

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.14:543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТА В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

© 2022 г. Т. Н. Агаев¹, С. З. Меликова¹, *, З. А. Мансимов¹, М. М. Тагиев²

¹Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Б. Вагабзаде 9, Баку, AZ1143 Азербайджан

²Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1143 Азербайджан

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

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Исследовано влияние содержания алюминия в составе алюмосиликата на его радиационно-каталитическую активность в процессе радиолитического разложения воды при различных температурах. Выявлено, что при малых содержаниях алюминия наступает стационарная область и в этой области наблюдается увеличение радиационно-каталитической активности в 2.5 раза по сравнению с исходным силикагелем. Установлено, что только определенная часть алюминия введенная в состав алюмосиликата играет роль радиационно-каталитически активных центров в процессе разложения воды.

DOI: 10.31857/S0044185622040039

ВВЕДЕНИЕ

Формирование структуры алюмосиликатных систем придает им особые поверхностные физико-химические свойства, которые представляют большой интерес в области радиационного катализа и радиационного материаловедения. Многие из этих свойств являются функцией состава, структуры и условий предварительной обработки алюмосиликатных систем [1–5]. Анализ литературного материала показывает, что алюмосиликатные системы являются одними из перспективных катализаторов в области радиационно-каталитического превращения веществ [6–8]. Установлено, что алюминиевые акцепторные центры играют роль радиационно-каталитически активных центров разложения воды [9]. Взаимосвязанное изучение влияния содержания алюминия на радиационно-каталитическую активность и процессы накопления неравновесных носителей заряда в алюмосиликате представляет большой интерес при разработке научных основ подбора катализатора для радиолитических процессов превращения веществ. Алюмосиликатные системы могут быть использованы так же, как модельные системы изучения закономерностей радиационно-каталитического действия и поверхностных радиационных процессов в зависимости от состава и поверхностных акцепторных свойств соединений.

С этой целью в данной работе исследовано влияние содержания Al в составе алюмосиликата

на его радиационно-каталитическую активность в процессе разложения воды при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью выявления закономерностей влияние содержания алюминия на радиационно-каталитическую активность и вклада алюминиевых акцепторных центров в процессе разложения воды синтезированы алюмосиликаты с различным содержанием алюминия. Алюмосиликат синтезировали взаимодействием свежесажженного геля, полученного путем гидролиза SiCl_4 с раствором сернокислого алюминия в кислой среде [10]. Избытки Cl^- и SO_4^{2-} отмывали дистиллированной водой. Полученные гидрогели высушивали сначала при 323, а затем при 393 К. Термообработку образцов проводили в воздушной среде при 873 К в течение 48 ч. Содержание атомов Al в составе Al–Si варьировали от 10 до 70% относительно атомов Si. Содержание алюминия в составе синтезированных алюмосиликатов определено химическим методом по [10]. Удельную поверхность полученных образцов определяли методом БЭТ по адсорбции N_2 . Она изменялась в интервале $S = 280\text{--}296 \text{ м}^2/\text{г}$. Радиационно-каталитическое и радиационно-термокаталитическое разложение воды проводили в статических условиях в кварцевых ампулах объемом $V = 0.25\text{--}0.3 \text{ см}^3$ по методике

Таблица 1. Влияние содержания алюминия на радиационно-термокаталитическую активность алюмосиликата при радиолитизе воды

Образец катализатора	Содержание алюминия в составе катализатора C_{Al} , %	$G(H_2)$, мол./100 эВ
Исходный силикагель	0	2.05
Алюмосиликат	10	2.75
»	24	3.40
»	37	3.85
»	63 и 67	3.85

[8]. Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы гамма-излучения определяли химическими-ферросульфатным методом [11]. Образцы катализаторов в ампулах подвергали термообработке при 873 К попеременно 1 ч в воздухе $P = 10^{-3}$ Па в течение 8 ч, затем термовакuumировали при $P = 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. Адсорбцию паров воды проводили в объемно-адсорбционной установке. Продукты радиолитиза анализировали хроматографически на "Agilent-7890".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды при степени заполнения воды $\Theta = 1$ при $T = 300$ К. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды при $T = 300$ К приведены на рис. 1. На основе кинетических кривых определены скорости образования и радиационно-химические выходы молекулярного водорода. Зависимость $G(H_2)$ от содержания алюминия в составе алюмосиликата приведена на рис. 2.

Как видно на рисунке, в зависимости $G(H_2)$ от C_{Al} стационарная область наблюдается при ма-

лых содержаниях алюминия ($C_{Al} = 10\%$) и в этой области значений C_{Al} наблюдается увеличение радиационно-каталитической активности в 2.5 раза по сравнению с исходным силикагелем. Это свидетельствует о том, что только определенная часть Al, введенная в состав алюмосиликата, играет роль радиационно-каталитически активных центров в процессе разложения воды.

С целью выявления закономерностей влияния температуры на радиационно-термокаталитические активности синтезированных образцов в процессе разложения воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при $T = 723$ К. Установлено, что при этой температуре исследованные образцы алюмосиликата обладают термокаталитической активностью в процессе разложения воды [8]. На рис. 3 приведена зависимость $G_{общ}(H_2)$ определенного по значению $W_p(H_2)$ от плотности паров воды (ρ_{H_2O}) в реакционной среде для образцов с различным содержанием Al. Как видно на рисунках, зависимость описывается выражением:

$$G(H_2) = kb\rho_{H_2O}/(1 + b\rho_{H_2O}),$$

где k – кажущаяся константа скорости радиационно-каталитического разложения воды; b – константа адсорбционного равновесия; ρ_{H_2O} – плотность паров воды. Как видно из рис. 3 во всех

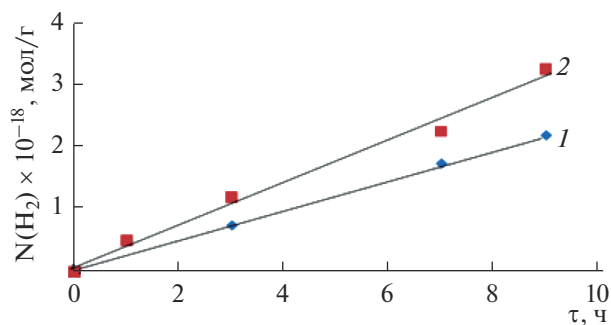


Рис. 1. Кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды в присутствии алюмосиликатов с различным содержанием алюминия при $T = 300$ К, 1 – 10.5%, 2 – 24.1% Al.

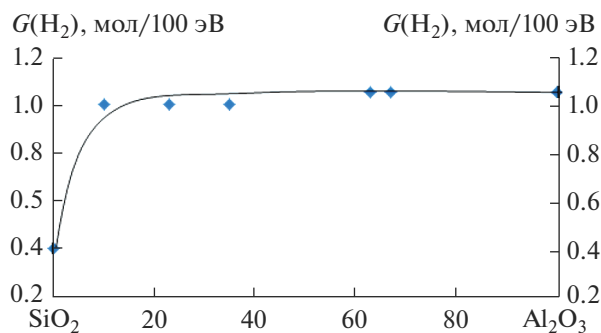


Рис. 2. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ при разложении воды в системе Al–Si от содержания алюминия в составе катализатора, $T = 300$ К, $D = 0.30$ Гр/с.

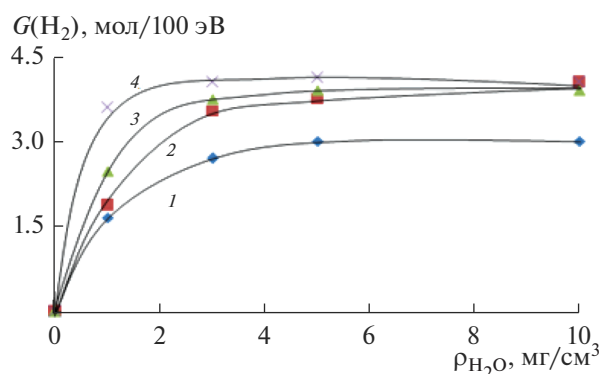


Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды от плотности паров воды в присутствии Al–Si с содержанием Al: 1 – 10.5; 2 – 37.3; 3 – 55.1; 4 – 63.2 и 68.7%, $T = 723$ К, $D = 0.30$ Гр/с.

зависимостях в области значений $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \geq 5$ мг/см³ наблюдается стационарная область. Зависимость $G(\text{H}_2)$ от содержания алюминия в составе алюмосиликата приведена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, что введение в состав силикагеля алюминия вызывает увеличение радиационно-термокаталитической активности в процессе разложения воды.

Наблюдаемые закономерности влияния содержания алюминия на радиационно-каталитическую и радиационно-термокаталитическую активности в процессе разложения воды и на электроноакцепторные свойства поверхности алюмосиликата [1] свидетельствуют о том, что электроноакцепторные центры – координационно ненасыщенные Al^{3+} (к.н. Al^{3+}) являются центрами радиационно-каталитического разложения воды [3]. Адсорбция молекул воды на электроноакцепторные центры к.н. Al^{3+} приводит к деформации электронной структуры воды, которая в конечном итоге может привести к их распаду [3].

При радиационно-термокаталитическом процессе разложения воды выход водорода увеличивается примерно в 2.5 раза, а стационарная область в зависимости $G(\text{H}_2)$ от C_{Al} смещается к области больших значений C_{Al} по сравнению с радиационно-каталитическим процессом разложения воды. На основании полученных нами результатов можно сделать заключение о том, что на поверхности алюмосиликатных систем имеются различные по силе льюисовские кислотные центры. Незначительная их часть является сильными центрами и участвует в процессе радиационно-каталитического разложения воды при 300 К. С увеличением температуры до 723 К спектр льюисовских кислотных центров, принимающих участие в процессе радиационно-каталитического разложения воды, расширяется. Повышение тем-

пературы приводит к активации менее активных льюисовских центров.

Таким образом, радиационно-каталитические действие алюмосиликата в процессе получения H_2 из воды заключается в переносе энергии от катализаторов к молекулам воды посредством неравновесных носителей заряда. Перенос энергии от катализатора к адсорбированным молекулам воды осуществляется на алюминиевых акцепторных центрах алюмосиликата, поэтому радиационно-каталитическая активность алюмосиликатных систем является функцией содержания алюминия в их составе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунина Е.В., Захарова М.Н. Электроноакцепторные свойства поверхности алюмосиликатов, полученных нанесением оксида алюминия на силикагель // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. В. 5. С. 1143–1147.
2. Захарова М.Н. Акцепторные свойства ионов алюминия на поверхности оксида алюминия и алюмосиликатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 1988. С. 20.
3. Зюбин А.С., Литинский А.О., Хайкина Е.А. Неэмпирические модельные расчеты индексов кислотности и основности поверхностных групп SiO_2 , Al/SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Серия: Химическая. 1987. № 6. С. 1211–1215.
4. Казанский В.Б. Теория брэнстедовской кислотности кристаллических и аморфных алюмосиликатов // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. В. 6. С. 1334–1347.
5. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В., Малевич В.И. Формирование структуры аморфного алюмосиликатного катализатора и его льюисовских кислотных центров // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 3. С. 706–712.
6. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мирзоев М.Н. Радиолиз воды в присутствии уранил-силиката // Журн. физической химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1676–1681.
7. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Меликова С.З. Гетерогенный радиолиз воды в присутствии радий-силиката // Вопросы атомной науки и техники: Сер. “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. 2016. № 4. С. 26–31.
8. Гарибов А.А., Велибекова Г.З., Агаев Т.Н. и др. Закономерности переноса энергии при гетерогенном радиолизе воды в присутствии аморфного алюмосиликата // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 204–209.
9. Пельменчиков А.Г., Сенченя И.Н., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Квантовохимическое исследование льюисовских кислотных центров алюмосиликатов // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 223–229.
10. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов, Новосибирск. Наука. 1983. С. 46.
11. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: 1975. С. 312.