

ОЦЕНКА ВОДОРОДА, КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗВРЕДНОГО АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА, ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАММА-КВАНТОВ НА ГЕТЕРОГЕННУЮ СИСТЕМУ

Н.К Аббасова¹, М.Я. Аббасов²

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку

² Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева, Азербайджан, Баку

¹ ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

² abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

АБСТРАКТ

Методом диффузно-рассеивающей ИК-спектроскопии было исследовано влияние дисперсии катализатора - оксида бериллия, на процессы адсорбции и радиолиза воды. Выявлено зависимость радиационно-каталитической активности воды от размера оксида бериллия, колеблющегося в пределах $4 \leq d \leq 106 \text{ мкм}$. Для этих процессов оценены размеры глубины светорассеивающего слоя. Рассмотрена роль поверхностных полос в выявлении зависимости размерного эффекта.

Ключевые слова: молекулярный водород, ИК-спектроскопия, система $\text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$, гетерогенный катализ, гамма-кванты.

Введение

21 век является эпохой развития промышленности. В связи, с чем растет потребность к нефти и газу. Следует отметить, что их использование приводит к негативным последствиям. Поэтому учеными мира приходится искать экологические чистые виды топлива. Одним из экологически чистых видов альтернативного топлива можно считать водород. Важно отметить, что водород практически не встречается в свободном виде, поэтому его выделяют из распространенных на Земле соединений – обычно это углеводороды и вода. Еще с 19 века человечеством предпринимаются различные попытки наладить производство водорода из вышеперечисленных веществ различными способами.

Одним из способов получения водорода является гетерогенно-каталитический радиолиз воды на границе раздела фазы $\text{BeO}/\text{вода}$ под воздействием гамма-квантов. Целью подобранной системы $\text{BeO}/\text{вода}$, было то что, вода представляет собой ядерный материал, использующийся как охладитель замедлитель, и энергоноситель. Бериллий и его соединения отличаются значительной радиационной устойчивостью, которая поддерживается даже при очень высоких температурах небольшим сечением нейтронного захвата и большим поперечным сечением их рассеивания. Оксид бериллия используется в ядерной технологии в качестве нейтронного отражателя и эффективного ретардера. Поэтому, несмотря на высокие затраты на бериллий, его использование считается затратоэффективным и оправданным.

Источником облучения служил ^{60}Co с мощностью дозы $P = 13,09 - 22,01 \text{ рад/с}$. Эффективность гетерогенно-каталитического радиолиза на границе раздела фазы

(молекула воды, адсорбированная оксидом) определяется образованием возбужденных и ионизированных поверхностных состояний в процессе γ -облучения [1,2]. Вклад этих поверхностных состояний отчетливо проявляется в оптимальных значениях дисперсности оксидов. Влияние дисперсности некоторых γ -облученных оксидов на закономерности накопления и миграции локализованных носителей заряда было изучено методом ЭПР-спектроскопии [3,4]. Однако в данной работе недостаточно учитывалась роль степени заполнения поверхности оксидов адсорбированными молекулами и не исследовались ИК-спектры для них. Это связано с неприемлемостью метода трансмиссионной ИК-спектроскопии при исследовании влияния размеров молекул оксида бериллия, так как при обычном прессовании порошка в таблетку разница в эффектах, ожидаемая для крупных и мелкодисперсных порошков исчезает. Это связано с механической деформацией поверхности. Оно достигается применением метода ИК-спектроскопии диффузного рассеяния [5]. Высокая чувствительность данного метода и сохранение целостности каждой частицы дисперсных адсорбентов при регистрации спектров открывают новые возможности для исследования в более чистом виде эффектов, связанных с размером частиц [6].

В данной работе представлены результаты влияния размеров оксида бериллия на закономерности получения молекулярного водорода, радиолизом H_2O , адсорбированной на поверхности оксида, методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовались порошки BeO марки «Для люминофора», с удельной поверхностью $S=60m^2/g$ и чистотой 99,9%, с размерами частиц $4\mu m < d < 106\mu m$ [7]. Форма частиц была изучена под электронным микроскопом методом микрофотографии и она оказалась похожей на сферическую. Распределение частиц по размерам и основные значения их размеров измеряются с помощью «SK laser micron sizer». Для проведения опыта, отобрали фракции образцов с размерами частиц $d < 4, 4-32, 32-53, 53-75, 75-106$ мкм.

Пробы предварительно подвергались термической обработке при $T=523K$ в течение 8 часов на воздухе. Затем с целью полной очистки от органических загрязняющих веществ и дегидроксилирования поверхности оксида бериллия, в вакуумно-адсорбционной установке при температуре 673K и давлении 10-3Па была проведена вакуумная термическая обработка. Контрольная проверка чистоты поверхности осуществлялась по интенсивностям ИК-диапазонов, относящихся к карбонородным загрязнениям.

ИК-спектры записывались на спектрофотометре «Specord 7 IR», оснащенным устройством диффузного рассеяния и внешними источниками излучения в кварцевой ячейке с окнами из CaF_2 [8]. Ячейка соединена с вакуумной системой, что позволяет проводить обработку образцов в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) и в атмосфере газов и паров при температурах вплоть до 673K, а также получать спектры адсорбированной воды и проследить за обменами, происходящими в нем после радиолиза воды в системе $BeO/адс. H_2O$. Спектры ИК отражения были получены на том же спектрофотометре в спектральном диапазоне $3000-4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Измерения проводились при углах падения, близких к нормальным [9].

Вода, взятая для эксперимента была чистой. Чистота составляла 99,8%. Адсорбцию воды изучали манометрическим методом в вакуумно-адсорбционной установке и методом ИК-спектроскопии.

Общее число адсорбированных молекул воды определялось по разнице молекул воды, введенных в измерительную ячейку и оставшихся в равновесной газовой фазе после контакта с BeO при $T=300\text{K}$. Количество адсорбированных молекул воды соответствовало значению заполнения поверхности оксида бериллия водой ($\Theta=0,8$) [7,8]. Образцы облучались γ -лучами ^{60}Co при мощности дозы облучения $dD\gamma/dt= 19,05$ рад/с.

Интенсивность адсорбции (I) определяли как и для полос адсорбированной H_2O , так и для полос, возникающих в результате радиолитического разложения воды в системе BeO./ адс H_2O . Суммарную интенсивность (I) для адсорбированных форм воды определяли путем расчета интенсивностей молекулярной ($\nu_{\text{max}} = 3280 \text{ см}^{-1}$), Н-связанной ($\nu_{\text{max}} = 3500 \text{ см}^{-1}$) и диссоциативной ($\nu_{\text{max}} = 3630 \text{ см}^{-1}$) хемосорбционно-адсорбированной воды.

Выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолитическом разложении воды в системе BeO/адс. H_2O оценена хроматографически.

Результаты и обсуждения

Центры адсорбции воды в предварительно облученном при комнатной температуре оксиде бериллия, возникают по молекулярным и диссоциативным механизмам [7]. Диссоциативная хемосорбция происходит в результате взаимодействия адсорбированной воды с неравновесными носителями заряда и возбужденными состояниями (ex), образующимися под воздействием γ -квантов с частицами системы.

Как показывают кинетические особенности адсорбции воды на предварительно γ -облученных образцах BeO, адсорбционная способность воды по сравнению с необлученными образцами приблизительно в 5 раз увеличивается в результате активации поверхности BeO. Генерация адсорбционных активных центров и дополнительная адсорбция молекул воды в этих центрах происходят в линейной области дозы облучения равной $25 \leq D\gamma \leq 75$ крад [7]. Поэтому при исследовании размерной зависимости адсорбционной способности предварительно γ -облученного BeO по отношению к воде по ИК-спектрам, была выбрана линейная часть кинетических кривых адсорбционно-десорбционного равновесия (активацию проводили при величине адсорбированной дозы $D = 60 \text{ кРад} = \text{const}$).

ИК спектры воды, адсорбированной на предварительно γ -облученной поверхности BeO в диапазоне валентных колебаний OH-групп ($3000\text{-}3800\text{см}^{-1}$) с размерами частиц оксида бериллия $d \leq 4 \text{ мкм}$ (кривая 1) и $d=100 \text{ мкм}$ (кривая 2) показаны на рисунке 1.

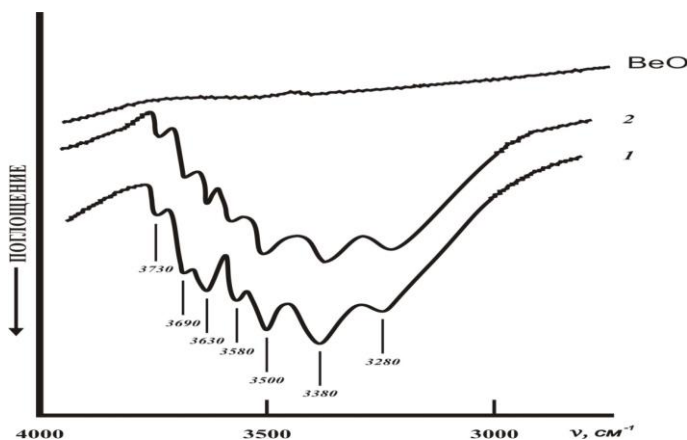


Рисунок 1. ИК-спектры молекулярной воды, адсорбированной на предварительно γ -облученной поверхности оксида бериллия, с различными размерами частиц: 1- $d=4\text{мкм}$; 2- $d=106\text{мкм}$

Сравнение спектров указывает на уменьшение размера частиц оксида бериллия, сопровождающееся увеличением интенсивности полос молекулярной и химической воды. Это хорошо согласуется со значениями концентрации адсорбированных молекул воды, полученными по данным манометрических измерений.

Размерная зависимость изменения суммарных интенсивностей адсорбированных форм воды на поверхности BeO представлена на рисунке 2 (кривая 1). На рис. 2. показаны кинетические закономерности разложения адсорбированной воды (кривая 2) и суммарного накопления продуктов гетерогенного поверхностного разложения гидроксила OH и гидроксида Be-H (кривая 3), а также кривая накопления молекулярного водорода (4).

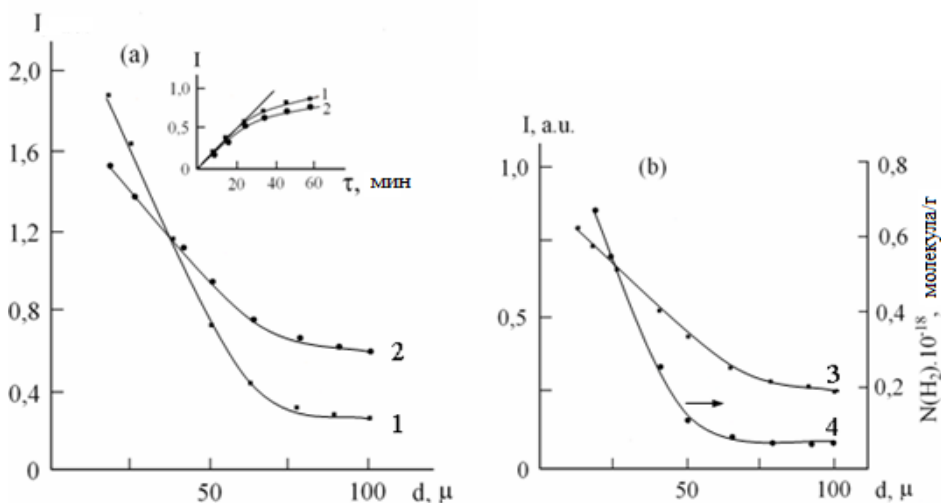


Рисунок 2. (а) Размерная зависимость суммарной интенсивности (I_e) полос адсорбированных форм воды на предварительно γ -облученном BeO с последующей адсорбцией воды (кривая 1) и инверсия гетерогенно-облученной системы $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$ – кинетические кривые образования диссоциативно-хемсорбированной воды в присутствии оксида с размерами 1- $d=4\text{мкм}$; 2- $d=106\text{мкм}$ (кривая 2).

(б) Размерная зависимость суммарной интенсивности (I_e) полос адсорбции продуктов разложения после радиолитического разложения воды в системе $\text{BeO}/\text{адс. H}_2\text{O}$ (кривая 3) и накопление молекулярного водорода (кривая 4).

Видно, что при размерных значениях $4\text{мкм} \leq d \leq 75\text{мкм}$ наблюдается линейное увеличение кинетических кривых, а при значениях $d > 75\text{мкм}$ наблюдается стационарная область насыщения. Увеличение адсорбционной способности при уменьшении размеров оксида бериллия может быть связано с:

- 1) наличием эффективных ионизованных и возбужденных поверхностных состояний, плотность которых сильно зависит от степени дисперсности оксида бериллия;
- 2) Увеличение силы взаимодействия между дефектами для мелкодисперсных частиц.

Выведение дефектов из-под силы взаимодействия за счет уменьшения расстояния между частицами приводит к увеличению и накоплению энергии в дефектных состояниях с

последующей передачей этой энергии адсорбированным молекулам воды. Разрыв химической связи Ве-О должен сопровождаться дополнительной диссоциативной хемосорбцией воды. Однако кинетические кривые образования диссоциативно-хемосорбированной воды ($\nu_{\max} = 3630 \text{ см}^{-1}$) при различных значениях размеров частиц оксида бериллия представляют собой линейные участки практически с одинаковыми значениями наклона ($dl/dt = \text{const}$). Поэтому вкладом в силу взаимодействия междефектов можно пренебречь (рис. 2).

Таким образом, при размерной зависимости адсорбционной емкости основную роль играет изменение плотности эффективных ионизованных и возбужденных поверхностных дефектных состояний при $d < 4 \text{ мкм}$. Это подтверждено и данными ЭПР – данными о влиянии поверхностного поля на концентрацию ПМЦ в области выявления размерного эффекта $d < 100 \text{ мкм}$ [3]. Согласно [3] роль поверхностного поля ($E = 105 \text{ В/см}$) значительна в области малых размеров ВеО; практически полностью исчезает вероятность увеличения рекомбинационных процессов в приповерхностном слое.

Следует отметить, что поверхностные полосы могут играть существенную роль на границе раздела фазы ВеО/ адс. H_2O [10]. На основе ИК-спектров отражения поликристаллических образцов ВеО показано, что на поверхности диэлектрика в области остаточных лучей, то есть в спектральном диапазоне разложения ($700\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$), могут иметь место размытые поверхностные полосы. Разброс поверхностных полос на частоте 950 см^{-1} у частиц с размерами в диапазоне от 50 до 120 мкм в зависимости от поверхностных состояний.

На рисунке 3 показаны ИК-спектры отражения поликристаллических образцов ВеО, поверхности которых характеризуются различной дисперсностью. Как видно из рисунка, в зависимости от спектра распределения неровностей на отражающей поверхности происходит трансформация полосы 2. Такое влияние на поведение дефектов в области разложения (положение 1-2) наблюдалось автором работы [11] в VTIR-спектрах мелко- и крупнозернистых образцов ВеО.

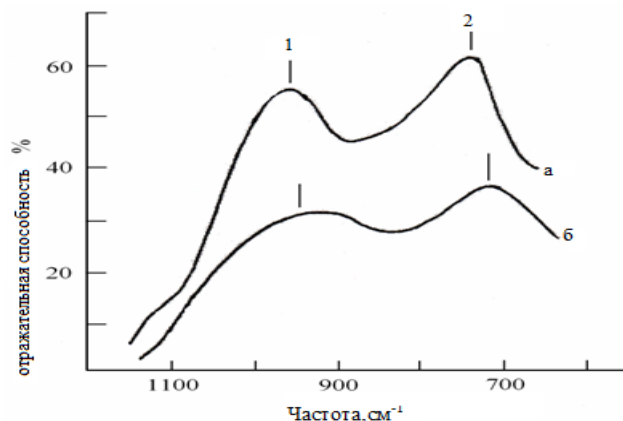


Рисунок 3. ИК спектры образцов ВеО с различными размерами частиц: а- $d=4 \text{ мкм}$; б- $d=106 \text{ мкм}$.

Наблюдаемые значения поверхностных полос на поверхности ВеО [10,11] находятся в области оптимальных значений, при которых наблюдается размерная зависимость

адсорбционной способности воды. Это свидетельствует о том, что при размерах частиц, соизмеримых со значениями распространения поверхностных полос на поверхности BeO, осуществлялась эффективная передача энергии, поглощенной поверхностными полосами, к молекулам воды. Сосуществование других каналов передачи энергии подтверждено в работах [12, 13]. Автором работы [13] рассмотрена роль помех, образующихся под действием γ -квантов в оксидной фазе (BeO), при передаче энергии. Однако расчет точного механизма передачи также не полностью обеспечил баланс энергетических выходов молекулярного водорода $G(H_2)$ и суммарных энергетических выходов $G_0 = G_0(n.c.c.) + G_0(ex)$. Это еще раз подтверждает участие поверхностных полос в передаче энергии через приповерхностный слой к адсорбированным молекулам.

После γ -облучения в гетерогенной системе BeO/адс. H₂O по ИК-спектрам были получены закономерности радиационно-гетерогенных процессов разложения воды, контактируемой с оксидом бериллия различных размеров и выявлены размерный эффект радиационно-каталитической активности.

Сравнение закономерностей изменения адсорбционной и радиационно-каталитического разложения воды показывает, что наблюдаемые размерные эффекты носят аналогичный характер. Разница состоит лишь в скоростях адсорбции и разложения воды в этих процессах.

Учитывая, что форма частиц в исследованных частицах BeO была близка к сферической, наблюдаемую эмпирическую размерную зависимость интенсивностей полос адсорбции можно описать выражением:

$$I^{1/3} \sim 1 - 2L/d \quad (1)$$

где d – параметр, характеризующий линейный размер частицы; L – эффективная глубина светорассеивающего слоя в середине ИК-диапазона, которая может соответствовать глубине активного приповерхностного слоя, находящегося между поверхностью и объемом диэлектрика.

Интенсивность полос адсорбированных молекул в спектрах диффузного рассеяния определяется как:

$$I = R_{\infty} - R \quad (2)$$

где R_{∞} и R — коэффициенты отражения образцов наблюдаемых молекул с бесконечной толщиной до и после адсорбции. Построение этих зависимостей в координатах $I^{1/3} \sim f(d-1)$ позволяет определить значения L адсорбированной воды (рис. 4). Средние значения L оцениваются путем экстраполяции $(R_{\infty} - R)^{1/3}$ в точке $R_{\infty} = R$, которые равны $L = 4 \mu\text{м}$ (для случая адсорбции) и $L = 2 \mu\text{м}$ (для случая радиолиза).

Пониженные значения L при радиолизе по сравнению с адсорбцией, вероятно, связаны с экранированием поверхности BeO конечными продуктами распада, такими как группы OH и Be-H.

Таким образом, проведено сравнительное исследование кинетических закономерностей радиационно-каталитической адсорбции и радиолиза воды на поверхности оксида бериллия в системе BeO/адс. H₂O, а также влияния размеров оксида на эти закономерности. Роль поверхностных полос, как возможного канала передачи энергии заключалась, очевидно, в выявлении области размерного эффекта при $d < 100 \mu\text{м}$.

References

1. В.И. Владимирова, Г.М. Жаброва, Б.М. Каданацкий и др. // Докл. Акад. Наук СССР, 172 (1967) 629
2. Х.Б.Гесалов, Н.Н.Гаджиева, М.М.Алиев и др. // Хим. физ., 8, (1989) 296
3. М.М.Алиев, А.А.Гасанов, У.Г.Гезалов и др. // Поверхность, 6 (2000) 63.
4. М.М.Алиев, М.С.Акмедова, С.А.Гусейнова. // Материалы съезда «Физико – химические процессы в неорганических материалах», 6-9 октября, Кемерово, 1(1998) 5
5. Л.М.Кистов, А.А.Алексеев, В.В. Боровков, В.В. Казанский. // Докл. Акад. Наук СССР, 261 (1981) 1374
6. Н.Н.Гаджиева, А.А.Гарибов // Журн. Прикл. Спектроскоп, 65 (1998) 34
7. Н.Н.Гаджиева, Э.А.Самедов, Х.И.Абдуллаева//Ж. Прикл. Спектроскоп, 62 (1995) 44
8. Н.Н.Гаджиева, Азерб. Ж. Проблемы энергетики. 1-2 (2002) 79
9. Н.Н.Гаджиева, М.М.Алиев, Х.И.Абдуллаева и др. // Ж. Прикл. Спектроскоп, 54 (1991) 163
10. Г.Х.Жижин, В.Л.Масленников, В.И.Силинет у // физика твердого тела, 27 (1985) 198.
11. Ю.А.Быковский, Н.И.Зипатов, С.А.Макаренко и др. // квантовая электроника, 15 (1988) 347
12. Н.Н.Гаджиева, Х.И.Абдуллаева, Э.А.Самедов//Журнал Физика. 19 (1995) 929
13. А.А.Гарибов, Х.Б.Гесалов, Р.П.Касимовет у. // Физ. хим. 30 (1987) 197
14. В.Ю.Боровков, В.Б.Казанцев // Физ.химия, 60 (1985) 333.
15. Н.Н. Гаджиева // Изв. НАНААзерб.Сер.физ. тех. наук 22 (2002) 54

ASSESSMENT OF HYDROGEN AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ALTERNATIVE FUEL UNDER THE INFLUENCE OF GAMMA QUANTUM ON THE HETOROGENIC SYSTEM

N.K Abbasova¹, M.Ya. Abbasov²

¹ Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azerbaijan, Baku

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after. acad. M. Nagiyeva, Azerbaijan, Baku

¹ ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

² abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

ABSTRACT

The effect of a catalyst dispersion - beryllium oxide, on the processes of adsorption and radiolysis of water was studied using the method of diffuse-scattering IR spectroscopy. The dependence of the radiation-catalytic activity of water on the size of beryllium oxide, varying within $4 \leq d \leq 106 \mu\text{m}$, was revealed. For these processes, the dimensions of the depth of the light-scattering layer are estimated. The role of surface stripes in revealing the dependence of the size effect is considered.

Keywords: molecular hydrogen, IR spectroscopy, BeO+H₂O system, heterogeneous catalysis, gamma rays.

HİDROGENİN QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ, QAMMA KVANTININ HETEROGEN SİSTEMƏ TƏSİRİ ALTINDA ƏTRAF MÜHİTƏ ZƏRƏRSİZ ALTERNATİV YANACAQ KİMİ

N.K Abbasova¹, M.Ya. Abbasov²

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² ARETN, M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

² abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

XÜLASƏ

Katalizator dispersiyasının - berillium oksidinin suyun adsorbsiya və radioliz proseslərinə təsiri diffuz-səpilmə İQ spektroskopiyası üsulu ilə öyrənilmişdir. Suyun radiasiya-katalitik aktivliyinin $4 \leq d \leq 106 \mu\text{m}$ daxilində dəyişən berillium oksidinin ölçüsündən asılılığı aşkar edilmişdir. Bu proseslər üçün işıq saçan təbəqənin dərinliyinin ölçüləri qiymətləndirilir. Ölçü effektinin asılılığının aşkar edilməsində səth zolaqlarının rolu nəzərdən keçirilir.

Açar sözlər: molekulyar hidrogen, İQ spektroskopiyası, BeO+H₂O sistemi, heterogen kataliz, qamma