

UOT 541.15:183:539.104

NANO-SiO₂-NANO-AL₂O₃+H₂O SİSTEMİNDƏ RADİASIYA-HETEROGEN PROSESLƏRDƏ MOLEKULYAR HİDROGENİN ÇIXIMINA QAMMA-KVANTLARIN VƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ

T.N.AĞAYEV, S.Z.MƏLİKOVA, İ.Ə.MƏMMƏDYAROVA

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ1143, Bakı, B.Vahabzadə, 9
agayevteymur@rambler.ru

Daxil olub: 16.07.2021
Çapa verilib: 17.09.2021

RƏFƏRAT

Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində suyun parçalanmasının radiasiya-termokatalitik proseslərində molekulyar hidrogenin G(H₂) çıxımına qamma şüalanmanın və temperaturun təsiri tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunan sistemlərdə radiolitik proseslər zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikası öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun parçalanması zamanı hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: γ-kvantları, radioliz, nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemi, hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı G(H₂)

GİRİŞ

Nanomaterialların istehsalının inkişafı müasir materialşünaslığın mühüm məsələləri ilə müəyyən olunur və nanohissəciklər əsasında müxtəlif növ katalizatorların, adsorbentlərin və s. alınması texnologiyaları ilə sıx bağlıdır. Nanoöçülü materiallara keçidlə bir tərəfdən mövcud ölçülərin kiçilməsinə, digər tərəfdən nanohissəcik sistemi səthinin nəzərəcarpaacaq dərəcədə böyüməsinə gətirib çıxarır. Beləliklə, nanohissəciklərin iştirakı ilə gedən proseslərə baxıldıqda eyni zamanda iki faktor - kiçik ölçü və məxsusi səthin böyük qiymətləri mühüm rol oynayır. Son zamanlar müəyyən olunmuşdur ki, zərrəciklərin ölçülərinin nanometriyaslara qədər kiçilməsi fiziki xassələrdə müəyyən dəyişikliklərə gətirib çıxarır [1-6]. Nanoquruluşlu materiallar zərrəcik sərhəddində yüksək defektliliyə və səthə malikdirlər, bu da onların iştirakı ilə gedən radiasiya-heterogen proseslərdə, eləcə də ionlaşdırıcı şüalanmanın yüksək həssaslığa malik detektorların hazırlanmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir. Fiziki-kimyəvi xassələrin modifikasiyası üçün nanoöçülü oksidlərin qarışıqları əsasında materiallar hazırlanır. Komponentlər arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində səthi akseptor mərkəzlərində, kompo-

nentlərin sisteminin mexaniki və fiziki xassələrində dəyişikliklər baş verir. Ədəbiyyatda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində səthi fiziki-kimyəvi və radiasiya-katalitik xassələrə temperaturun təsiri haqqında məlumatlar yoxdur. Ona görə də radiasiya-katalitik xassələrə temperaturun təsirinə aşkarlamaq məqsədilə müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində suyun heterogen radiolizi zamanı hidrogenin əmələgəlmə proseslərinin kinetika və mexanizmi tədqiq olunmuşdur.

TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI

Tədqiqatlar zamanı zərrəciklərinin ölçüləri d=20÷30 və 20÷60 nm olan 99,9% təmizlikli SiO₂ və Al₂O₃ (Sky Spring Nanomaterials Inc., ABŞ istehsalı) nanotəzarlardan istifadə olunmuşdur. Adsorbsiyadan əvvəl SiO₂ və Al₂O₃ nümunələri T=673K temperaturda və 10⁻³Pa təzyiqdə 8 saat ərzində termovakuu işlənməyə məruz qalmışdır.

Su buxarının adsorbsiyası [7] metoduna əsasən aparılmışdır. Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun parçalanması T=373÷673K temperaturlarda aparılmışdır. Nümunələr ⁶⁰Co izotopunda dD/dt=0,12 Qr/san doza gücündə aparılmışdır. Şüalanmanın udulma dozasının gücü kimyəvi,

ferrosulfat və tsikloheksan dozimetrləri ilə müəyyən olunmuşdur [8]. Tədqiq olunan sistemlərdə şüalanmanın udulma dozasının gücü onların elektron sıxlıqlarının dozimetrik sistemlərlə müqayisəsinə əsasən təyin edilmişdir [8].

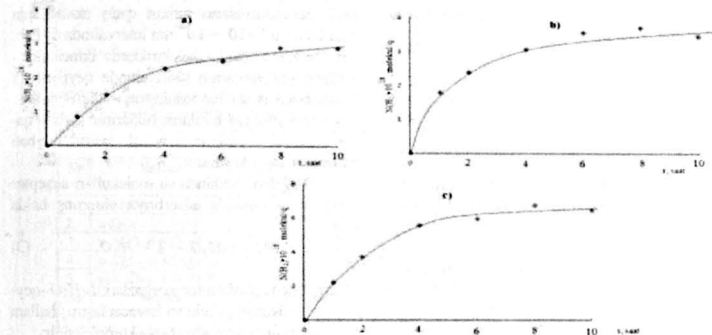
Ampullar xüsusi dərəcəlanmış həcmə keçirilmiş, radioliz məhsulları dozatorun köməyi ilə xromatografa daxil edilmişdir. Burada ayrı-ayrı əmələ gələn komponentlərin konsentrasiyası və tərkibi müəyyən olunmuşdur. Analizlər "Agilent-7890" xromatografında aparılmışdır. Radioliz məhsullarının tərkibində H₂ və O₂ qazları müşahidə olunmuşdur. Oksigenin bir hissəsi oksidlər tərəfindən tutulmuş və suda həll olmuşdur, ona görə də radioliz

məhsullarının tərkibində oksigenin çıxımı mümkün stexiometrik hala nəzərən kiçikdir.

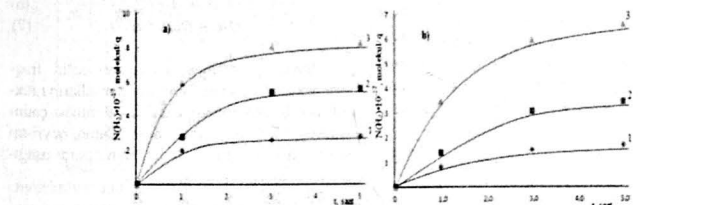
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sisteminin səthində suyun radiasiya-heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasının ayrı-ayrı göstərilmişdir.

Şəkil.2-də T=673K temperaturda müxtəlif komponent nisbətlərində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılması göstərilmişdir.



Şəkil 1
Müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikası: D=0,12 Qr/s; a) 373, b) 473, c) 673K



Şəkil 2
T=673K temperaturda müxtəlif komponent nisbətlərində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiasiya-termi (a) və termiki (b) parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılması

Kinetik ayrılar əsasında molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımları müəyyən olunmuşdur. Molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kəmiyyətlərinin müşahidə olunan qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir. Nano-SiO₂ və nano-Al₂O₃ nümunələrində molekulyar hidrogenin çıxımının qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, nano-Al₂O₃ daha yüksək radiasiya-katalitik aktivliyə malikdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, nano-Al₂O₃-dən nano-SiO₂-yə keçid zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti xətti olaraq azalır.

Komponentlərin miqdarı və radiasiya-kimyəvi çıxımları qiymətləri əsasında additiv topla-ma ilə nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ qarışığının iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin çıxımını müəyyən etmək olar:

$$\sum G_i = x_i G_1 + (1 - x_i) G_2, \quad (1)$$

burada x_i - ayrı-ayrı komponentlərin qarışıqda payı, G_i - nanooksid nümunələrinin iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətidir.

Hidrogenin çıxımının qiyməti (1) ifadəsi ilə təyin olunur, bu da təcrübə müşahidə olunan asılılıqlara uyğundur. Nano-SiO₂-nin nano-Al₂O₃-ə əlavə olunması ilə çıxımın azalması göstərir ki, komponentlər arasında qarşılıqlı təsir mövcuddur. Bunun da nəticəsində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sisteminin radiasiya-katalitik aktivliyi azalır.

Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ qarışığının iştirakı ilə suyun radiasiya-heterogen radiolizi zamanı G(H₂)-nin qiymətlərində müşahidə olunan fərq heterogen radiolizin elektrofiziki modeli ilə müşahidə olunur. Bu modelə əsasən, suyun heterogen radiolizi zamanı bərk fazanın əsas payı ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların və həyəcənlanmış halların enerjisində çevrilməsindən ibarətdir [9-10]. Oksid dielektriklər üçün qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların hədd enerjisi bərabərdir [9,11].

$$E_{*h} = 2E_g, \quad (2)$$

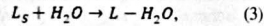
burada E_g - oksid dielektriklərin qadağan olunmuş zonasının enerjidir.

Nano-Al₂O₃ və nano-SiO₂-də qadağan olunmuş zonasının enerjinin qiymətləri uyğun olaraq 6,2 və 10,1 eV-ə, qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların gəncə-yasının hədd enerjisinin qiymətləri isə uyğun olaraq 12,4 və 20,2 eV-ə bərabərdir. Qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların radiasiya-kimyəvi çıxımının qiymətləri

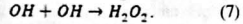
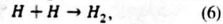
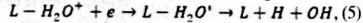
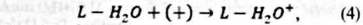
$$G(q.t.y.d.) = 100/E_{*h}$$

ifadəsi ilə təyin olunur və uyğun olaraq 8,06 cüt/100eV və 4,95 cüt/eV-ə bərabərdir. Qam-ma kvantlarla oksidlərin qarşılıqlı təsiri zamanı ilkin aktlar nəticəsində əmələ gələn ikinci elektronların enerjisi $E_{ik} \geq 10^2 + 10^3$ eV, oksid dielektriklərdə bu elektronların sərbəst qaçış məsafəsinin uzunluğu isə $l \sim 10 + 10^2$ nm intervalında dəyişir. Bundan əlavə, oksid dielektriklərdə ikinci elektronların şüalanmasının təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılar və həyəcənlanmış halları yaranır. Aşağıenergetik elektronların yüklərinin sərbəst qaçış məsafəsi oksidlərlə qarşılıqlı təsirin növbəti aktları nəticəsində yaranır.

Oksidlərin səthində su molekulları akseptor mərkəzlərin səthində adsorbsiya olunmuş halda olur:



burada L_S - səthi-akseptor mərkəzləri, $L-H_2O$ - qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarla və həyəcənlanmış hallara qarşılıqlı təsirdə olan adsorbsiya kompleksidir:



Suyun parçalanma məhsulları səthi fraqmentlərə bölünür və ona görə də məhsulların müxtəlif növlü rekombinasiyalarının yaranması çətinləşir. (3)-(6) reaksiyalarını nəzərə alaraq, qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların və hidrogenin çıxımı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$G(H_2) = \frac{1}{2} G(q.t.y.d.)$$

Göründüyü kimi, nanooksidlərin iştirakı ilə adsorbsiya halında suyun heterogen radiolizi zamanı onun parçalanması prosesində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların yalnız müəyyən hissəsi iştirak edir, qalanları isə tomas mühtində emitasiya edir. Bu sistemlərdə hər bir zərəcə ikinci elektron və ionlar üçün mərkəz rolunu oynayır. Nanohissəciklər arasında fəzada mikroplazma reaktoru rolunu oynayan elektron və ionların yüksək konsentrasiya-lyalı oblastı əmələ gəlir ki, burada da ikinci elektron şüalanmasının enerjisi hidrogenin kimyəvi enerjisində çevrilir [12-13].

Cədvəl 1-də termiki və radiasiya-termiki proseslər üçün ($W_T(H_2)$, $W_{RT}(H_2)$) molekulyar hidrogenin (H₂) əmələ gəlmə sürətlərinin təcrübə qiymətləri, eləcə də müxtəlif temperaturlarda

($T=373+673$ K) nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində komponentlər nisbətindən asılı olaraq G(H₂)-nin qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, göstərilən sistemlərdə G(H₂)-nin daha böyük qiymətləri 80 küt.% nano-Al₂O₃-20 küt.% nano-SiO₂ (4:1) konsentrasiya nisbətində müşahidə olunur, bu da Al³⁺ səthi-aktiv mərkəzlərinin radiasiya-katalitik aktivliyi ilə bağlıdır. $W_T(H_2)$ və $W_{RT}(H_2)$ -nin müqayisəli analizləri göstərir ki, göstərilən temperatur ($T=373+673$ K) diapazonunda radiasiya-termiki proseslərdə hidrogenin əmələ gəlmə sürəti termiki proseslərlə müqayisədə nəzərə alınacaq dərəcədə böyükdür. Bu da radiasiyanın bu proseslərdə stimullaşdırıcı rolunu göstərir.

Cədvəl 1

$T=373+673$ K temperaturlarda nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ və nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemlərinin səthində suyun termiki, radiasiya-termiki parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının G(H₂) və əmələ gəlmə sürətlərinin ($W_T(H_2)$, $W_{RT}(H_2)$) qiymətləri

№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	373	0,1	0,69·10 ¹³	2,78·10 ¹³	2,75
2	n-SiO ₂			0,12·10 ¹³	0,86·10 ¹³	1,07
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			0,60·10 ¹³	2,1·10 ¹³	2,2
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			0,48·10 ¹³	1,85·10 ¹³	1,74
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			0,39·10 ¹³	1,44·10 ¹³	1,08
№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	473	0,1	2,21·10 ¹³	5,83·10 ¹³	4,15
2	n-SiO ₂			0,27·10 ¹³	0,99·10 ¹³	1,98
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			2,01·10 ¹³	4,5·10 ¹³	3,5
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			1,7·10 ¹³	3,3·10 ¹³	2,8
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			1,3·10 ¹³	2,5·10 ¹³	1,5
№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	673	0,1	4,17·10 ¹³	9,44·10 ¹³	8,6
2	n-SiO ₂			2,09·10 ¹³	5,23·10 ¹³	4,15
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			3,9·10 ¹³	6,5·10 ¹³	6,4
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			2,85·10 ¹³	5,1·10 ¹³	4,32
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			1,9·10 ¹³	3,5·10 ¹³	2,95

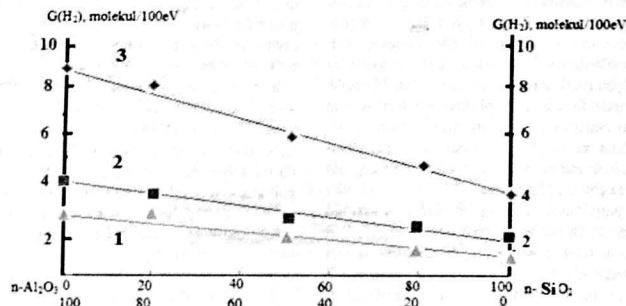
Şəkil 3-də suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının komponentlər nisbətindən asılılığı göstərilmişdir. Şəkil 3 (əyri 3)-dən görüldüyü kimi, qarışıqda nano-SiO₂-nin molyar faizinin artması ilə hidrogenin

çıxımı 8,6-dən 4,15 molekul/100eV-ə qədər azalır.

Nano-Al₂O₃ və nano-Al₂O₃-ün yüksək faizi olduğu qarışıqda molekulyar hidrogenin çıxımının yüksək olması onu göstərir ki, nano-Al₂O₃-dən ikinci elektronların şüalanması və nano-Al₂O₃-nin

həcmində enerji daşıyıcıların suyun parçalanması prosesində effektiv iştirak etməsi nəticəsində

hidrogenin yüksək çıxımlarının əmələ gəlməsi səbəb olur.



Şəkil 3

Müxtəlif temperaturalarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sisteminin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının komponentlər nisbətindən asılılığı

1. A.A.Гарибов. Радиационно-каталитическое действие оксидных катализаторов в процессе разложения воды. В кн. Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах, Новосибирск, Наука, (1992) 120.
2. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев и др. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из смеси CH₄+H₂O. Вопросы атомной науки и техники. Серия ядерной техники и технологии, 2 (1989) 29-32.
3. N.G.Petrik, A.B.Alexandrov, A.I.Vall. Interfacial energy transfer during gamma-radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides, Phys. Chem. B, 105 (2001) 5935-5944.
4. H.Ranjan Sahu, G.Ranga Rao. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences, 23 (2000) 349-353.
5. S.Seino, T.A.Yamamoto, R.Fujimoto. Enhancement of hydrogen evolution yield from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma ray, Journal of nuclear science and technology, 23 (1989) 633-636.
6. S.Seino, R.Fujimoto, T.A.Yamamoto. Hydrogen evolution from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma ray. Size effect and dose rate effect, Materials research society symo, Proc., 608 (1999) 1709-1712.
7. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев, Г.Т.Иманова, С.З.Меликова, Н.Н.Гаджиева. Изучение радиационно-

термического разложения воды на nano-ZrO₂ методом ИК-спектроскопии, Химия высоких энергий, 48 (2014) 239-245.

8. М.А.Эланго. Элементарные неупругие радиационные процессы, М.: Наука, (1988) 15.
9. В.П.Ковалев. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, (1987) 117.
10. T.A.Yamamoto, S.Seino, M.Katsuro. Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with γ-ray, Nanostructured materials, 12 (1999) 1045-1054.
11. A.Н.Харланов, Е.В.Лунина, В.В.Лунин. Кислотные свойства поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Me₂O₃ (Me=Sc, Y, La), Физическая химия, 68 (1994) 692-697.
12. М.М.Михайлов, В.В.Нещипменко. Радиационная стойкость гетерогенного ZrO₂ модифицированного нанопорошками ZrO₂-Y₂O₃ поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, №11 (2009) 67-71.
13. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев, Г.Т.Иманова, К.Т.Эйюбов. Кинетика радиационного и термокаталитического разложения воды в присутствии нанодиоксида циркония. Вопросы атомной науки и технологии, №5 (2015) 48-52.

EFFECT OF GAMMA-QUANTS AND TEMPERATURE ON MOLECULAR HYDROGEN YIELDS IN RADIATION-HETEROGENEOUS PROCESSES IN nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O SYSTEM

T.N.AGAYEV, S.Z.MELIKOVA, İ.A.MAMMADYAROVA

The effect of gamma radiation and temperature on the yield of molecular hydrogen G(H₂) in the radiation-thermocatalytic processes of water decomposition in the nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ system was studied. The kinetics of molecular hydrogen formation during radiolytic processes in the studied systems were examined. The rates of hydrogen formation and radiation-chemical emissions during the decomposition of water in the nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O system at different temperatures were calculated.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-КВАНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ В СИСТЕМЕ nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O

T.N.AGAYEV, S.Z.MELIKOVA, İ.A.MAMMADYAROVA

Исследовано влияние гамма-излучения и температуры на выход молекулярного водорода G(H₂) в радиационно-термокаталитических процессах разложения воды в системе nano-SiO₂-nano-Al₂O₃. Изучена кинетика образования молекулярного водорода при радиолитических процессах в исследуемых системах. Рассчитаны скорости образования водорода и радиационно-химической эмиссии при разложении воды в системе nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O при различных температурах.