ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 1, с. 46–49

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.15 : 541.183 : 670.3

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЦИРКОНИЯ

© 2019 г. Т. Н. Агаев[a], А. А. Гарибов[a], В. И. Гусейнов[a], С. З. Меликова[a,*], М. М. Тагиев[b], С. З. Джафарова[b]

[a] Национальная академия наук Азербайджана, Институт радиационных проблем, Баку, Азербайджан

[b] Азербайджанский государственный экономический университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: sevinc.m@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.03.2018 г.

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом и каталитическом разложении воды на поверхности нано-Zr. Изучено влияние γ-излучений на систему нано-Zr + H_2O при различных температурах. Определены значения скоростей накопления и радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-каталитических процессах. Выявлены вклады каталитических и радиационно-каталитических процессов при накоплении молекулярного водорода в контакте нано- Zr с водой.

Ключевые слова: нано-цирконий, γ-излучения, молекулярный водород, радиолиз

DOI: 10.1134/S0044453719010023

Известно, что наноразмерные порошки циркония и диоксида Zr находят применение в различных технических изделиях. Одними из таких изделий являются топливные ячейки – устройства, которые служат для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Топливные ячейки работают при достаточно высоких температурах, а для того, чтобы обеспечить их высокое качество, используют наноразмерные порошки, в частности циркония и диоксида циркония. При использовании нано-Zr в качестве компонента конструкционного материала, необходимо учитывать наличие фазовых переходов при высоких температурах [1–6].

Цирконий принадлежит к числу таких редких металлов, который в силу исключительных свойств широко применяется в атомной энергетике, радиоэлектронике и ряде других отраслей техники. В связи с развитием атомной энергетики, цирконий привлек к себе внимание как возможный конструкционный материал для энергетических ядерных реакторов. Это привело к организации промышленного производства гибкого циркония и сплавов на его основе. Ценность циркония как конструкционного материала для атомной науки и техники определяется тем, что он имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов (0.2 барн), высокую антикоррозионную стойкость, хорошие механические свойства [7–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиолиз воды проводили в статических условиях, в специальных кварцевых ампулах. Количество нано-Zr в ампулах составляло примерно 4×10^{-2} г. Для исследований взяли бидистилированную воду. Воду в ампулы вводили двумя методами. В первом случае – воду из парового состояния адсорбировали ($H_2O_п$) на поверхность нано-Zr при $T = 77$ K. Количество введенной воды в ампулы соответствовало плотности паров воды в ампулах, при $\rho = 5$ мГ/см^3. В исследуемых интервалах температур, происходит равновесие между количеством воды в паровом и адсорбированном состоянии. Во втором случае – воду из калибровочного объема ввели в ампулы до полного покрытия образца нано-Zr жидкой водой массой $m_ж = 0.2$ г. Затем ампулы с образцами охлаждали до 77 K и запаивали.

Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике ^{60}Co. Мощность поглощенной дозы гамма-излучения определяли химическими-ферросульфатным, циклогексановым и метановыми дозиметрами [13]. Анализ продуктов радиационно-гетерогенных процессов проводили на газохроматографе “Agilent-7890”.

Рентгенофазовым методом установлено, что используемый образец существует в двух кристаллических модификациях:

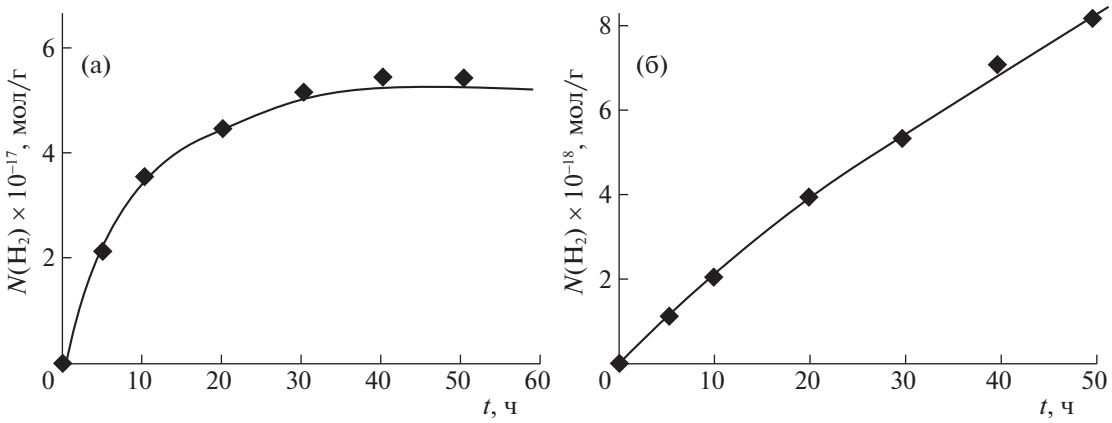

Рис. 1. Кинетическая кривая образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах нано-Zr + $H_2O_п$ (а), нано-Zr + $H_2O_ж$ (б) при $T = 300$ K, $D = 0.15$ Гр/с.

α-Zr с гексагональной решеткой типа магния ($a = 3.231$ Å; $c = 5.148$ Å; $z = 2$; пространственная группа $P6_3/mmc$), β-Zr с кубической объемно-центрированной решеткой ($a = 3.61$ Å, $z = 2$, пространственная группа $Im3m$). Показано, что адсорбция воды в наноцирконии происходит по молекулярному и диссоциативному механизму. Зарегистрированы промежуточные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: ион-радикалы молекулярного кислорода, пероксид водорода, гидрид циркония и гидроксильные группы. Проведен сравнительный анализ изменения полос поглощения молекулярной воды и поверхностно гидроксильных групп, зависящих от температуры, а также выявлена стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом процессе разложения воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах нано-Zr + $H_2O_ж$ и нано-Zr + $H_2O_п$. Нано-Zr как конструкционный материал, обладает радиационной стойкостью и работоспособностью в ядерных реакторах. Радиационно-каталитическая активность нано-Zr определяется двумя методами, как было указано в экспериментальной части. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии нано-Zr в двух состояниях. Из начальных линейных частей кинетических кривых определены значения скоростей и радиационно-химического выхода водорода в исследуемых системах [14].

Таблица 1. Значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях при $T = 300$ K

№	Облучаемые системы	$W(H_2)$, молекул г$^{-1}$ с$^{-1}$	$G(H_2)$, молекул/100 эВ
1	Zr + $H_2O_п$	1.22×10^{13}	1.3
2	Zr + $H_2O_ж$	6.67×10^{13}	7.1

На кинетической кривой, показанной на рис. 1(а), можно выделить два участка:

I – область, которая характеризуется относительно большой скоростью накопления водорода на начальных линейных участках;

II – относительно медленная стадия накопления молекулярного водорода.

На кинетической кривой, показанной на рис. 1(б), можно рассмотреть рост скорости накопления молекулярного водорода. Это еще раз свидетельствует о том, что при покрытом полностью водой слое катализатора в реакторе, в процессе разложения воды – участвуют не только энергоносители, полученные на основе зонных переходов, но и δ-электроны с малой энергией, а также эмитированные электроны. Поэтому, в конечном итоге выход водорода в нано-Zr + $H_2O_ж$ больше, чем в нано-Zr + $H_2O_п$. Из табл. 1 видно, что при гетерогенном радиолизе воды в состоянии полного покрытия слоя наноциркония (нано-Zr + + $H_2O_ж$), наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода в ~5.4 раза больше, чем при гетерогенном радиолизе воды в адсорбированном состоянии на поверхности наноциркония. Это свидетельствует о том, что в случае наноциркония в объеме воды, существует эффективный перенос энергии от твердой фазы к молекулам воды.

Наличие на кинетических кривых, второй медленной стадии радиолиза, свидетельствует о том, что существует диффузионно затрудненная стадия гетерогенного радиолиза воды в присутствии наноциркония при $T = 300$ K.

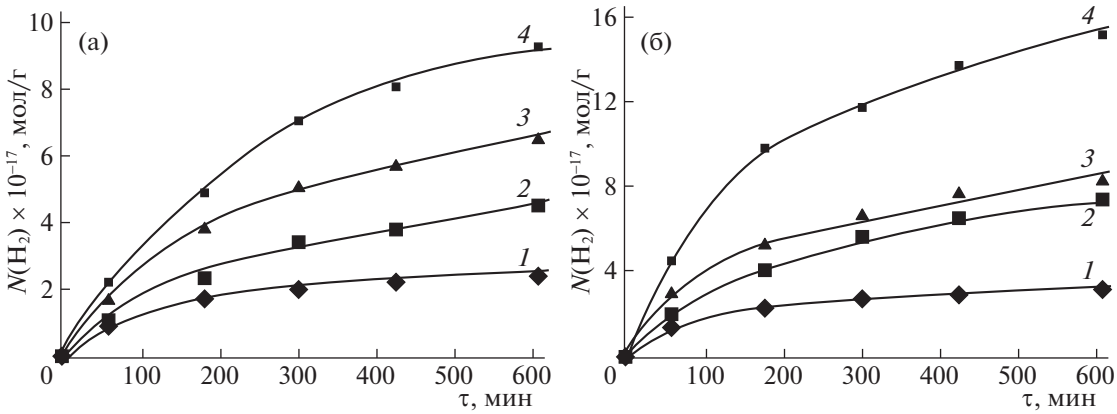

Рис. 2. Кинетика накопления молекулярного водорода при каталитическом (а) и радиационно-каталитическом (б) разложении воды на поверхности нано-Zr, при различных температурах: *1* – 373, *2* – 473, *3* – 573, *4* – 673 K (ρ_{H_2O} = = 5 мГ/см^3, D = 0.32–0.26 Гр/с).

Влияния температуры на скорости образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды, изучены на примере систем нано-Zr + $H_2O_п$, так как повышение температуры в системе нано-Zr + $H_2O_ж$ в замкнутых ампулах, экспериментально невозможно.

Выявлено, что при $T \geq 373$ K, диоксид циркония обладает термокаталитической активностью в процессе разложения воды [15]:

$$H_2O_п \rightarrow H_2 + (1/2)O_2. \quad (1)$$

Экспериментально можно получить информацию о радиационно-каталитических и каталитических процессах накопления водорода при радиационно-гетерогенных процессах разложения воды. Терморадиационные и термические процессы разложения воды в присутствии наноциркония проведены при идентичных условиях.

С целью выявления закономерностей влияния температуры на радиационно-гетерогенные процессы в системе нано-Zr–вода проведены исследования накопления молекулярного водорода при различных температурах. Кинетические кривые радиационно-каталитических и каталитических процессов разложения воды при температурах T = 373–673 K, приведены на рис. 2. С увеличением температуры, вторая медленная стадия процесса накопления водорода на некоторых кривых не наблюдается.

Радиационная составляющая радиационно-термических процессов в первом приближении определена как:

$$W_p(H_2) = W_{pT}(H_2) - W_T(H_2), \quad (2)$$

где $W_p(H_2)$ – скорость образования молекулярного водорода при радиационно составляющем процессе; $W_{pT}(H_2)$ и $W_T(H_2)$ – скорости образования молекулярного водорода при радиационно-термическом и термическом процессе разложения воды.

По значению скоростей образования молекулярного водорода при радиационно составляющих радиационно-термических процессов разложения воды, определены значения радиационно-химических выходов (табл. 2).

Сравнение значений выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном процессе в системе нано-Zr + $H_2O_п$ в интервале температур T = 300–673 K показывает, что температура стимулирует процесс гетерогенного радиолиза и при этом выход водорода растет линейно с температурой от 1.3 до 8.4 мол./100 эВ.

Таблица 2. Значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-каталитических, каталитических и радиационных процессах разложения воды в системе нано-Zr + $H_2O_п$ при различных температурах

T, K	$W_{pT}(H_2)$, мол, г$^{-1}$ с$^{-1}$	$W_T(H_2)$, мол, г$^{-1}$ с$^{-1}$	$W_p(H_2)$, мол, г$^{-1}$ с$^{-1}$	$G(H_2)$, молекул/100 эВ
300	–	–	1.22×10^{13}	1.3
373	4.1×10^{13}	2.6×10^{13}	1.5×10^{13}	2.1
473	5.56×10^{13}	2.77×10^{13}	2.79×10^{13}	3.7
573	8.88×10^{13}	5.00×10^{13}	3.88×10^{13}	5.17
673	1.33×10^{14}	0.70×10^{14}	0.63×10^{14}	8.4

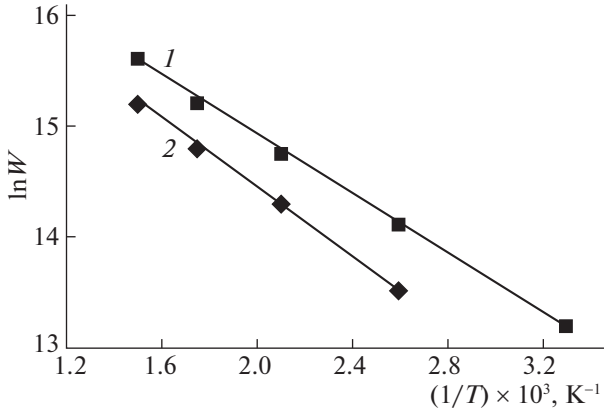

Рис. 3. Зависимости ln W от обратной температуры при радиационно-каталитическом (*1*) и каталитическом (*2*) разложении воды в присутствии нано-Zr + H_2O.

На рис. 3 показаны зависимости скоростей радиационно-термических (1) и термических (2) процессов накопления молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в присутствии наноциркония. На основе температурной зависимости скоростей процессов в аррениусовских координатах определены значения энергии активации.

Энергии активации радиационно-термических и термических процессов накопления молекулярного водорода равны E_a = 22.3 и 33.8 кДж/моль соответственно. Энергия активации процесса термического разложения воды в присутствии нано-Zr больше, чем при радиационно-термическом процессе. В радиационно-термическом процессе разложения воды участвуют радиационно-генерированные активные центры поверхности и вторичные электронные излучения, которые обладают большей энергией, чем термически активные центры. Поэтому энергия активации процесса накопления молекулярного водорода растет в термических процессах по сравнению с радиационно-термическими [14, 15].

Таким образом, исследована кинетика накопления молекулярного водорода при γ-радиолизе чистой воды и системы нано-Zr + H_2O. Установлено, что радиационно-химический выход для нано-Zr + + H_2O больше ($G(H_2)$ = 1.30 молек./100 эВ), чем при радиолизе чистой воды ($G(H_2)$ = 0.45 мол./100 эВ). Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиационных, радиационно-каталитических и каталитических процессах в контакте нано-Zr с водой. Показано, что образование поверхностно-активных центров и вторичных электронов в присутствии нано-Zr, обусловливает увеличение скоростей накопления молекулярного водорода при каталитических и радиационно-каталитических процессах в системе нано-Zr + H_2O. Установлено, что начиная с $T \geq 373$ K в нано-Zr при протекании каталитических и радиационно-каталитических процессов происходит накопление поверхностно-активных центров разложения воды [2, 16–18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumbhar A.G., Bhardwaj Y.K., Naik D.B.* // Current science. 2014. V. 107. № 1. P. 88.
2. *Petrik N.G., Alexsandrov A.B., Vall A.I.* // J. of Physical Chemistry B. 2001. V. 56. P. 5935.
3. *LaVerne J.A.* // Ibid. 2005. V. 109. P. 5395.
4. *LaVerne J.A.* // Radiation Research. 2000. V. 153. P. 196.
5. *LaVerne J.A.* // Ibid. 2000. V. 153. P. 487.
6. *LaVerne J.A., Pimblott S.M.* // J. of Physical Chemistry A. 2000. V. 104. P. 9820.
7. *Pimblott S.M., LaVerne J.A.* // Ibid. 1990. V. 94. P. 488.
8. *Green N.J.B., LaVerne J.A.* // Radiation Physics and Chemistry. 1988. V. 32. P. 99.
9. *LaVerne J.A., Schuler R.H.* // J. of Physical Chemistry. 1983. V. 87. P. 4564.
10. *Seino S., Fujimoto R., Yamamoto T.A.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 1709.
11. *Sawasaki T., Tanabe T., Yoshida T., Ishida R.* // J. of Radioanalitical and nuclear chemistry. 2003. V. 255. № 2. P. 271.
12. *Агаев Т.Н., Иманова Г.Т.* // Актуальные проблемы химии высоких энергий. Москва. 2015. С. 110.
13. *Пикаев А.К.* Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. 312 с.
14. *Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. и др.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 4. С. 281.
15. *Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Мамедъярова И.А.* // Transactions of Azerbaijan National Academy Of Sciences. 2015. № 5. С. 55.
16. *Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Эюбов К.Т.* // Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 5 (99). С. 48.
17. *Seino S., Yamamoto T.A., Fujimoto R. et al.* // J. of Nuclear Science and Technology. 2001. V. 38. № 8. P. 633.
18. *Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Гусейнов В.И.* // Вопросы атомной науки и техники. 2017. № 5 (111). С. 27.