термодинамических параметров основных реакций в системе кремний-титан при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) и показана возможность создания наноструктурных порошков дисилицида титана ($TiSi_2$) как полупроводника в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Рассмотрен механизм разложения воды с использованием катализатора на основе твердого раствора метастабильного полупроводника — дисилицида титана ($TiSi_2$).

Analysis of the thermodynamic parameters of the main reactions in system silicon-titanium with self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is given and possibility of creating nanostructured powders of titanium disilicide ($TiSi_2$) as semiconductor in result of self-propagating high-temperature synthesis are shown.

The mechanism of water decomposition with using catalyst based on a metastable solid solution semiconductor — titanium disilicide ($TiSi_2$) are considered.

Введение.

Использование энергии света для проведения полезных химических процессов приобретает все большую актуальность и в связи с уменьшением запасов невозобновляемых источников энергии и природного химического сырья. В свете этого фотокаталитические процессы выступают как наиболее перспективный путь такого использования света.

Поэтому солнечная энергетика является одной из самых динамично развивающихся областей энергетики. В настоящее время фотохимический метод преобразования солнечной энергии в химическую признан одним из наиболее перспективных среди методов, используемых в нетрадиционной технологии получения водорода. Он

призван сыграть значительную роль в ее долгосрочном развитии. За последние годы темпы роста фотокатализа составляли около 35 % в год и в настоящее время объем годового производства солнечных фотокатализаторов повышается.

При современном уровне производства на изготовление самых распространенных фотокатализаторов на основе оксида титана (TiO_2) [1, 2], преобразующих прямое солнечное излучение с эффективностью около 4 % и только в ультрафиолетовой области излучения (солнечной радиации) крайне не эффективно. Это обусловлено тем, что до настоящего времени производство такого катализатора, для солнечной и водородной энергетики, ограничено и коммерческого выхода не получило.

Другим недостатком традиционных катализаторов на основе диоксида титана является относительно малая энергетическая эффективность — в среднем их КПД составляет около 7–9 %. Эта величина намного меньше энергетической эффективности, обеспечиваемой солнечными элементами на основе, например сульфида кадмия. Использование сульфида кадмия позволило в значительной мере улучшить характеристики по эффективности разложения воды по сравнению диоксидом титана. При исследовании фотокаталитических свойств дисилицида титана [3], было установлено, что его использование может существенно расширить область максимальной спектральной чувствительности и, следовательно, эффективность фотокатализатора, однако только при использовании наноструктурированного материала с размером структурных элементов ≤ 70 нм. Под наноструктурированным дисилицидом титана понимается материал, состоящий из наноразмерных в несколько единиц или нескольких десятков атомов таких структурных элементов как нанокристаллиты, нанотрубки, нановолокна, нанонити, нанопоры, нанокластеры и наноточки. Переход с диоксида титана на силицид титана позволит увеличить КПД в 4 раза. Существенное снижение количества полупроводникового материала возможно путем увеличения эффективности солнечных элементов и при переходе к преобразованию концентрированного солнечного излучения. Сегодня эффективность фотокатализаторов сульфида кадмия и дисилицида титана составляет 35–40 %. Главная причина увеличения эффективности фотокатализатора заключается в том, что большая часть энергии солнечного излучения, попадающего на него, эффективно используется в реакции разложения воды для получения водорода.

Твердый раствор дисилицида титана ($TiSi_2$) с полупроводниковыми свойствами является весьма привлекательным материалом для применения в солнечной энергетике при разложении воды в качестве фотокатализатора [3].

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Для получения наноструктурированного дисилицида титана ($TiSi_2$) использовались наноразмерные порошки кремния с размером частиц 20–70 нм и порошки титана фирмы

Acros Organics чистотой 99,5 с таким же размером частиц.

При синтезе дисилицида титана из исходных порошков кремния и титана для обеспечения теплового взрыва, экспериментальная установка СВС представляла собой проточный кварцевый реактор горизонтального типа с кольцевой вольфрамовой спиралью и графитовым держателем для инициирования предварительного нагрева смеси порошков с целью их воспламенения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез — это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием монофазного продукта требуемого химического состава. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи.

Одной из основных задач фундаментального и прикладного материаловедения является управление процессом СВС. В этом отношении режим теплового взрыва более предпочтителен, поскольку допускает возможность управления тепловой активностью шихты, посредством изменения внешних теплофизических условий. Необходимо заметить, что до настоящего времени этот вопрос недостаточно полно изучен. Отсутствуют конкретные рекомендации по проведению режима синтеза в той или иной бинарной или многокомпонентной системе. Поэтому изучение способов управления процессами СВС является важной и актуальной задачей. Для этих целей необходимо понимание термодинамики возможных химических реакций и механизмов процессов структурообразования при СВ-синтезе [4].

В системе, состоящей из смеси наноразмерных порошков химических элементов (шихты), локально инициируется экзотермическая реакция синтеза. Выделившееся в результате реакции тепло благодаря теплопередаче нагревает соседние более холодные слои вещества, возбуждает в них реакцию и приводит к возникновению самораспространяющегося высокотемпературного процесса. В таком процессе химическая реакция протекает в узкой зоне, самопроизвольно перемещающейся по веществу с определенной линейной скоростью. Высокая температура, необходимая для быстрого про-

текания реакции, создается в результате освобождения химической энергии, запасенной в исходной системе. Протекание реакции сопровождается рядом параллельных реакций, порой стремящихся к одной основной термодинамически выгодной реакции.

Процесс формирования силицидов титана предварительно можно оценить, акцентируя внимание на термодинамическом анализе основных реакций в системе кремний — титан при СВС.

Только изменение энергии определяет, какие химические реакции возможны, а какие нет. Заметим, что в химической системе нас интересуют реакции, протекающие с образованием большого количества нужного нам продукта. Сначала определим, что имеется в виду под изменением энергии химической системы. Химическая система состоит из огромного числа отдельных молекул, в каждой, из которых заключено некоторое количество энергии, определяемое ее структурой. Эта энергия может быть представлена как теплосодержание, или энтальпия (ΔH), молекулы. Когда структура молекулы меняется в ходе химической реакции, изменение ее энергии описывается как изменение энтальпии. Оно может быть отрицательным или положительным. Здесь знак изменения энтальпии не определяет жестко направление процесса, а лишь показывает, что этот фактор либо способствует ему, либо препятствует. Протекание реакции зависит не только от изменения энтальпии (ΔH), но также и от изменения энтропии (ΔS) химической системы. Отрицательное ΔH и положительное ΔS вместе дают ответ «да», положительное ΔH и отрицательное ΔS — ответ «нет». Если же изменения энтальпии и энтропии имеют одинаковые знаки, их влияние противоположно, и вопрос решается сравнением их величин.

Общее утверждение состоит в том, что при сопоставимых значениях энергии предпочтительнее более неупорядоченное состояние системы. Сравнить изменение энтальпии и энтропии, которые могут быть союзниками или антагонистами, при оценке возможности протекания реакции крайне неудобно, хотя бы потому, что их величины имеют разную размерность. Более того, в СВС прямое измерение энтропии затруднено или невозможно. Ситуация, однако, значительно улучшается благодаря предло-

женному Гиббсом понятию свободной энергии, которое объединяет оба рассмотренных выше понятия — энтальпию и энтропию. Изменение свободной энергии (следуя Гиббсу, обозначим его через ΔG) описывает знаменитое уравнение [5, 6]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура.

Определение свободная энергия здесь означает не свободу вообще, а свободу использовать эту энергию для совершения полезной работы. ΔG представляет собой максимальное значение энергии, которое доступно для совершения полезной работы за счет химической реакции. Иначе говоря, это часть энергии, на которую мы можем рассчитывать при прохождении химического процесса.

Применительно к СВС, полезная работа — это структурное преобразование, химический синтез в объеме наноструктурированных наноразмерных порошков, преодоление химических или теплоэнергетических сил. Изменение свободной энергии в ходе любого процесса — важнейший термодинамический параметр. Применительно к химическим процессам можно сформулировать общее правило: химическая реакция протекает лишь в случае $\Delta G < 0$, то есть в условиях, когда свободная энергия продуктов реакции меньше, чем исходных веществ.

Как известно, многие химические реакции обратимы [5]. Это может озадачить, ведь тогда получается, что величины ΔG отрицательны и для прямой, и для обратной реакции. Разгадка кажущегося парадокса состоит в том, что ΔG не является фиксированным параметром и зависит от концентрации исходных веществ и продуктов их превращения. Заметим, что для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ изменение свободной энергии ΔG может быть отрицательным применительно к превращению $A \rightarrow B$ и положительным применительно к превращению $B \rightarrow A$, если только концентрация вещества A больше концентрации вещества B . При обратном соотношении концентраций A и B отрицательным может стать изменение свободной энергии ΔG к превращению $B \rightarrow A$. Нетрудно сообразить, что существует некоторое соотношение концентраций, при котором измене-

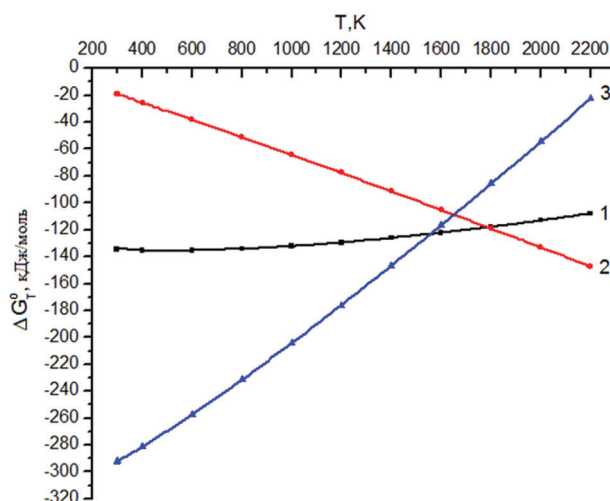
ния ΔG для прямой и обратной реакции равны нулю. Такое соотношение будет сохраняться сколь угодно долго — это точка химического равновесия.

Если величина ΔG для некоторой химической реакции $A \leftrightarrow B$ не велика по модулю, то с большой вероятностью эта реакция при СВС синтезе будет обратима, поскольку изменение концентрации веществ А и В в ходе СВС может привести к обращению знака ΔG . Напротив, если абсолютное значение ΔG по модулю велико, реакцию можно считать практически необратимой. В результате реакции с большими по модулю отрицательными значениями ΔG реально необратимы, так как концентрационных изменений недостаточно для обращения знака ΔG [5–7]. При значительном изменении свободной энергии химические реакции идут в одном направлении и реально протекают до полного завершения, поскольку именно в эту область концентраций сдвинута точка равновесия. Иными словами, исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции.

При формировании силицидов в процессе СВ-синтеза основные важные химические процессы обычно включают не одну, а много последовательно протекающих реакций, объединенных в так называемые последовательные пути, где продукт первой реакции является исходным веществом для второй и т.д. Например, в превращении Ti и Si в Ti_5Si_3 как минимум три последовательных химических реакций. Общим свойством последовательных путей является их необратимость. Это не означает, что не обратимы все включенные в них реакции. Но, по меньшей мере, одна реакция в условиях СВ-синтеза не протекает в обратном направлении. Более того, это не означает химической необратимости результирующего превращения. Так, из титана и кремния в результате СВС образуются $TiSi$, $TiSi_2$, и Ti_5Si_3 . В результате и прямой — титан — кремний, и обратный — дисилицид титана — силицид титана последовательные пути являются необратимыми. Типичная последовательная ситуация может быть описана следующей схемой:



На этой схеме звездочками помечены необратимые реакции с большими по модулю отри-



Реакции образования 1 — $TiSi$, 2 — $TiSi_2$ и 3 — Ti_5Si_3

Рис. 1. Температурная зависимость ΔG°_T

цательными значениями ΔG°_T , где ΔG°_T расчетные значения энергии Гиббса для конкретной температуры синтеза (рис. 1).

Хотя изменение свободной энергии при химической реакции, как уже отмечалось, постоянно, в некоторых определенных условиях, принятых за стандартные, величина ΔG°_{298} является постоянной. Примем в качестве таких стандартных условий концентрации всех веществ-участников СВС 1,0 М, температура 298°К и значение рН 7,0. Отвечающую этим условиям величину ΔG°_{298} называют стандартным изменением свободной энергии данной реакции и обозначают ΔG°_{298} .

Для вычисления стандартного изменения свободной энергии различных реакций часто используют физико-химические таблицы [6–8], в которых приведены стандартные свободные энергии образования большого числа химических соединений. Если по отдельности сложить значения для исходных веществ и продуктов реакции, то разность между этими двумя суммами и будет искомым величиной ΔG°_{298} . Оценка, с точки зрения термодинамики, реакции взаимодействия кремния с титаном, то есть силицидизации с образованием $TiSi$, $TiSi_2$, Ti_5Si_3 по реакциям: $Ti + Si \rightarrow TiSi^*$, $TiSi + Si \rightarrow TiSi_2^*$, $TiSi_2 + TiSi + 3Ti \rightarrow Ti_5Si_3^*$, показывает, что энергетически это очень выгодный процесс (см. рис. 1).

Ниже произведен расчет свободной энергии основных реакций в системе титан — кремний

при СВС, наиболее перспективных с точки зрения создания силицидов титана.

При расчете использовалась методология, согласно которой свободная энергия химической реакции зависит от термодинамических параметров начальных реагирующих веществ и конечных продуктов, а также от температуры процесса [5]. В основу расчета положены уравнения 1–7:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T-298) \quad (2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln(T/298) \quad (3)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T-298) - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_p \ln(T/298) \quad (4)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(H_{298 \text{ кон}}^0 - H_{298 \text{ исх}}^0) \quad (5)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum(S_{298 \text{ кон}}^0 - S_{298 \text{ исх}}^0) \quad (6)$$

$$\Delta C_p = \sum(C_{p \text{ кон}} - C_{p \text{ исх}}) \quad (7)$$

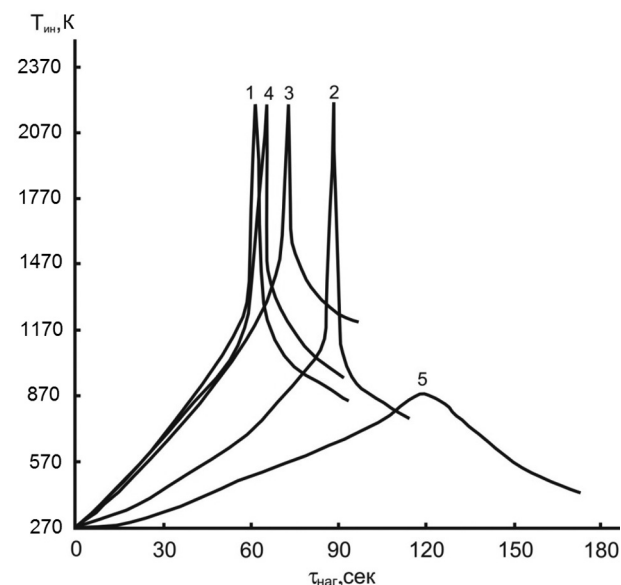
Здесь ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 — соответственно изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при заданной температуре синтеза, ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔC_p — соответственно изменение энтальпии, энтропии и молярной теплоемкости при комнатной температуре.

Эффективность протекающих химических реакций в СВС определяется величиной ΔG_T^0 . Чем она больше по модулю, тем реакция более выгодна с точки зрения эффективности процесса формирования конкретного соединения. Рассчитанные значения ΔG_T^0 для возможных силицидов, образующихся в результате СВ-синтеза наиболее перспективных для использования в качестве фотокатализаторов приведены на рис. 1. Анализируя полученные данные можно констатировать, что в условиях СВС возможны все рассмотренные выше реакции особенно в области низких инициирующих температур 1070–1170 К, но дополнительно преимущество той или иной реакции еще определяется соотношением взаимодействующих компонентов (рис. 2). По мере повышения температуры вероятность реакций, продуктом которых являются $TiSi$ и Ti_5Si_3 , снижается, а преимущество получает реакция с образованием $TiSi_2$ при массовой доле титана 0,86, а кремния 1,0. Это подтверждается и результатами рентгенографических и масс-спектрометрических исследований. Таким

образом, уже на стадии расчета термодинамических параметров реакций можно с высокой долей вероятности предсказать конечные продукты химического взаимодействия в условиях СВ-синтеза [5].

В то же время при комнатной температуре титан и кремний вполне устойчивы. Существует барьер для протекания реакций даже с очень большим уменьшением свободной энергии, иначе все горючие материалы на Земле давно бы исчезли в огне. Однако титан, кремний, столь в инертной среде, быстро взаимодействуют при высокой температуре и при наличии кислорода или других окислителей, например серы [9, 10]. Возникает вопрос: почему реакции, протекающие в условиях СВС синтеза, в других отличных условиях от условий СВС синтеза не идут вообще, либо идут с ничтожно малыми скоростями? Потому что в условиях СВС синтеза они осуществляются вследствие экзотермических реакций.

Как известно, СВС ускоряет преимущественно одну только химическую реакцию.



- 1 — 0,86 $Ti + Si$, $T_m = 1270$ К;
- 2 — 0,86 $Ti + Si = 0.005 S$, $T_{инн} = 1070$ К;
- 3 — $Ti + Si$, $T_{инн} = 1420$ К;
- 4 — 0,5 $Ti + Si$, $T_{инн} = 1250$ К;
- 5 — 0,86 $Ti + Si$, $T_{инн} = 870$ К

Рис. 2. Термограммы саморозогрева смесей в координатах время нагрева ($\tau_{нар}$, с), температура инициирования ($T_{инн}$, К) прошедших механоактивацию $\tau_{ак} = 12$ мин при объемном воспламенении

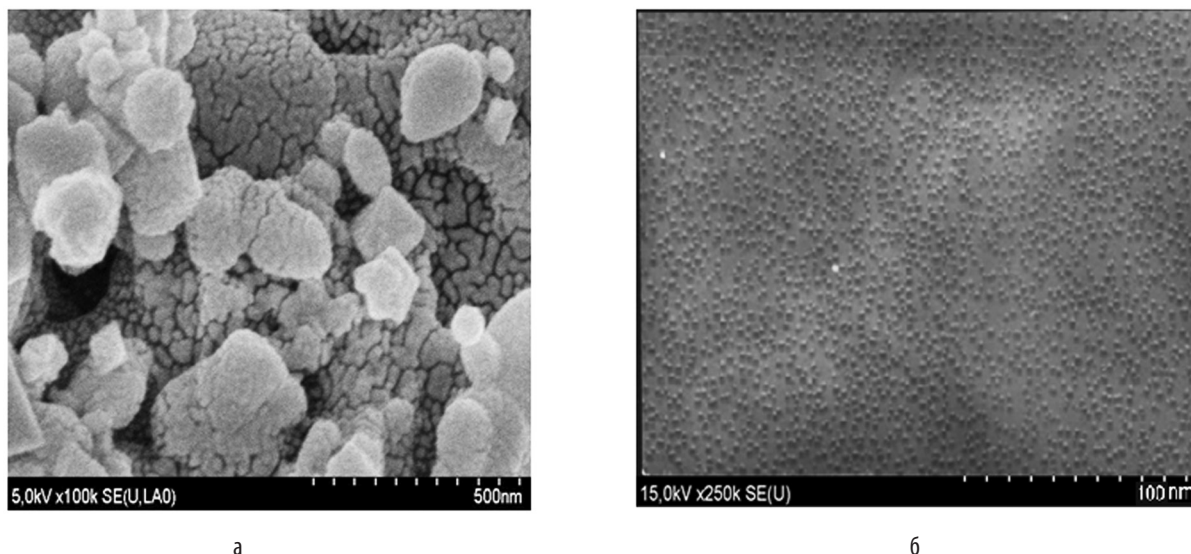


Рис. 3. Наноструктурированные силициды: а — ≥ 10 нм, б — < 10 нм

Известны тысячи химических реакций, и каждая из них стимулируется своей инициирующей температурой и соотношением реагирующих компонентов [11]. Последнее определяет направление образования того или другого по составу силицида. Принцип «одна реакция — одна инициирующая температура» соблюдается и в случае мультифункциональных химических реакций, обладающих различными химическими активностями как, например наноструктурированные наноразмерные материалы, и в случае мультихимических комплексов.

Выбранные для исследований наноструктурированные наноразмерные порошки кремния и титана подвергали прямому тепловому нагреву. Для получения максимального практического результата исследования проводили с использованием незначительных количеств серы.

Основные наноразмерные силициды титана как продукты СВС синтеза являются полупроводниками. Главные в этом плане $TiSi$, $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 построены из атомов кремния и титана, соединенных в определенном порядке. Это, по сути, композитные соединения, которые состоят из самых маленьких наноразмерных структурных элементов силицидов 10–50 нм, а у многих они достигают всего лишь единиц нанометров, объединенных в агломераты до 100 нм и кагломераты до 150–300 нм (рис. 3).

Одна из причин, по которой силициды так активны, заключается в том, что наноразмер-

ные фрагменты из которых они состоят, свертываются в замкнутый каркас (рис. 3, а) с образованием активного центра, благодаря наличию множества свободных оборванных связей.

Благодаря такому строению дисилицид титана характеризуется высокой поглощательной способностью и высокой поверхностной активностью и широко используется как фотокатализатор при синтезе водорода при разложении воды, а также как аккумулятор водорода.

Синтез водорода проводили в колбе с круглым дном и в цилиндрическом стеклянном сосуде с медленно вращающимся помешивающим магнитным стержнем. Они соединялись с открытой либо закрытой газовой бюреткой для сепарации кислорода. В сосуд наливали дистиллированную воду преимущественно с $pH = 7$ при температуре 0–100 °С и вводили в ее состав порошок наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана ($TiSi_2$) из расчета 1 г порошка $TiSi_2$ на 75 см³ воды.

Влияние pH воды на процесс ее разложения исследовалось при $pH = 7$ (нейтральная среда), $pH = 5$ (кислая среда) и $pH = 9$ (щелочная среда).

Результаты выделения водорода и кислорода были определены на газовом хроматографе, аргон и азот использовались для вытеснения воздуха из системы транспорта и для передачи водорода. Исследования проводились во временном интервале суток с 7 часов утра до 19 часов вечера в солнечную погоду с мая по сентябрь месяц [11].

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 $Ti^{+4}2Si^{-4}$ ион. На основании полученных результатов сделано предположение, что адсорбированные молекулы воды реагируют с кислородным атомом на поверхности кластеров TiO_2-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 $60^\circ C$ и стадия при $T > 60^\circ C$ (рис. 4). Увеличение до $pH = 9$ так и уменьше-

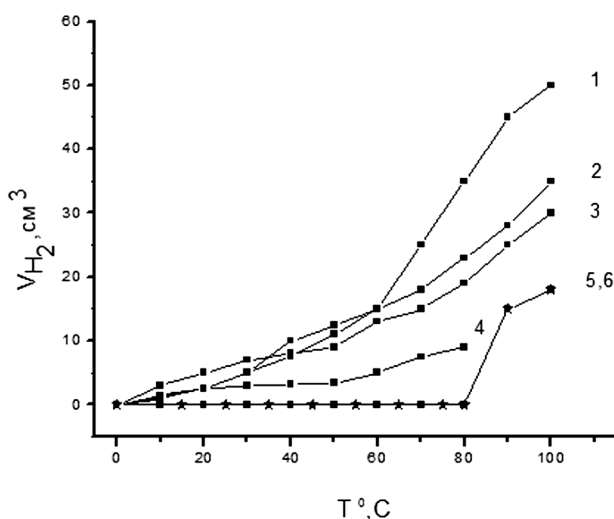
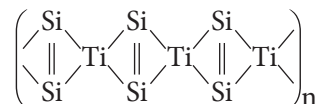


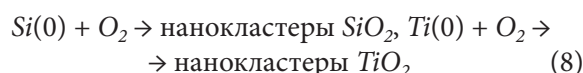
Рис. 4. Разложение воды на дисилициде титана в атмосфере аргона в зависимости от температуры. Время разложения 72 часа, количество наноструктурированного порошка дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами 1 г на 75 см^3 воды, $pH = 7$ (1, 2, 5, 6), $pH = 9$ (3), $pH = 5$ (4).

ние его до $pH = 5$ подавляет процесс разложения воды, что обусловлено отравлением катализатора (рис. 4).

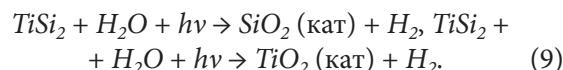
Представим структурно твердый раствор дисилицида титана как:



Начальное формирование естественных оксидов кремния и титана как нанокластеров SiO_2 , TiO_2 , происходит за счет взаимодействия кислорода с незаполненными связями у кремния и титана по реакции:



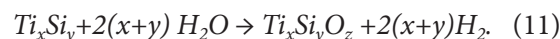
На первой стадии происходит предварительное образование водорода и нарастание каталитических областей нанокластеров из диоксидов кремния и титана, образующихся при погружении $TiSi_2$ в воду:



Дальнейшее образование водорода происходит в результате окисления воды до кислорода и ионов водорода на катализаторе $TiSi_2$ с нанокластерами SiO_2 и восстановления ионов водорода до молекулярного водорода на катализаторе $TiSi_2$ с нанокластерами TiO_2 соответственно:

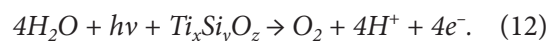


Суммируя эти процессы механизм разложения можно представить как:



Именно этот этап ответственен за формирование каталитически активных областей. Его скорость сильно зависит от качества исходного $TiSi_2$, температуры и pH воды (рис. 4).

На втором этапе при фотосинтезе образуется кислород и водород:



вместе с экзотермическим выделением молекулярного водорода:



Таким образом, на первом этапе при температуре до 60 °С 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. 4) в соответствии с реакцией (9).

Выделение водорода (см. рис. 4) начинается в момент $t = 0$ с концентрацией (H_2) = 0 и имеет нелинейный рост зависимости в области температур воды 0–20 °С. При $T = 60$ °С 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 (8–10).

Анализируя закономерности образования водорода в зависимости от температуры воды, очевидно, что первая стадия до $T = 60$ °С это медленная стадия. Именно на протяжении этой стадии первоначально получают активные области для расщепления воды. Затем происходит резкий подъем, образующегося потока водорода, в результате усиления реакций (9, 10). Первоначально формируется промежуточный объем получаемого водорода, который остается в течение эксперимента неизменным в пределах ошибки эксперимента, а > 96 % чистой воды расщепляется при $T > 60$ °С при солнечном освещении (см. рис. 4). На рис. 4 показана закономерность изменения объема выделяемого количества водорода от температуры с учетом состава твердого раствора $TiSi_2$ и рН воды.

На рис. 4 (кривые 5, 6) также показано выделение кислорода. В системе вода — водорастворимый кислород последний покидает каталитические области после расщепления воды по реакции 10 и хранится затем на свету на оксидных слоях катализатора, образующихся по реакции 9. Освобождается кислород из кластеров

при $T \approx 100$ °С в темноте или на свету, но в магнитном поле.

Закономерности и особенности разложения воды на $TiSi_2$. При рН = 7 квантовый выход в обычных условиях в 14 ч достигает 1,5 см³/ч, при этом наноструктурированный наноразмерный $TiSi_2$ поглощает свет в широком диапазоне $\lambda = 420$ –760 нм [9–11]. Эффективность 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 в пределах 0,9–5,0 см³/ч (рис. 5, а–д), что в 3–4 раза больше наработки TiO_2 катализаторов. Наибольшая эффективность разложения воды при этом 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. 5, з), температуры воды и рН (рис. 5, б, г), массовое соотношение воды и катализатора (рис. 5, г), длина волны солнечного излучения (рис. 5, в), скорость перемешивания воды и наличия магнитного поля (рис. 5, д).

Использование промежуточного концентрации 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. 5, е). Для исследований фотокаталитических процессов разложения воды были апробированы линзы Френеля с фокусным расстоянием 150, 300 и 600 мм.

Выводы.

На основании анализа термодинамических параметров основных реакций в системе кремний — титан при СВС показана возможность создания наноструктурных порошков дисилицида титана ($TiSi_2$) как полупроводника в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что ход

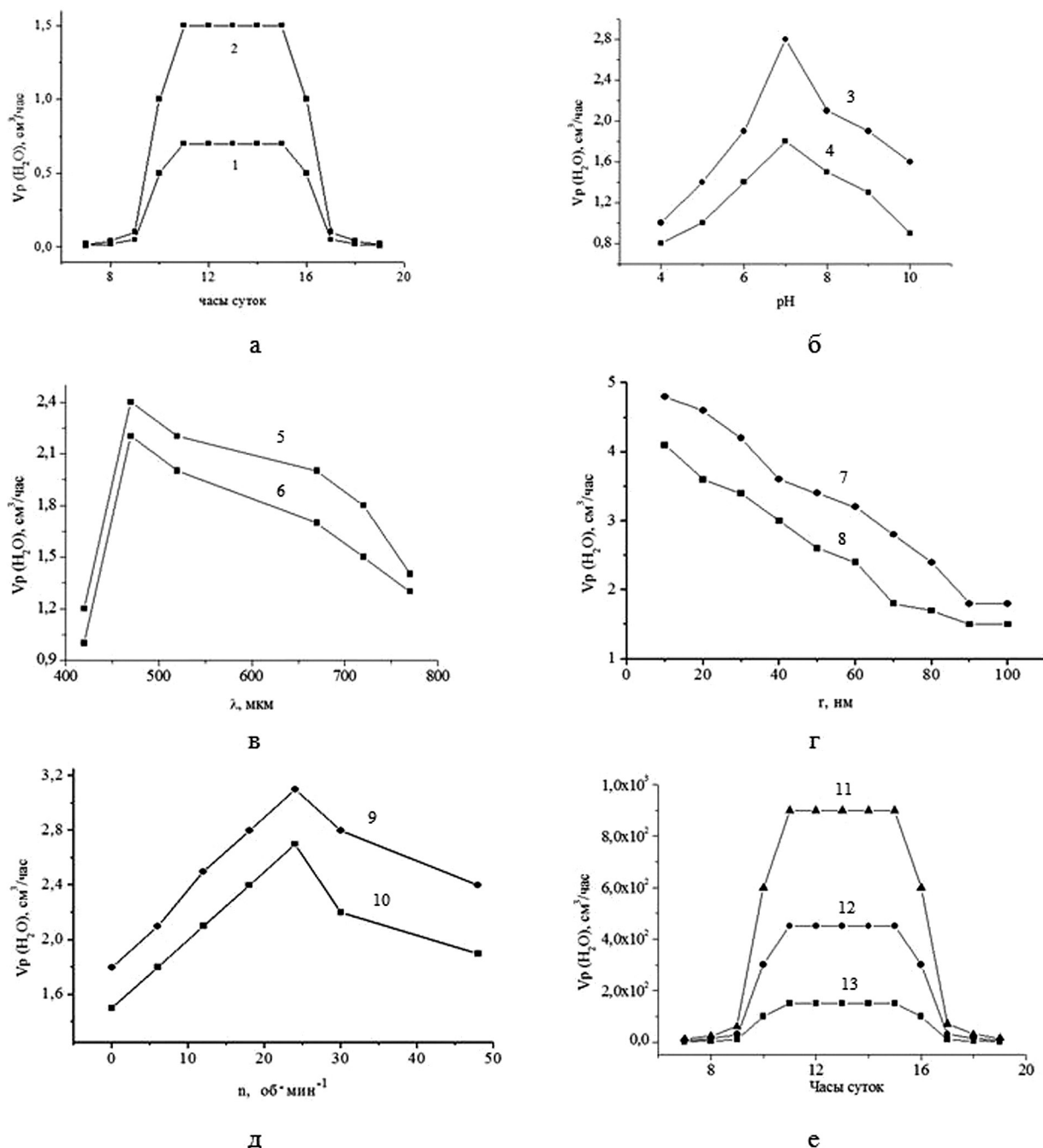


Рис. 5. Изменение эффективности реакции разложения воды на диоксиде титана в зависимости от технологических факторов:

- а) время суток;
- б) рН воды;
- в) длина волны солнечной радиации;
- г) 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;
- 1 — отношение массы диоксида титана к массе воды 1:150, 2 — 1:75;
- 4, 8, 10 — $T_{\text{воды}} = 50^\circ\text{C}$;
- 3, 7, 9 — $T_{\text{воды}} = 75^\circ\text{C}$;
- гранулометрический состав: 5 — 10–30 нм, 6 — 30–70 нм;
- 11 — $F = 600$ мм, 12 — $F = 300$ мм, 13 — $F = 150$ мм.

экзотермических реакций в системе кремний — титан определяется иницирующей температурой процесса, исходным наномасштабом частиц порошков и массовым соотношением титана к кремнию.

Важным достоинством наноструктурированных фотокатализаторов на основе $TiSi_2$, является то, что они эффективно преобразуют в химическую энергию концентрированное солнечное излучение с любой степенью концентрации $K = 50-1000$ 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 сверх линейно. Повышение эффективности фотокатализатора зависит от многих параметров. Наиболее значимыми из них являются концентрация солнечной радиации, время суток, размер частиц фотокатализатора, температура и pH воды.

Дисилицид титана с полупроводниковыми свойствами является перспективным для изготовления фотокатализаторов, эффективность которых может достигать 98 %.

Таким образом, солнечная фотоэнергетика рождается 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.

Литература:

1. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC Inc., 1999.
2. Огарев В. А., Рудой В. М., Дементьева О. В. Источники получения водорода и фотокатализ воды на диоксиде титана // *Материаловедение*. — 2008. — № 5. — С. 47–55.
3. P. Ritterskamp, A. Kuklya, M. Wüstkamp, and other. *A Titanium Disilicide De-rived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation — Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen* // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2007. V. 46 (41). P. 7770–7774.
4. Мержанов, А. Г. *Процессы горения и синтез материалов*. — Черногловка: ИСМАН, 1998.
5. Киреев, В. А. *Методы термодинамических расчетов*. — М.: Химия, 1976.
6. *Термодинамические константы веществ*. Справочник под редакцией В. П. Глушко. — М.: Наука, 1965–1971. — Вып. 1–5.
7. Мельник, Б. Л. *Инженерный справочник по технологии неорганических веществ*. — М.: Химия, 1975.
8. Верятин, У. Д., Маширев, В. П. и др. *Термодинамические свойства неорганических веществ*. — М.: Атомиздат, 1965.
9. Ковалевский, А. А., Власукова, Л. А., Строгова, А. С., Лученок, А. Р., Шевченко, А. А., Цыбульский, В. В. // *Нано- и микросистемная техника*. — 2012. — № 5. — С. 15–21.
10. Ковалевский, А. А., Власукова, Л. А., Строгова, А. С., Лученок, А. Р., Шевченко, А. А., Цыбульский, В. В. // *Нано- и микросистемная техника*. — 2012. — № 6. — С. 6–11.
11. Ковалевский, А. А., Строгова, А. С., Борисевич, В. М. и др. // V Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 16–18 ноября. — 2009. — С. 23–24.