

ГЕТЕРОГЕННЫЙ РАДИОЛИЗ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ РАДИЙ-СИЛИКАТА

Т.Н. Агаев, З.А. Мансимов, С.З. Меликова

*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана,
Баку, Азербайджан*

E-mail: agayevteymur@rambler.ru

Синтезированы радий-силикаты с различными активностями радия. Для сравнения изучены радиационно-каталитические активности радий-силиката (с активностью радия 6100 Бк/г) и исходного силикагеля в процессе радиолитического разложения воды. Гетерогенный радиолиз воды изучен в адсорбированном и жидком состояниях в контакте с образцами радий-силиката и силикагеля. Выявлены влияния радий-катионов, состояния воды и температуры процессов на выход молекулярного водорода. Предложены механизмы гетерогенного радиолиза воды с участием исследуемых образцов радий-силиката и силикагеля.

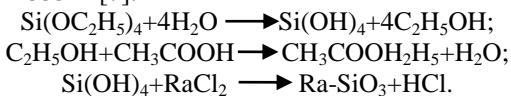
Радий-силикаты представляют большой интерес в области ядерной технологии благодаря радиационной и термической стойкостям и уникальным физико-химическим свойствам. Поэтому долгие годы радий-силикаты находятся в центре внимания ученых; получены интересные результаты по влиянию различных видов излучения на физико-химические свойства радий-силикатов [1–3]. В последнее время научный интерес к радий-силикатам расширился; проводятся широко-масштабные исследования их различных свойств под действием ионизирующих излучений [4–6].

Цель настоящей работы – исследование кинетики получения молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды на поверхности радий-силиката при различных температурах (300...673 К).

Приведены результаты исследований радиационно-гетерогенного разложения воды в присутствии радий-силиката с активностью радия 6100 Бк/г при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтезированы радий-силикаты с различным содержанием радия путем гидролиза тетраэтилортосиликата в среде уксусной кислоты при $T = 333$ К [7]:



Образцы подвергались обработке вначале при $T = 373$ К в воздушной среде в течение $\tau = 24$ ч, а затем при $T = 473$ К в вакууме ($P \approx 10^{-3}$ мм рт. ст.) в течение $\tau = 36$ ч. После чего термовакuumная обработка проводилась при $T = 873$ К, $\tau = 12$ ч. Активность радия в составе синтезированных образцов, определенная γ - и α -спектрометрическими методами [7], изменяется в интервале 260...6100 Бк/г. Радиационно-каталитическое действие радий-силиката изучено на примере образцов с относительно высокой активностью, которая составляет 6100 Бк/г. Гетерогенный

радиолиз воды проводили в статических условиях в специальных ампулах. Количество радий-силиката в ампулах примерно $m = 4 \cdot 10^{-2}$ г. Для исследований брали бидистиллированную воду, которую вводили в ампулы двумя методами.

В первом случае воду из парового состояния адсорбировали (H_2O_s) на поверхность радий-силиката при $T = 77$ К. Количество вводимой воды в ампулы соответствует плотности паров воды в ампулах ($\rho = 5$ мг/см³). В исследуемых интервалах температур присутствует равновесие между количеством воды в паровом и адсорбированном состояниях.

Во втором случае воду из калибровочного объема вводили в ампулы до полного покрытия образца радий-силиката водой (в жидком состоянии) массой $m_{\text{ж}} = 0,2$ г. Затем ампулы с образцами охлаждали до 77 К и запаивали.

Радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы γ -излучения определялась химическими (ферросульфатным, циклогексановым и метановым) дозиметрами [8, 9], а поглощенная доза облучения в исследуемых системах – отношением их электронных плотностей к дозиметрическим системам.

Анализ продуктов радиационно-гетерогенных процессов проводили на газохроматографе «Цвет-102» и газоанализаторе «Газохром-3101».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах $\text{RaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_n$ и $\text{RaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии радий-силиката в двух состояниях.

На основе начальных линейных частей кинетических кривых определены значения скоростей ($W(\text{H}_2)$) и радиационно-химический выход водорода ($G(\text{H}_2)$) в исследуемых системах.

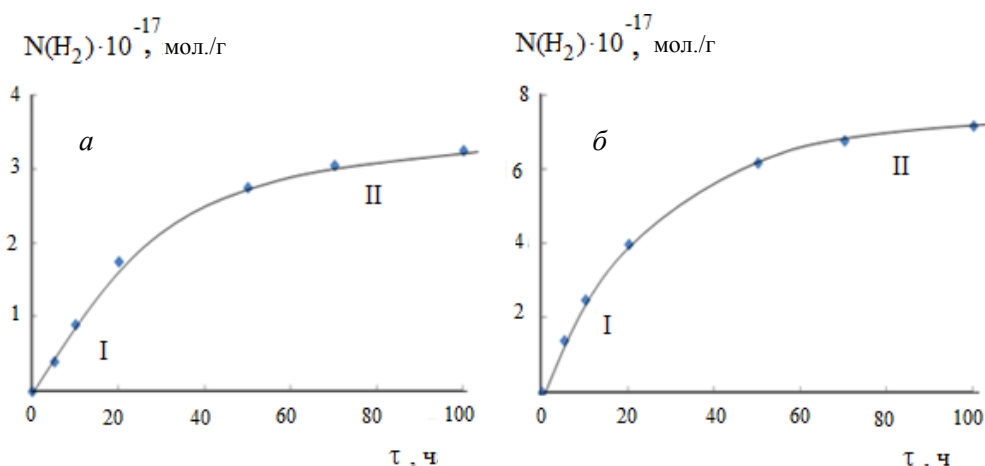


Рис. 1. Кинетика образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах: радий-силикат+H₂O_{адс} (T = 300 K; ρ_{H₂O} = 5 мз/см³; D = 0,28 Гр/с) (а) и радий-силикат+H₂O_ж (T = 300 K; m_{H₂O} = 0,02 г; D = 0,28 Гр/с) (б)

Как видно, кинетические кривые накопления молекулярного водорода в обеих системах по форме являются одинаковыми. Таким образом, можно выделить два участка, характеризующиеся: I – относительно большой скоростью накопления молекулярного водорода на начальных линейных участках и II – относительно медленной скоростью накопления молекулярного водорода.

Значения скоростей накопления молекулярного водорода и радиационно-химических выходов

определены по начальным линейным областям кинетических кривых.

Как видно из табл. 1, при гетерогенном радиолизе воды (в жидком состоянии) и полном покрытии радий-силиката (радий-силикат+H₂O_ж) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода примерно в 3,6 раза больше, чем в случае гетерогенного радиолиза воды в адсорбированном состоянии на поверхности радий-силиката. Это свидетельствует об эффективном переносе энергии от твердой фазы к молекулам воды в случае нахождения радий-силиката в объеме воды.

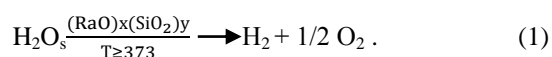
Таблица 1

Значения скорости и радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях (T = 300 K)

Облучаемые системы	W(H ₂), мол.·г ⁻¹ ·с ⁻¹	G(H ₂), мол./100 эВ
1. Радий-силикат + H ₂ O _{адс}	2,22·10 ¹²	0,13
2. Радий-силикат + H ₂ O _ж	0,83·10 ¹³	0,47

Наличие на кинетических кривых второй медленной стадии радиолиза свидетельствует о том, что существует диффузионная затрудненная стадия гетерогенного радиолиза воды в присутствии радий-силиката при 300 K. Влияние температуры на скорость образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды изучено на примере системы (RaO)_x(SiO₂)_y+H₂O_с, так как повышение температуры в системе радий-силикат+H₂O_ж в замкнутых ампулах экспериментально невозможно.

Выявлено, что при T ≥ 473 K радий-силикаты обладают термокаталитической активностью в процессе разложения воды [10]:



Экспериментально можно получить информацию о радиационно-термических и термических процессах накопления водорода при радиационно-гетерогенных процессах разложения воды. Для правомерности разделения на составные части проведены при идентичных условиях терморрадиационные и термические процессы разложения воды в присутствии радий-силиката.

Кинетические кривые радиационно-термических и термических процессов разложения воды при температурах T = 373...673 K приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, с увеличением температуры вторая медленная стадия процессов накопления водорода, которая имеет место при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в присутствии радий-силиката при T = 300 K, не наблюдается. На всех кинетических кривых после определенного времени наблюдается стационарная область. Радиационная составляющая радиационно-термических процессов в первом приближении определена как разность:

$$W_p(\text{H}_2) = W_{\text{рт}}(\text{H}_2) - W_t(\text{H}_2). \quad (2)$$

По скоростям радиационно составляющих радиационно-термических процессов разложения воды определены значения радиационно-химических выходов. Полученные значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода приведены в табл. 2.

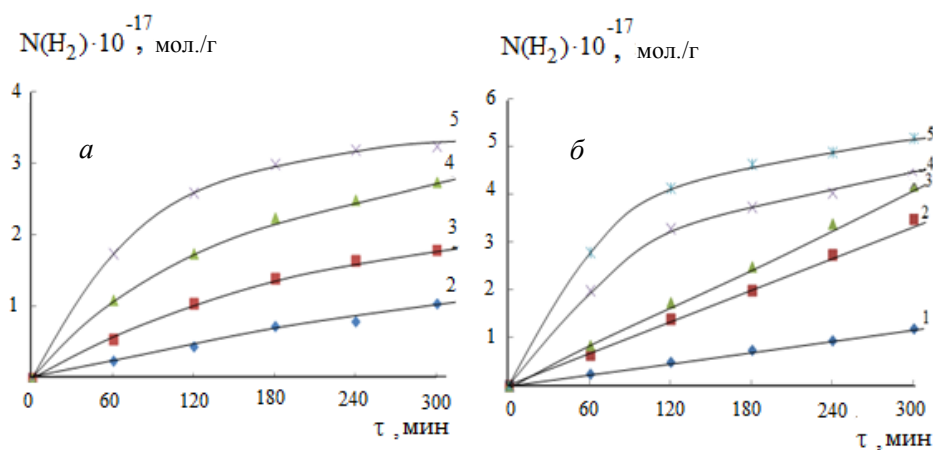


Рис. 2. Кинетические кривые получения водорода при термическом (а) и радиационно-термическом (б) разложениях воды на поверхности $RaO-SiO_2$ при $\rho_{H_2O} = 5 \text{ мг/см}^3$, $D = 0,28 \text{ Гр/с}$:
1 – 373; 2 – 473; 3 – 573; 4 – 623; 5 – 673 К

Значения скоростей (мол. \cdot г $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$) и радиационно-химических выходов (мол./100 эВ) молекулярного водорода при радиационно-термических и термических процессах разложения воды в системе радий-силикат+ $H_2O_{\text{алс}}$ и при различных температурах

Таблица 2

$T, \text{ К}$	$W_{\text{рт}}(H_2) \cdot 10^{-13}$	$W_{\text{т}}(H_2) \cdot 10^{-13}$	$W_{\text{р}}(H_2) \cdot 10^{-13}$	$G(H_2)$
373	–	–	0,42	0,18
473	1,75	0,06	1,69	0,85
573	3,05	0,11	2,94	1,12
623	5,28	2,78	3,00	1,34
673	8,61	4,44	4,17	1,63

Сравнение значений выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенных процессах в системе радий-силикат+ $H_2O_{\text{алс}}$ в интервале температур 300...673 К показывает, что температура стимулирует процесс гетерогенного радиолитического разложения, и выход водорода линейно растет с температурой от 0,18 до 1,63 мол./100 эВ. На основе температурной зависимости скорости процессов в аррениусовских

координатах (рис. 3) определены значения энергий активации радиационно-термических и термических процессов, которые в пределах точности определения являются приблизительно одинаковыми ($E_a = 13,45 \dots 15,4 \text{ кДж/моль}$). Это свидетельствует о том, что в радиационно-термических процессах более энергоемкой стадией являются термически составляющие процессы.

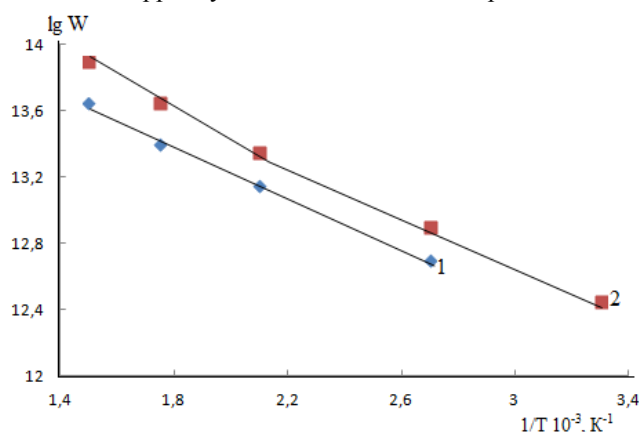


Рис. 3. Температурные зависимости скорости образования водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) процессах в присутствии $RaO-SiO_2$

Для выяснения влияния катионов радия на радиационно-каталитическую активность силиката в процессе радиолитического разложения воды по формулам (1) и (2) синтезирован чистый силикат

$Si(OH)_4$. Полученные образцы термической и термовакуумной обработками приводили в стабильную форму силикагеля.

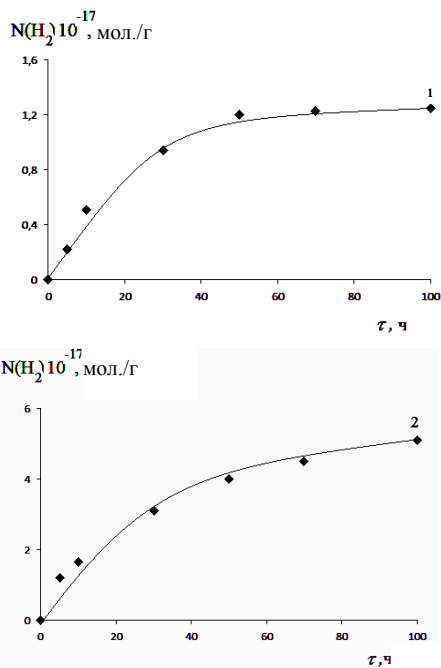


Рис. 4. Кинетика образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах: $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (1) ($T = 300 \text{ K}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ мг/см}^3$; $D = 0,28 \text{ Гр/с}$) и $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ (2) ($T = 300 \text{ K}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ г}$; $D = 0,28 \text{ Гр/с}$)

Радиационно-гетерогенные процессы разложения воды проводили, как и для радий-силиката, двумя методами.

В первом методе вода находилась в адсорбированном состоянии ($\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$), во втором – в воде находился силикагель ($\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$). Кинетические кривые накопления молекулярного водорода для обеих систем приведены на рис. 4.

Для сравнения с радий-силикатом в системе $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ изучено влияние температуры ($T = 673 \text{ K}$). На рис. 5 приведены кинетические кривые получения водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложениях воды в присутствии $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$. В табл. 3 показаны значения скоростей и радиационно-химического выхода водорода.

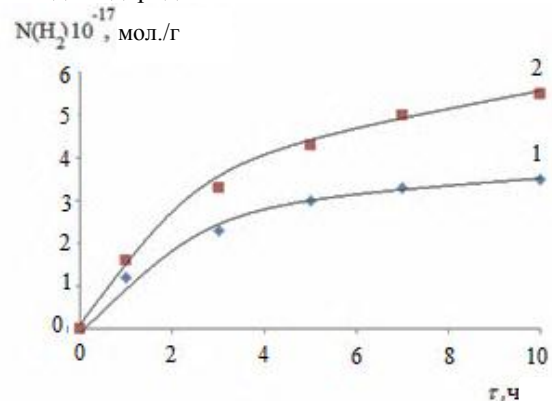


Рис. 5. Кинетические кривые получения водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложениях воды (H_2O_s) в присутствии SiO_2 при $T = 673 \text{ K}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ мг/см}^3$; $D = 0,28 \text{ Гр/с}$

Таблица 3

Кинетические параметры радиационно-гетерогенного радиолиза воды в присутствии SiO_2

Система	$W_{\text{рт}}(\text{H}_2)$, мол. · Г ⁻¹ · с ⁻¹	$W_{\text{т}}(\text{H}_2)$, мол. · Г ⁻¹ · с ⁻¹	$W_{\text{р}}(\text{H}_2)$, мол. · Г ⁻¹ · с ⁻¹	$G(\text{H}_2)$, мол./100 эВ
$\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (300 K)	–	–	$1,11 \cdot 10^{13}$	0,61
$\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ (300 K)	–	–	$5,8 \cdot 10^{13}$	3,2
$\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}_s$ (673 K)	$4,17 \cdot 10^{14}$	$3,47 \cdot 10^{14}$	$7,0 \cdot 10^{13}$	4,32

Сравнение результатов экспериментов при одинаковых условиях показывает, что введение в состав силиката радий-катионов вызывает уменьшение радиационно-каталитической активности в процессе получения водорода из воды [10–12]. Наблюдаемые результаты радиационно-гетерогенного радиолиза воды в присутствии SiO_2 - и RaO-SiO_2 -систем при различных температурах могут быть объяснены в рамках электрофизической модели радиационно-гетерогенных процессов [10]. Согласно этой модели радиационно-каталитическое действие оксидных соединений в радиолитических процессах разложения веществ заключается в том, что энергия ионизирующих излучений поглощается со стороны твердого оксида, преобразуется в виде энергии носителей и передается на поверхностные уровни [9, 10].

Силикатные системы являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны $E_g = 10 \text{ эВ}$. В результате первичных актов взаимодействия γ -квантов с оксидами образуются α -электроны с различной энергией [9, 13–15]. Энергия α -электронов теряется

в результате следующих стадий взаимодействия, и эти процессы продолжают до тех пор, пока энергия новых генерирующих электронов (ze) не в состоянии вызвать образование электронно-дырочных пар [16]:

$$E_{ze} = (3/5)E_{\alpha,d}, \quad (3)$$

где E_{ze} – энергия α -электронов; $E_{\alpha,d}$ – пороговая энергия образования электронно-дырочных пар; для диэлектриков величина $E_{\alpha,d}$ приближенно оценивается как $2E_g$ [16]. Тогда в результате взаимодействия γ -квантов с силикатными системами в конечных этапах каскадов элементарных процессов образуются электроны с энергией $E_{ze} \leq 12 \text{ эВ}$ и примерно пять–шесть электронно-дырочных пар на 100 эВ [9, 15, 16]. Для электронных возбуждений с энергией $E_{ze} = (3/5)E_{\alpha,d}$ главным путем энергетической релаксации в диэлектриках является электронно-фононное взаимодействие. Длина релаксации в оксидных диэлектриках составляет $l = 10^2 \dots 10^3 \text{ нм}$ [15, 16]. Поэтому в зависимости от мест генерации и размера частицы силикатных систем эти электроны могут

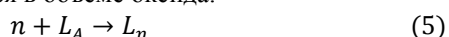
вступать во взаимодействие с молекулами воды [9, 15–17].

Электроны с энергий $E_{\text{эв}} \leq 12$ эВ могут эмитироваться на приповерхностное пространство и при этом создавать возбужденные состояния в силикатах. Как видно, количество таких электронов тоже соответствует ~ 5 частицам на 100 эВ. В случае выхода этих электронов с поверхности оксида происходят радиолитические процессы с участием низкоэнергетических электронов [8, 17].

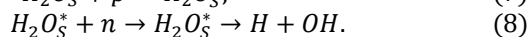
В объеме силиката генерируются электрон и дырочные центры:



При наличии центров локализации они могут локализоваться в объеме оксида:



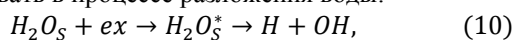
где L_A и L_D – акцепторные и донорные центры локализации; L_n и L_p – локализованные состояния электронов и дырок. При наличии на поверхности молекул воды происходит взаимодействие между ними:



Радиационно-химический метод водорода $G(\text{H}_2)$ в результате рекомбинационного механизма распада молекул воды равен:

$$G(\text{H}_2) = (1/2)G(n, p). \quad (9)$$

С другой стороны, возбужденные состояния, которые образуются в силикатных системах, могут участвовать в процессе разложения воды:



где ex – возбуждение; H_2O_S^* – возбужденные состояния воды.

В оксидных системах с неупорядоченной структурой и при наличии различных примесей часть неравновесных носителей зарядов может локализоваться или же подвергаться рекомбинационной гибели в объеме. Радий-катионы могут служить центрами захвата электронов и в дальнейшем – центрами их рекомбинации. Поэтому радиационно-каталитическая активность радий-силиката меньше, чем чистого силиката [10–12]. Определенная часть неравновесных носителей зарядов может находиться в локализованных состояниях в объеме частиц радий-силиката и силикагеля. С увеличением температуры доля частиц, выходящих на поверхность, увеличивается и соответственно увеличивается выход водорода [9, 10]. Как видно, при температурных областях миграции дефектов ($E = 600 \dots 623$ К) в структуре оксидных соединений [10, 18] выход водорода, соответствующий количеству образовавшихся неравновесных носителей в оксидных фазах, составляет $G(\text{H}_2) = 3,0 \dots 4,5$ мол./100 эВ.

В случае радий-силиката и силикагеля все типы частиц на поверхности и в объеме воды (жидкое состояние) могут участвовать в радиолитическом ее разложении. Выбившиеся из твердой фазы различные поколения δ -электронов обладают достаточной энергией для возбуждения молекул воды в диссоциативном уровне и протекания

радиолитических процессов в системах радий-силикат+ $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, силикагель+ $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$. В этом случае выход молекулярного водорода больше, чем при гетерогенном радиолитическом разложении воды в адсорбированных состояниях. Наблюдаемый высокий выход молекулярного водорода может быть объяснен возможными выходами неравновесных носителей зарядов $G(n, p)$, экситонов $G(\text{ex})$ и нерелаксированных и рассеянных электронов $G(e_{\text{эв}})$.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при γ -радиолитическом разложении воды в системе радий-силикат+ H_2O . Установлено, что радиационно-химический выход водорода для радий-силикат+ $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ($G(\text{H}_2) = 0,47$ мол./100 эВ) больше, чем при радиолитическом разложении чистой воды ($G(\text{H}_2) = 0,45$ мол./100 эВ).

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиационных, радиационно-термических и термических ($T = 300 \dots 673$ К) процессах радий-силиката с водой.

Показано, что образование поверхностно-активных центров и вторичных электронов в присутствии радий-силиката обуславливает увеличение скорости насыщения молекулярного водорода при термических и радиационно-термических процессах в системе радий-силикат+ H_2O .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.М. Вдовенко, Ю.В. Дубасов. *Аналитическая химия радия*. Л., 1973, 187 с.
2. Р.А. Кузнецов, П.С. Буткалюк, В.А. Тарасов и др. Выходы продуктов активации при облучении радия-226 в высокопоточном реакторе СМ // *Радиохимия*. 2012, т. 54, №4, с. 352-356.
3. IAEA1384 Nuclide Explorer tool for retrieving interactively detailed data on radionuclides properties. URL: <http://www.nea.fr/abs/html/iaea1384.html>.
4. И.Л. Буткалюк, П.С. Буткалюк, С.В. Томили. Исследование взаимодействия соединений радия с конструкционными материалами // *Физика и электроника*. 2013, №4, т. 15, с. 1053-1057.
5. A.A. Garibov, T.N. Agayev, Z.A. Mansimov, S.Z. Melikova, K.T. Eyubov. Investigation of radium orthosilicates by methods of FT-IR spectroscopy and derivatography // *J. Austrian of Technical and Natural Sciences*. 2014, N 7-8, p. 72-75.
6. I.L. Butkalyuk, P.S. Butkalyuk, S.V. Tomilin. *Examination of radium compounds interaction with structural materials*. Ulyanovsk State University, 2013.
7. Y.Y. Ebaid. On the use reference materials in gamma-ray spectrometric efficiency calibration for environmental samples // *Radional. Nucl. Chem.* 2009, v. 1, N 280, p. 21-25.
8. А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиолитическое разложение газов и жидкостей*. М.: «Наука», 1986, 440 с.
9. Я.Д. Джафаров, А.А. Гарибов, С.А. Алиев, С.М. Искендеров, В.Р. Красноштанов, Расчет поглощенной дозы гамма-облучения в оксидных

диэлектриках // *Атомная энергия*. 1987, т. 63, в. 4, с. 269-270.

10. А.А. Гарибов. Радиационно-каталитическое действия оксидных катализаторов в процессе разложения воды // *Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах: Сборник научных трудов / Под. ред. В.Н. Пармона*. Новосибирск: «Наука», Сибирское отделение, 1992, с. 121-161.

11. А.А. Гарибов, М.Я. Бакиров, Я.Д. Джафаров, Г.З. Велибекова. Закономерности радиационно-каталитического действия систем Me^{2+} - SiO_2 в процессе радиолитического разложения воды // *Химия высоких энергий*. 1984, т. 18, №6, с. 502-505.

12. А.А. Гарибов, М.М. Меликзаде, М.Я. Бакиров, Г.З. Велибекова, М.Х. Рамазанова. Влияние катионов на каталитические свойства силикагеля при радиолитическом разложении адсорбированных молекул воды // *Химия высоких энергий*. 1982, т. 16, №2, с. 130-134.

13. А.П. Овчинников. Расчет распределения поглощенной энергии у плоской границы раздела сред при гамма-облучении // *Физическая химия в микроэлектронике*. Красноярск: КГУ, 1976, с. 23-24.

14. А.Ф. Аккерман, М.Я. Грудский, В.Б. Смирнов. Вторичные электронные излучения из твердых тел под действием гамма-квантов М.: «Энергоиздат», 1986, 168 с.

15. В.П. Ковалев. *Вторичные электроны*. М.: «Энергоиздат», 1987, 9 с.

16. М.А. Эланго. *Элементарные неупругие радиационные процессы*. М.: «Наука», 1988, 15 с.

17. И.П. Каплан. Исследование первичных процессов радиолитического разложения воды методом математического моделирования // *Химия высоких энергий*. 1991, т. 25, №4, 29 с.

18. А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллах и стеклообразном SiO_2 // *Зинатне*. 1985, с. 206-214.

Статья поступила в редакцию 16.03.2016 г.

ГЕТЕРОГЕННИЙ РАДІОЛІЗ ВОДИ В ПРИСУТНОСТІ РАДІЙ-СИЛІКАТУ

Т.Н. Агаєв, З.А. Мансімов, С.З. Мелікова

Синтезовано радій-силікат з різними активностями радію. Для порівняння вивчені радіаційно-каталітичні активності радій-силікату (з активністю радію 6100 Бк/г) і початкового силікагелю в процесі радіолітичного розкладання води. Гетерогенний радіоліз води вивчено в адсорбованому і рідкому станах у контакті із зразками радій-силікату і силікагелю. Виявлено вплив радій-катионів, стану води і температури процесів на вихід молекулярного водню. Запропоновано механізми гетерогенного радіолізу води за участю досліджуваних зразків радій-силікату і силікагелю.

WATER HETEROGENEOUS RADIOLYSIS IN THE PRESENCE OF RADIUM SILICATE

T.N. Agayev, Z.A. Mansimov, S.Z. Melikova

Radium silicates with different radium contents were synthesized. For comparison, the radiation catalytic activity of radium silicate with 6100 Bk/g radium and starting silicate during the radiolytic decomposition of water was studied. The heterogeneous radiolysis of water was investigated in the adsorbed and liquid states in contact with radium silicate and silicate samples. The effect of the radium cations, the state of water, and reaction temperature on the yield of molecular hydrogen was revealed. The mechanisms of heterogeneous radiolysis of water involving the radium silicate and silicate samples under study were suggested.