

УДК 541. 15

МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ γ - Al_2O_3 + n- C_6H_{14} + H_2O **Т.Н.Агаев**

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул. Ф.Агаева,9; e-mail: agayevteymur@rambler.ru

На основе сравнительного изучения механизмов радиационно-гетерогенных и гомогенных процессов превращений в гексане и смеси вода–гексан предложен механизм радиационно-каталитического действия γ - Al_2O_3 в процессе получения молекулярного водорода и других продуктов разложения. Выявлено, что радиационно–каталитическое действие заключается в преобразовании энергии ионизирующего излучения в энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний в γ - Al_2O_3 и дальнейшей передаче этой энергии к адсорбированным молекулам воды и гексана с образованием конечных продуктов.

Ключевые слова: γ -излучение, адсорбция, радиационные дефекты, свободные радикалы.

При облучении системы γ - Al_2O_3 +n- C_6H_{14} + H_2O происходит некоторое изменение процессов образования продуктов радиолиза по сравнению с системой n- C_6H_{14} + H_2O вследствие адсорбции молекул углеводорода и воды на поверхности сорбента. Установлено, что в этих условиях превращение адсорбированных молекул происходит не под прямым влиянием излучения, а в результате передачи адсорбированным веществам энергии, поглощенной твердым телом, в данном случае γ - Al_2O_3 . Также было выявлено, что энергия передается только тому монослою адсорбированных молекул, которые находятся в непосредственном контакте с сорбентом. При этом адсорбированные молекулы могут быть связаны с поверхностью твердого тела не только вандер-ваальсовскими силами притяжения, но и более сильными химическими силами. Окислы типа γ - Al_2O_3 обладают высокой радиационной стойкостью. Выход дефектов в γ - Al_2O_3 примерно равен 10^{-5} дефект/100эВ [1]. Основными радиационными дефектами в γ - Al_2O_3 являются электронные и дырочные центры.

Электронные центры – это F^+ и F-центры, т.е один и два электрона в анионной вакансии соответственно. F-центры являются диамагнитными, в то время как F^+ -центры парамагнитны, что позволяет обнаружить их методами ЭПР-спектроскопии. Основными дырочными центрами являются V-центры, т.е дырки, захваченные кислородным ионом. Эти центры также парамагнитные.

Все вышеуказанные поверхностные дефекты играют большую роль при радиолизе адсорбированных веществ. Процесс передачи энергии от γ - Al_2O_3 адсорбированным молекулам n- C_6H_{14} и H_2O можно представить следующим образом. При облучении γ - Al_2O_3 появляются дырки и электроны, которые взаимодействуют с адсорбированными молекулами. Последние приобретают при этом положительный и отрицательный заряд.

В настоящей работе изучена кинетика накопления парамагнитных радиационных дефектов в γ - Al_2O_3 , а также в системах γ - Al_2O_3 +n- C_6H_{14} и γ - Al_2O_3 +n- C_6H_{14} + H_2O методом ЭПР.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Спектры ЭПР регистрировали на стандартном спектрометре РЭ-1306 при 77К и при комнатной температуре с рабочей частотой 9.000 гц (длина волны $\lambda = 3.1$ см). Работа на спектрометре проводилась при малых мощностях СВЧ-излучения во избежание уширения сигналов ЭПР за счет эффекта насыщения при больших мощностях.

Для записи спектров ЭПР при температуре жидкого азота образцы помещались в кварцевый дюар, тонкий конец которого находился в резонаторе. Концентрацию парамагнитных центров оценивали сравнением площади под линиями поглощения СВЧ образца и эталона.

В настоящей работе методом ЭПР спектроскопии изучены процессы

образования и природа радиационных дефектов в γ -облученном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в качестве объектов исследования использовали дисперсный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки «ос.ч». Образцы предварительно подвергали следующей обработке: прокаливанию на воздухе при 673К в течение 8 ч, а затем в токе кислорода - 6 ч; для удаления органических примесей проводили термовакуумную обработку при той же температуре при давлении $P \sim 1.33 \cdot 10^{-3}$ Па. Подготовленные образцы облучали γ -квантами ^{60}Co при 77К при мощности дозы $D \sim 1.01$ Гр/с. В качестве эталона применяли ионы Mn^{2+} в MgO ; концентрационные измерения проводили с помощью калиброванных образцов из монооксида кремния по методике [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления природы радикалов, образующихся при радиоллизе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ были сняты соответствующие ЭПР-спектры (рис.1 и 2).

В центральной части спектра γ -облученных систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается шесть линий сверхтонкой структуры с константой СТС 2.72 мТл, с $g=2.0033$ в середине (рис.1 и 2). Нечеткое разрешение в середине этого секстета линий СТС, по-видимому, связано с наложением на него синглета от дырок O_{st} , локализованных вблизи ионов Al^{3+} .



Рис.1. Спектр ЭПР γ -облученной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$
при $T=77\text{K}$ и $\dot{D}=1.01\text{Гр/с}$

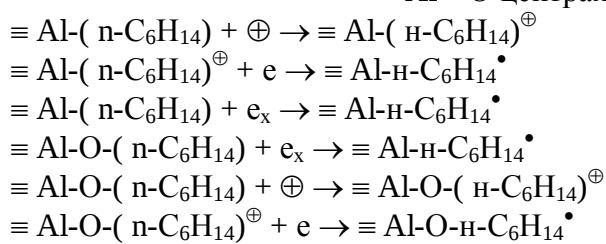


Рис.2. Спектр ЭПР γ -облученной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{n-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ при $T=77\text{K}$ и $\dot{D}=1.01\text{Гр/с}$

В ЭПР спектре γ -облученной при 77K системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{n-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается уменьшение интенсивности центральной линии, относящейся к дырочным центрам O_{st} и появляется дублет от атомарного водорода (H), показанный на рисунке 2 на краях спектра после пунктирной линии, с константой сверхтонкой структуры (СТС) $\Delta H=51$ мТл и $g=2.018$, который накладывается на центральную многокомпонентную линию. Увеличение температуры до 300K приводит к тому, что дублет от H и центральный секстет исчезают, остается многократно

уменьшенный синглет с $g=2.012$ и $\Delta H=4.2$ мТл, наблюдаемый в γ -облученном чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3-10]. Параметры линий в ЭПР спектре и влияние температуры позволяют наблюдать шестикомпонентную линию отнести к алкильным радикалам типа $\text{Al}-(\text{CH}_2)_n^\bullet$ с $n=1\div 5$ [7].

Наблюдаемая сверхтонкая структура в спектре ЭПР может быть объяснена взаимодействием неспаренного электрона алкильного радикала с ядром Al, имеющим спин $I=5/2$ [7]. Адсорбция $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит на $\equiv\text{Al}$ – и $-\equiv\text{Al}-\text{O}$ центрах [7].

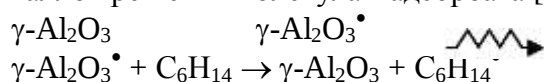


$\text{S-C}_6\text{H}_{14}^\bullet \rightarrow$ продукты гетерогенного радиолиза

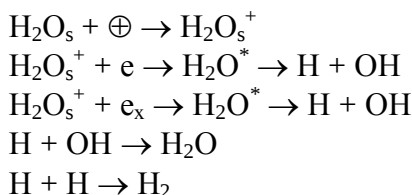
где $\oplus$, e , e_x – свободные дырки, электроны и возбужденные состояния, которые образуются в результате действия гамма-излучения в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а $\text{S-C}_6\text{H}_{14}^\bullet$ – поверхностно-активное возбужденное состояние молекул гексана, обладающих определенной энергией. Если эта энергия больше энергии связи, то происходит разрыв связей C-C и C-H с образованием радикалов, которые далее рекомбинируя, дают молекулярные продукты радиолиза. Насыщенные углеводороды являются

электронодонорными и поэтому более сильными адсорбционными центрами для них на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут служить координационно ненасыщенные атомы алюминия. Сверхтонкие структуры в ЭПР-спектре наблюдаются от радикалов, образовавшихся в этих состояниях. В случае локализации дырок и радикалов на $\equiv\text{Al-O}$ центрах, ввиду удаленности неспаренного электрона от ядра алюминия, сверхтонкое расщепление в спектре ЭПР не наблюдается.

Имеется также возможность прямой передачи энергии от возбужденных кристаллов решетки молекулам адсорбата [8].



При наличии на поверхности адсорбированных молекул воды H_2O_s происходит захват дырок и возбужденных состояний этими молекулами, в результате чего они распадаются:



В результате вышеуказанных процессов в системах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ концентрация локализованных состояний неравновесных носителей зарядов уменьшается, а концентрации продуктов разложения адсорбированных молекул воды и гексана растут.

При радиационно-каталитических процессах для переноса энергии от катализатора к веществу, подвергающемуся радиолизу, необходимо наличие сильной адсорбционной связи с поверхностью. На поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбционная связь полярной молекулы H_2O с поверхностью сильнее, чем у насыщенных углеводородов [9].

Поэтому при гетерогенном радиолизе в системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ преобладает перенос энергии к молекулам воды. Выход первичных неравновесных носителей зарядов в оксидных диэлектриках определен экспериментально методом ЭПР [2]. На основе ЭПР-спектров был построен график кинетики накопления дырочных центров (рис.3.), который может быть описан функцией $N = -0.88\tau^2 + 8.04\tau$. По этому графику был найден выход дырочных центров $G_{\text{дыр.ц}} = 4$ частиц/100эВ. А общий энергетический выход неравновесных носителей зарядов (н.н.) и возбужденных состояний в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $G(\text{н.н.}) = 4.0 - 4.2$ частиц/100эВ и $G(e_x) = 2.8 - 3.0$ частиц/100эВ.

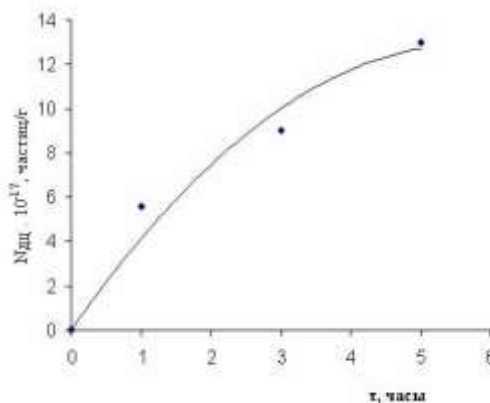


Рис.3. Кинетические кривые образования дырочных центров в облученном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T=77\text{K}$ и мощности дозы $\dot{D}=1.01$ Гр/с

Как видно, суммарные начальные выходы частиц, которые участвуют в переносе энергии в систему $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, равны $\Sigma G(S^*) = 7-8$ частиц/100эВ. На рисунке 4 представлены кинетические кривые накопления радикалов при радиолизе систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ при $T=77\text{K}$ и мощности дозы $\dot{D}=1.01$ Гр/с. Кривая (1) описывается функцией $N = 0.988\tau^2 + 9.804\tau$, а кривая (2) – функцией $N = 1.08\tau^2 + 11.774\tau$. Для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ поглощенная доза излучения составляет $D_{\text{погл}} = 0.96 D_{\text{доз}}$.

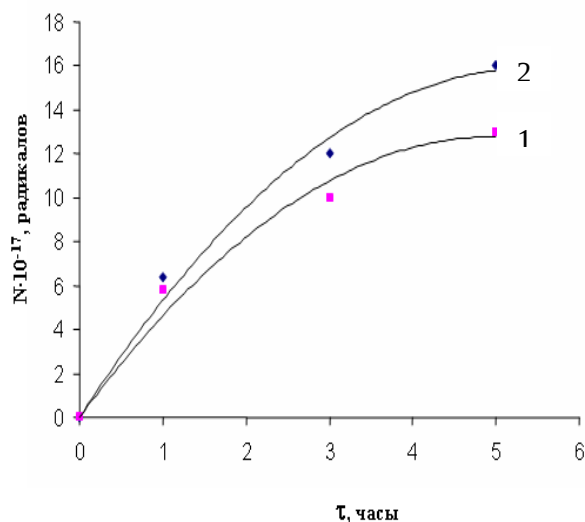


Рис.4. Кинетические кривые образования радикалов в облученных системах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}$ (1) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ (2) при $T=77\text{K}$ и мощности дозы $\dot{D}=1.01$ Гр/с

Как видно, суммарные начальные выходы частиц, которые участвуют в переносе энергии в систему $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ по (3.37.–3.38.), равны

$\Sigma G(S^*) = 7\text{--}8$ частиц/100эВ [5–6]. Учитывая это, а также рисунок 4 и таблицу, имеем следующие значения G для указанных систем:

Система	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$
$G_{\text{радикал}}/100\text{эВ}$	4.6	5.3

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что радиационно-каталитические процессы в системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ сопровождаются более высокими выходами продуктов, что связано с передачей дополнительной

энергии от катализатора к молекулам адсорбированных веществ. Это данные могут быть использованы в практических целях как с экологической, так и промышленной точек зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shvarts K., Ekamanis Y. Defects in insulating crystals. Riga. Zinatne. 1981. p.363–391.
2. Молин Ю.Н., Чибрикин В.М., Шабалкин В.А., Шувалов В.Ф. Точность измерения концентрации парамагнитных частиц методом ЭПР. // Методы спектрального анализа. 1976. Т.32. №8. С. 933–936.
3. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рончинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: «Химия». 1972. 452с.
4. Стрелко В.В., Швеиц Д.И., Картель Н.Т., Супрунненко К.А. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. М.: «Энергоатомиздат». 1981. 120с.
5. Гарибов А.А., Пармон В.Н., Агаев Т.Н., Касумов Р.Дж. Влияние полиморфных форм оксида и температуры на перенос энергии при радиационно-гетерогенных процессах в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. // Химия высоких энергий. 1991. Т.25. №2. С.105–109.
6. Гарибов А.А., Эюбов К.Т., Агаев Т.Н. и др. Радиационно-каталитические процессы получения водорода из смеси вода – n-гексан в присутствии окиси алюминия.// Азерб. Химич. журнал. 2004. №4. С.35–41.
7. Сенченя И.Н., Казанский В.Б. Неэмпирические квантово-химические исследования молекул и диссоциативных форм адсорбции метана на поверхности оксида алюминия.// Кинетика и катализа. 1989. Т.30. вып.2. С.339–343.
8. Спицын В.И., Пирогова Г.Н. Гетерогенный катализ. / Материалы III всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Новосибирск. 1982. С.126.
9. Зубков С.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б., Музыка И.С. ИК-спектры метана и этана, адсорбированных на оксиде алюминия. // Кинетика и катализ. 1985. Т.26. вып. 3. С.761–763.
10. Пшежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций М.: «Химия». 1968. 368с.

**$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNDƏ
RADIASIYA-KATALİTİK PROSESLƏRİN MEXANİZMİ**

T.N. Ağayev

Heksan və su-heksan qarışığında radiasiya-heterogen və homogen çevrilmə proseslərinin mexanizmlərinin müqayisəli tədqiqi əsasında molekulyar hidrogen və digər parçalanma məhsullarının alınması prosesində $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -in radiasiya-katalitik təsir mexanizmi təklif edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiya - katalitik təsir ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin tarazlıqda olmayan yük daşıyıcılarının və $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -də həyəcənlanmış halların enerjisinə çevrilməsindən və sonra bu enerjinin son məhsulların əmələ gəlməsi ilə su və heksanın adsorbsiya olunmuş molekullarına ötürülməsindən ibarətdir.

Açar sözlər: γ - şüaları, adsorbsiya, radiasiya defektləri, sərbəst radikallar.

**MECHANISM OF CATALYTIC-RADIATION
PROCESSES IN THE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM**

T.N. Agayev

On the basis of a comparative study of the mechanisms of radiation-heterogeneous and homogeneous transformation processes in hexane and a mixture of water – hexane there has been offered a mechanism of radiation-catalytic action of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the course of obtaining molecular hydrogen and other decomposition products. It has been established that the radiation-catalytic effect is in the conversion of the energy of ionizing radiation into the energy of non-equilibrium charge carriers and excited states in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and further transfer of this energy to the adsorbed molecules of water and hexane with the formation of final products.

Keywords: γ - radiation, adsorption, radiation defects, free radicals

Поступила в редакцию 21.06.2012.