



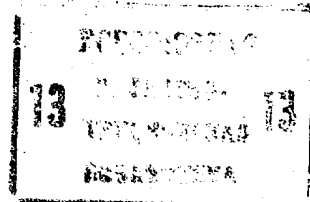
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1083897** **A**

3(51) В 01 J 23/64; С 01 В 3/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3356805/23-04
(22) 29.06.81
(31) 23123 А/80, 25828 А/80
(32) 30.06.80, 07.11.80
(33) Италия
(46) 30.03.84. Бюл. № 12
(72) Марио Виска (Италия)
(71) Сибит С.п.А. (Италия)
(53) 66.097.3(088.8)
(56) 1. Замараев К.И., Парлюк В.Н.
Возможные пути и перспективы созда-
ния фотокаталитических преобразова-
телей солнечной энергии.- "Успехи хи-
мии", т. XLIX, вып. 8, 1980,
с. 1457-97,
2. Kalyanasundaram K. and Grat-
zel M. Cyclic Cleavage of Water into
H₂ and O₂ by Visible Light with
Coupled Redox Catalysis.- "Angew.
Chem. Int. Ed. Engl.", № 9, 1979,
р. 701-702, (прототип).

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОРАЗЛО-
ЖЕНИЯ ВОДЫ, содержащий двуокись ру-
тения, отличающийся тем,
что, с целью увеличения активности
катализатора, он дополнительно со-
держит окись ниобия и двуокись тита-
на в качестве носителя для двуокиси
рутения с размером частиц двуокиси
титана 50 - 4000 Å при следующем со-
держании компонентов, мас. %:

Двуокись рутения	0,1 - 2,0
Окись ниобия	0,005 - 0,6
Двуокись титана	Остальное

Приоритет по при-
знакам:

30.06.80 количественный состав
катализатора и размеры
частиц двуокиси титана.
07.11.80 качественный состав ка-
тализатора.

(19) **SU** (11) **1083897** **A**

Изобретение относится к катализаторам для фоторазложения воды.

Разложение при облучении видимым светом основано на образовании в водном растворе активированных комплексов окислительно-восстановительной системы, способных на подходящем катализаторе реагировать с образованием водорода и кислорода.

Известен катализатор для фоторазложения воды из водных растворов метилвиологена, хинонов, соединений свинца, ванадия или железа, представляющий собой мелкодисперсный металл платиновой группы или его окисел [1].

Недостаток известного катализатора - его невысокая активность.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор для фоторазложения воды, представляющий собой двуокись рутения в порошкообразном или коллоидальном состоянии [2].

Недостатком указанного катализатора является его низкая активность.

При использовании двуокиси рутения в составе окислительно-восстановительной системы (дисперсии) состава, приведенного в табл. 1,

Т а б л и ц а 1

Компоненты	Концентрация	Состав, мас. %
RuO_2 100%	50 мг/150 мл	30,1
Pt	4,5 мг/150 мл	17,6
Рутений трисбипири- дил	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	5,8
Метилвиоло- ген	$2 \cdot 10$ моль/л	46,5

и при облучении лампой 250 Вт скорость выделения водорода составляет всего 1,33 мл/ч на 1 л дисперсии.

При облучении лампой 450 Вт скорость выделения водорода составляет 2,4 мл/ч на 1 л дисперсии.

Цель изобретения - увеличение активности катализатора.

Указанная цель достигается тем, что катализатор для фоторазложения воды, содержащий двуокись рутения, дополнительно содержит окись ниобия и двуокись титана в качестве носителя для двуокиси рутения с размером частиц двуокиси титана 50-4000 Å при следующем содержании компонентов, мас. %:

Двуокись рутения 0,1 - 2,0
Окись ниобия 0,005 - 0,6
Двуокись титана Остальное

Согласно изобретению активность катализатора возрастает, о чем свидетельствует увеличение скорости выделения водорода при осуществлении фоторазложения воды в идентичных с прототипом условиях эксперимента до 11-45 мл/ч на 1 л дисперсии для 450 Вт (против 2,4 мл/ч по прототипу).

Пример 1. Исходят из сернокислотного раствора $TiOSO_4$ и Fe^{++} получившихся из сернокислотного разложения ильменита (100 г ильменита обрабатывают 164 г H_2SO_4 разбавленной водой до концентрации H_2SO_4 90%), содержащего 0,2 мас. % ниобия (рассчитывается как отношение веса Nb_2O_3 к массе TiO_2 , источником ниобия служит ильменитный материал).

Раствор нагревают до 95-100°C и разбавляют водой из расчета 20 об.ч. воды на 80 об.ч. сернокислотного раствора.

По окончании гидролиза 100 г метатитановой кислоты (расчет ведется на TiO_2 в виде водной суспензии с концентрацией 250 г/л (в расчете на TiO_2 при перемешивании прибавляют к 200 мл 50 вес. % раствора $NqOH$ при 90°C).

Суспензию выдерживают при перемешивании в течение 2 ч при 70°C и затем после разбавления дистиллированной водой в соотношении (объемном) 1:1 фильтруют и отмывают до тех пор, пока содержание Nq_2O в промывных водах не станет < 1 г/л.

К полученному титанату натрия, диспергированному в воде в концентрации 200 г/л (как TiO_2), добавляют раствор HCl с концентрацией 30 вес. в таком количестве, чтобы после нагревания до 60°C с перемешиванием pH вновь стал равным $3 \pm 0,1$.

К полученной таким образом суспензии добавляют еще раствор HCl , имеющий концентрацию 30 мас. % в таком количестве, чтобы молярное отношение $HCl:TiO_2$ было равно 0,9. Полученную таким образом суспензию нагревают затем 2 ч при температуре кипения.

После завершения реакции суспензию разбавляют дистиллированной водой до достижения концентрации TiO_2 равной 100 г/л. Полученная таким способом дисперсия состоит из частиц игольчатой TiO_2 структурой рутила, имеющих размер в интервале 1000 - 2000 Å. В суспензию, содержащую 1 г TiO_2 , добавляют затем 1 мл раствора $RuCl_3$ (0,2 г $RuCl_3 \cdot H_2O$ / 100 мл H_2O).

Количество $RuCl_3$ таково, что в результате получают 0,1% TiO_2 . Полученную таким образом дисперсию гомогенизируют на ультразвуковой бане в

течение приблизительно 1 мин, а затем сушат под вакуумом, равным приблизительно 300 мм рт.ст. при 50°C в течение ночи.

Получают катализатор следующего состава, мас. %:

Двуокись рутения	0,1
Окись ниобия	0,2
Двуокись титана	Остальное

Полученный катализатор используют для разложения воды под действием солнечного света.

Водную дисперсию тонкоизмельченной Pt (с частицами, диаметром приблизительно 30 Å) примешивают к водной дисперсии катализатора. К полученной дисперсии при постоянном перемешивании добавляют трисбипиридилхлорид рутения и метилвиологен.

pH доводят до значения 4,7. Результирующая дисперсия имеет следующие концентрации:

Pt, мг/л	40
TiO ₂ (Nb)RuO ₂ , мг/л	500
Трисбипиридилхлорид рутения, моль/л	1·10 ⁻⁴
Метилвиологен, моль/л	5·10 ⁻³

25 мл дисперсии помещают в стеклянную колбу емкостью 35 мл, имеющую два оптических плоских окошка, содержимое колбы перемешивают. Для удаления воздуха дисперсию обрабатывают током азота. Для освещения образца видимым светом используют ксеноновую лампу мощностью 450 Вт. Из генерируемого лампой излучения исключают с помощью наполненного водой стеклянного сосуда толщиной 15 см и фильтра, задерживающего излучение с длиной волны меньше 400 мм, инфракрасные и ультрафиолетовые компоненты.

В ходе облучения дисперсию непрерывно перемешивают. Присутствующий в колбе газ затем подвергают анализу для определения концентраций H₂ и O₂. Установлено, что скорость образования водорода равна 45 мл/ч на 1 л раствора, а скорость образования O₂ равна 16 мл/ч на 1 л раствора.

Состав катализатора, вес. %:

TiO₂ 99,7; Nb₂O₅ 0,2; RuO₂ 0,1.

Содержание активных компонентов в дисперсии следующее, мас. %:

TiO ₂ (Nb ₂ O ₅)RuO ₂	26,40
Pt	2,11
Рутений трисбипиридил	3,38
Метилвиологен	68,11

Пример 2. Данный пример иллюстрирует использование катализатора по предшествующему примеру 1 в системе, где происходит окисление ЭДТК (Этилендиаминотетрауксусная кислота) и вследствие этого образуется только водород.

Используемая для этой цели дисперсия идентична дисперсии по примеру 1 за исключением того, что при-

сутствует ЭДТК в концентрации 5·10⁻² моль/л.

Дисперсию подвергают облучению видимым светом, как описано в примере 1.

5 Скорость образования водорода равна 300 мл/ч на 1 л раствора.

Состав водной дисперсии следующий мас. %:

10 TiO ₂ (Nb ₂ O ₅ /RuO ₂	3,1
Pt	0,2
Рутений трисбипиридил	0,4
Метилвиологен	7,8
15 ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота)	Остальное

Пример 3. В сернокислотный раствор TiOSO₄ и Fe⁺⁺, полученный сернокислотным разложением ильменита, добавляют H₂SO₄ в таком количестве, чтобы получить 0,4 мас. % Nb₂O₅ по отношению к TiO₂ затем нагревают до 95-100°C, разбавляют водой из расчета 20 об.ч. воды на 80 об.ч. сернокислотного раствора.

25 Полученную суспензию метатитановой кислоты фильтруют и промывают для удаления растворимых загрязнений

30 К концентрированной суспензии, содержащей 1 г TiO₂, добавляют раствор, содержащий 1 мг RuCl₃ (рассчитано на RuO₂), и таким образом в конечном продукте получают 0,1 мас. % RuO₂ по отношению к TiO₂. Затем продукт сушат под вакуумом приблизительно 110°C в течение ночи.

Полученный TiO₂ частично аморфен и имеет микрокристаллическую структуру анатаза. Образуются агрегаты первичных частиц, размер агрегата равен 1000-2000 Å, в то время как диаметр первичных частиц равен 50-150 Å.

40 Затем получают дисперсию катализатора с коллоидной Pt и трисбипиридилхлоридом рутения (в отсутствие метилвиологена).

45 Концентрация компонентов в дисперсии следующая:

Pt мг/л,	40
TiO ₂ (Nb) RuO ₂ , мг/л	500
50 Трисбипиридилхлорид рутения, моль/л	2·10 ⁻⁴
Итоговый pH дисперсии	4,5.

Затем дисперсию подвергают облучению видимым светом как в примере 1.

55 Установлено, что даже в отсутствие метилвиологена в системе генерируются H₂ и O₂. Скорость выделения водорода 2,5 мл/ч на 1 л раствора.

Состав катализатора следующий,

мас. %: TiO₂ 99,5; Nb₂O₅ 0,4; RuO₂ 0,1

Состав водной дисперсии следующий мас. %:

60 TiO ₂ Nb ₂ O ₅ RuO ₂	74,6
Pt	6
Рутений трисбипиридил	19,4

Пример 4. Получают дисперсию катализатора, описанную в примере 3, с коллоидной платиной (в отсутствии трисбипиридила рутения и метилвиологена).

Концентрация компонентов дисперсии, мг/л:

Pt 40
TiO₂ (Nb₂O₅) RuO₂ 500

Облучение проводят с помощью той же лампы, как и в примере 1, но в отсутствие фильтра, отсекающего излучение с длиной волны ниже 400 мкм, вследствие чего дисперсию подвергают действию ультрафиолетовых лучей.

Установлено, что в системе генерируются H₂ и O₂ несмотря на отсутствие окислительно-восстановительной системы на основе трисбипиридила рутения и метилвиологена. Скорость выделения водорода 15 мл/ч на 1 л раствора.

Состав активных компонентов, %:

TiO₂ (Nb₂O₅) RuO₂ 92,6
Pt 7,4

Пример 5. Аналогично примеру 3 готовят катализатор, содержащий, мас. %: TiO₂ 98,8; Nb₂O₅ 0,6; RuO₂ 0,5.

Готовят водную дисперсию состава, приведенного в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты	Концентрация	Состав, мас. %
TiO ₂ (Nb ₂ O ₅) RuO ₂	1 г/л	41,09
Pt	80 мг/л	3,29
Рутений трисбипиридил	1 · 10 ⁻⁴ моль/л	2,62
Метилвиологен	5 · 10 ⁻³ моль/л	53,00

Примечание: pH дисперсии соответствует 4,7.

Дисперсию подвергают облучению светом аналогично примеру 1. Скорость выделения водорода равна 25 мл/ч на 1 л раствора.

Пример 6. Приготавливают 5 катализаторов аналогично примеру 3, при соотношении компонентов, представленном в табл. 3.

Таблица 3

Проба	Содержание катализатора, мас. %	Состав, мас. %		
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	RuO ₂
A	0,1	99,5	0,4	0,1
B	0,3	99,3	0,4	0,3

Продолжение табл. 3

Проба	Содержание катализатора, мас. %	Состав, мас. %		
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	RuO ₂
5 C	0,5	99,1	0,4	0,5
10 D	1	98,6	0,4	1
E	2	97,6	0,4	2

Приготавливают 5 водных дисперсий, состава, приведенного в табл. 4.

Таблица 4

Компоненты	Концентрация	Состав, мас. %
25 TiO ₂ (Nb ₂ O ₅) Ru ₂	500 мг/л	26,40%
Pt	40 мг/л	2,11%
30 Рутений трисбипиридил	1 · 10 ⁻⁴ моль/л	3,38
Метилвиологен	5 · 10 ⁻³ моль/л	68,11

Примечание. pH дисперсии соответствует 4,7.

Дисперсии подвергают облучению видимым светом аналогично примеру 1. Наблюдаемая скорость выделения водорода приведена в табл. 5.

Таблица 5

Проба	Количество RuO ₂ мас. %	Скорость выделения водорода, мл/ч на 1 л
45 A	0,1	11
50 B	0,3	12,5
C	0,5	13
55 D	1	12
E	2	12,5

Пример 7. Катализатор готовят аналогично примеру 3, он содержит в себя 0,6 мас. % Nb₂O₅. Катализатор подвергают в течение 7 ч нагреванию до 950°C и выдерживают при этой температуре 10 мин. Размер первона-

чальных частиц TiO_2 колеблется между 1500 и 4000 Å. Эти частицы покрываются оболочкой RuO_2 , составляющего 0,5% от массы катализатора в соответствии с технологией из примера 1.

Состав катализатора, мас. %: TiO_2 98,9; Nb_2O_5 0,6; RuO_2 0,5.

Готовят водную дисперсию состава, приведенного в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Компоненты	Концентрация	Состав, мас. %
TiO_2 (Nb_2O_5) RuO_2	1 г/л	41,09
Pt	80 мг/л	3,29
Рутений трисбипиридил	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	2,62
Метилвиологен	$5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	53,00

П р и м е ч а н и е. pH дисперсии составляет 4,7.

Дисперсию подвергают облучению видимым светом, как показано в примере 1.

Скорость выделения водорода равна 12 мл/ч на 1 л раствора.

П р и м е р 8. Аналогично примеру 3 готовят катализатор, содержащий,

мас. %: RuO_2 0,2; Nb_2O_5 0,005; TiO_2 остальное.

Затем получают дисперсию катализатора с коллоидной платиной, приведенную в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Компоненты	Концентрация	Состав, мас. %
TiO_2 (Nb_2O_5) RuO_2	1 г/л	41,09
Pt	80 мг/л	3,29
Рутений трисбипиридил	$1 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л	2,62
Метилвиологен	$5 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л	53,00

П р и м е ч а н и е. Значение pH 4,7.

Дисперсию подвергают действию излучения видимого света как в примере 1.

Отмечено образование водорода со скоростью 10 мл/ч на 1 л раствора.

Преимуществом изобретения является возможность генерирования водорода при облучении видимым светом с более высокой производительностью, более чем в 5 раз превышающей производительность известных катализаторов.

Редактор А. Мотыль Составитель Т. Белослюдова
Техред Т. Фанта Корректор А. Ильин

Заказ 1795/56 Тираж 533 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4