

钯催化 H_2O_2 分解的机制探讨

周小毛¹, 杨 淼², 欧阳应根¹, 崔大庆^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070

摘要: 高放废物(HLW)处置库近场地下水的辐解能够产生 H_2O_2 , 其被裂变产物合金颗粒(ϵ -颗粒)的催化分解属于多相表界面反应。本工作选用钯粉模拟 ϵ -颗粒, 采用高压反应釜研究体系总压和 H_2 分压对反应的影响, 并按一级动力学模型拟合实验数据。添加 $\text{HO}\cdot$ 的捕获剂和淬灭剂的实验证明无 H_2 反应过程中存在 $\text{HO}\cdot$ 的生成步骤。钯的催化活性及形态变化与反应时间的关系表明, 产物氧吸附在钯的表面, 对反应具有毒化作用。通过持续监测滤液中 H_2O_2 浓度的变化, 发现溶液中存在类似于 Haber-Weiss 的反应持续消耗 H_2O_2 。推导出钯对 H_2O_2 分解的机制过程和影响因素, 为处置库的安全评估提供基础数据。

关键词: 钯; H_2O_2 ; 催化分解; 地质处置; 界面化学反应

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)06-0473-09

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2021056

Mechanism of H_2O_2 Decomposition Catalyzed by Palladium

ZHOU Xiao-mao¹, YANG Miao², OUYANG Ying-gen¹, CUI Da-qing^{1,*}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China;

2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: The radiolysis of near-field groundwater in high-level radioactive waste(HLW) repository will produce H_2O_2 which is catalytically decomposed by fission product alloy particles(ϵ -particle) belongs to the surface interface process. In this work, palladium powder was used to simulate ϵ -particles. The effects of total pressure and partial pressure of hydrogen on H_2O_2 decomposition reaction were studied by autoclave experiments. The reaction rate constant is derived by the first-order kinetic model fitting. The formation of detectable $\text{HO}\cdot$ in the reaction process without hydrogen was proved by experiments with adding capture agent and quencher of $\text{HO}\cdot$. The catalytic activity and morphological changes of palladium particles as a function of time were investigated. It is inferred that the product oxygen adsorbed on the surface of palladium has toxic effect. By continuously monitoring the change of H_2O_2 concentration in the filtrate, it was detected that the decomposition of H_2O_2 in the filtrate is similar to Haber-Weiss reaction in reaction process. The influence mechanism of palladium particles on the decomposition of H_2O_2 is deduced, and the results of this work can provide significant reference data for the safety assessment of the repository.

Key words: palladium; H₂O₂; catalytic decomposition; geological disposal; interface reactions

开发核电有利于减排温室气体和大气污染物,也有利于减缓对稀缺化石资源的过度依赖。做好核电工业产生的放射性废物的处理处置工作是确保核电安全发展的基本要求。在核电工业中,高水平放射性废物(HLW)包括高放废液玻璃固化体和直接处置的乏燃料,其中乏燃料的放射性占总量的99%,因此做好乏燃料的处理处置是放射性废物管理工作的关键。深地质处置作为HLW长期、安全和可靠的处置方法已被多个有核电国家所采纳,其目的是通过将HLW封装在坚固且防漏的容器中,并通过掩埋在数百米深的稳定地质围岩中来实现与生物圈的隔离,以抑制放射性核素从处置工程屏障中溶解和向外扩散。

经过数十年对乏燃料处置的深入研究,芬兰与瑞典已达成合作正在建造全球第一个深地质乏燃料处置库,国内实验库项目也已经开展,其他有核电国家也正在研究建设各自的高放废物处置库。芬兰建造的设施基于“KBS-3”处置概念,由

瑞典核燃料和废物管理公司(SKB)与负责处理核废物的芬兰 Posiva 公司合作开发。KBS-3 方法包括将乏燃料封装在耐腐蚀的铜罐中,然后将这些罐嵌入到地下 500 m 以内的储存库隧道内的膨胀黏土中。瑞典 KBS-3 深地质处置概念考虑了在最不利条件下,即在 1000 年后处置容器破损,地下水侵入,引起放射性核素从乏燃料向地下水的溶解释放和扩散,此时处置库多层屏障仍能阻滞放射性物质过度地从处置库向周边环境迁移,以确保公众的健康和安全^[1]。

UO₂ 基乏燃料作为处置源项时,UO₂ 的氧化溶解对放射性核素的释放起到重要影响,氧化条件下裂变产物元素和锕系元素的释放速率比还原环境高出几个数量级^[2]。H₂O₂ 是处置库近场地下水辐解产生的一个主要物质^[3],它具有强的氧化性和还原性双重性质,能够通过两步单电子反应使难溶的 UO₂ 氧化为可溶的 UO₂²⁺^[4]。杨淼等^[5]总结了 H₂O₂ 在深地质处置过程中可能存在的表界面过程,其机理大致分类示于图 1。

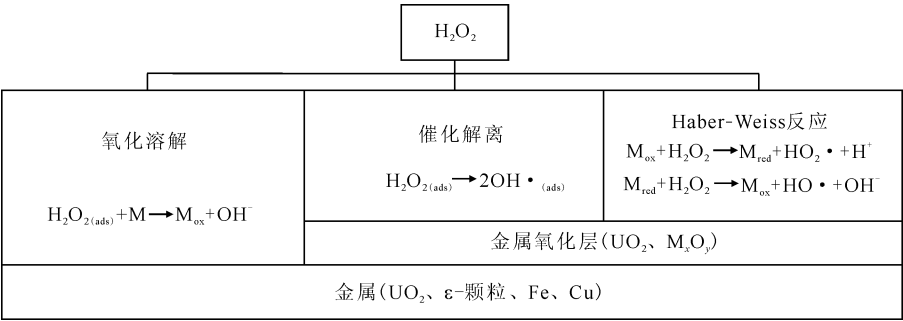
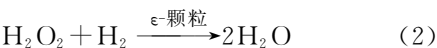
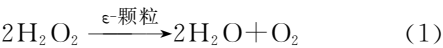


图 1 H₂O₂ 在金属及其氧化物表面的反应示意图
Fig.1 Reactions of H₂O₂ on metal and its oxides face

UO₂ 基乏燃料中约有 $w=0.3\%$ 的裂变产物元素(Mo、Tc、Ru、Rh、Pd)是以合金颗粒(ϵ -颗粒)的形式存在,分布于 UO₂ 的晶格间隙或裂隙孔道,尺寸在纳米到亚微米之间^[6]。其中,Pd 和 Rh 等贵金属,d 电子轨道未填满,表面易吸附反应物,且强度适中,利于形成中间“活性化合物”。因其表现出较高的催化活性、选择性和稳定性,被广泛应用于加氢、脱氢、氧化、合成等相关催化行业^[7]。工业上,贵金属能够催化 H₂ 和 O₂ 直接合成 H₂O₂,但同时也能够催化 H₂O₂ 的分解^[8](式

(1))。若处置库近场部分 H₂O₂ 能够被 ϵ -颗粒催化分解则能够有效减缓 UO₂ 的氧化溶解,该效果已被证实^[9]。特别是当处置库中有大量 H₂ 存在的情况下(处置库使用的大量铁基材料,在无氧条件下腐蚀生成大量的 H₂), ϵ -颗粒能够催化 H₂ 加速 H₂O₂ 的分解(式(2))。



这两种方式均属于表界面反应过程,作用机

制示于图 2,包括以下几个步骤:自由反应物向固体催化剂表面扩散、吸附形成中间体、中间体在催化剂表面的反应、生成物从固体催化剂表面的解离,其最慢过程为反应决速步^[10]。通常,化学反应的速率取决于反应物的浓度和反应速率常数。固液反应过程中,固态反应物和溶液中反应物的消耗量可由反应速率表达式(3)描述^[11],其中 SA、V 和 k 分别为固体表面积、溶液体积和反应速率常数, $[\text{Solute}]$ 和 n_{Solid} 分别代表溶解掉的固体的浓度和摩尔质量。

$$-\frac{d[\text{Solute}]}{dt} = k\left(\frac{SA}{V}\right)[\text{Solute}] \text{ 或} \\ -\frac{dn_{\text{Solid}}}{dt} = k(SA)[\text{Solute}] \quad (3)$$

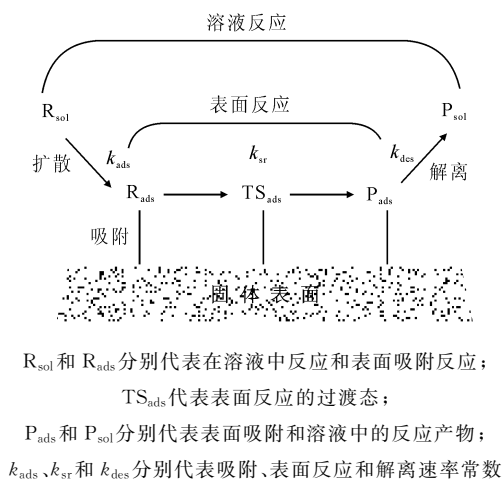


图 2 非均相体系表界面反应机制

Fig. 2 Schematic representation of reactions in heterogeneous system

考虑到 ϵ -颗粒中钯是主要的具有氢催化活性的贵金属,本工作选用钯粉作为代表,从表界面反应角度研究其催化分解 H₂O₂ 的反应过程。通过设置不同分压条件、检测溶液中钯的浓度变化及捕获和清除氢氧自由基(HO•)等实验研究 H₂O₂ 分解的机制、相关动力学参数及影响因素;并通过 H₂O₂ 的预浸泡实验研究钯的催化活性变化,检测滤液中 H₂O₂ 浓度的变化以判断溶液中是否存在类似的 Haber-Weiss 反应。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

钯粉,阿拉丁试剂,BET 法测比表面积为 20.08 m²/g;钯片,北京十月新材科技有限公司,

纯度 ≥ 99.95%;H₂O₂,质量分数 30%,分析纯,国药集团;碘化钾(纯度 ≥ 99.0%)、钼酸铵、异丙醇(纯度 ≥ 99.5%)、醋酸铵(纯度 98%),分析纯,麦克林试剂;醋酸、醋酸钠,成都华夏化学;三(羟甲基)氨基甲烷(ACS,纯度 ≥ 99.8%)、乙酰乙酰苯胺(纯度 98%)、甲醛标准溶液(100 mg/L),阿拉丁试剂。

紫外-可见分光光度计(UV),中国 LabTech;DRCE-2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国 PE;S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立。

1.2 实验方法

准确称取一定量钯粉于反应釜内衬中,加入 200 mL 去离子水后连接装置。打开搅拌器(转速 720 r/min)和加热器(恒温 25 °C),先鼓入纯 N₂ 清洗容器 30 min,再注入 H₂O₂,然后充入工作气体。按计划时间点依次取样,并采用孔径 0.2 μm 水系滤膜过滤,滤液按以下分析方法测定相关物质浓度。

1.3 分析方法

H₂O₂ 浓度的测定:采用 Ghormley^[12] 三碘化物法测定 I₃⁻ 来间接测定 H₂O₂ 浓度,该法需要保证 I⁻ 过量。新配制 1.0 mol/L 的 KI 溶液作为 I⁻ 源,1.0 mol/L 的 HAC/NaAc 作为缓冲溶液(加入 $w=0.03\%$ 的钼酸铵作为催化剂)稳定体系 pH 值。每次检测时,KI 溶液和 HAC/NaAc 缓冲溶液各加入 0.1 mL,连同待分析溶液(按浓度补加去离子水稀释)共 2.0 mL,混合均匀后采用紫外-可见分光光度计(350 nm)分析测定。H₂O₂ 的测定范围为 0.01 ~ 1.00 mmol/L,误差小于 2%,本实验选定 H₂O₂ 浓度 0.00、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/L 绘制标准曲线。

HO• 的测定:采用改良的 Hantzsch 法^[13-15] 测定中间产物甲醛(CH₂O)来间接测定 HO• 的浓度。反应体系中加入三(羟甲基)氨基甲烷使其浓度为 20.0 mmol/L,取待分析溶液 1.5 mL,加入 1.0 mL 的乙酰乙酰苯胺(0.2 mol/L 的 99.5%乙醇溶液)、2.5 mL 的醋酸铵(4.0 mol/L)于锥形瓶中,水浴 40 °C 下反应 15 min,然后通过紫外-可见分光光度计(368 nm)分析测定。HO• 的测定范围 0.15 μmol/L ~ 1.00 mmol/L,不确定度小于 2%,本实验选定甲醛浓度 0.00、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/L 绘制标准曲线。

Pd 浓度的测定:采用 ICP-MS 分析溶液中 Pd 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 体系总压对反应速率的影响

处置库设计地下深度一般为 300~500 m,当地下水侵入时产生的气压值约 30~50 bar(1 bar=0.1 MPa)^[16]。高压等极端实验条件给原位研究带来相当大的困难,而针对化学过程,非极端条件下获得的实验数据拟合出的热-动力学方程可用于推测极端条件下的化学行为。为研究处置库条件下体系总压对钯催化 H₂O₂ 分解机制的影响,故设计总压 0.1~1.0 MPa 的 N₂ 气氛实验组。每组实验 H₂O₂ 的起始浓度约为 2.0 mmol/L,钯的表面积与溶液体积比为 SA/V=1 004.15/m。不同总压下 H₂O₂ 浓度随时间的变化结果示于图 3。从图 3 可以看出,前 30 min 基本符合零级反应,30 min 之后略有偏移,且 H₂O₂ 浓度的降低速率随体系压力升高而略有增大趋势,这可能是由于高压能够间接提高 H₂O₂ 的分解速率。然后尝试把反应按一级动力学模型(如式(6))进行数据拟合,结果示于图 4。从图 4(b)可以看出, H₂O₂ 的分解速率常数与体系压力呈正相关,但斜率很小,只有 0.008 4/(min·MPa)。

一级动力学模型表达式:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc \tag{4}$$

其积分形式:

$$kt = -\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \tag{5}$$

即

$$kt = -\ln(1 - X) \tag{6}$$

式中:*r* 为反应速率,*t* 为反应时间,*c* 为 *t* 时刻反应物浓度,*c*₀ 为起始反应物浓度,*X* 为反应物反应的分率,*k*(min⁻¹)为反应速率常数。

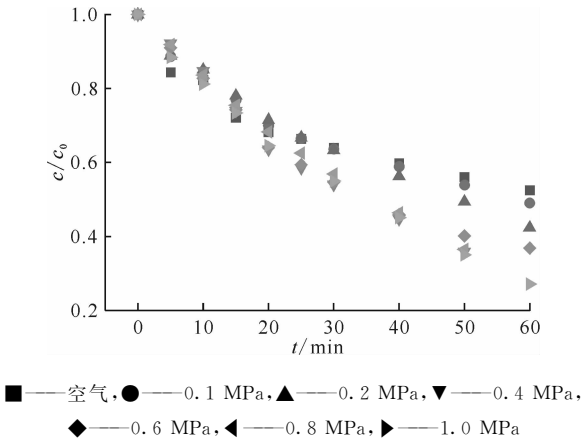
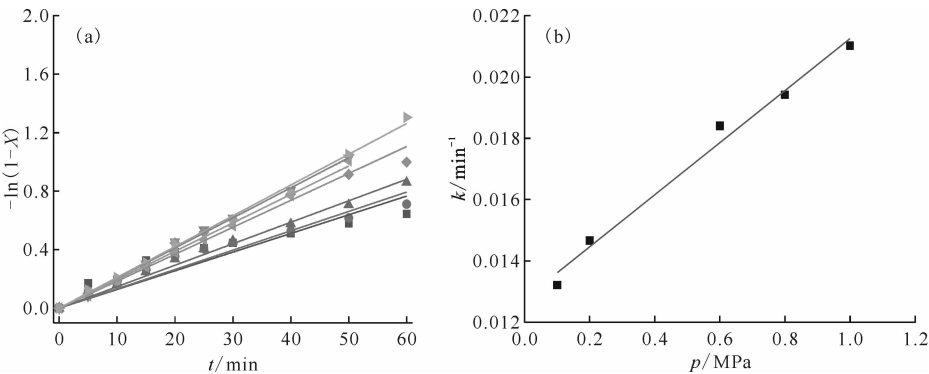


图 3 不同 N₂ 分压下 H₂O₂ 相对浓度-时间图
Fig. 3 Relative *c/c*₀-*t* pattern of H₂O₂ under different original N₂ pressure

2.2 钯催化活性

文献[9]证实钯催化 H₂O₂ 分解的反应速率与 SA/V 呈正关,也就是说反应过程中 Pd 能够参与并形成中间化合物^[17]。在处置库设计年限内,乏燃料浸泡在侵入的地下水中时间长达数万年,裂变产物合金颗粒的物理形态极有可能会被 H₂O 及其辐解产物 H₂O₂ 改变影响其表面活性,故



(a):一级反应动力学拟合图;■——空气, $-\ln(1-X)=1.28\times10^{-2}t, r^2=0.947$;
●——0.1 MPa, $-\ln(1-X)=1.32\times10^{-2}t, r^2=0.979$;▲——0.2 MPa, $-\ln(1-X)=1.47\times10^{-2}t, r^2=0.996$;
▼——0.4 MPa, $-\ln(1-X)=2.06\times10^{-2}t, r^2=0.998$;◆——0.6 MPa, $-\ln(1-X)=1.84\times10^{-2}t, r^2=0.991$;
◀——0.8 MPa, $-\ln(1-X)=1.94\times10^{-2}t, r^2=0.999$;▶——1.0 MPa, $-\ln(1-X)=2.10\times10^{-2}t, r^2=0.998$
(b)——反应速率常数与压力关系图, $y=0.008\ 4x+0.013, r^2=0.982$

图 4 不同 N₂ 分压下 H₂O₂ 分解的反应动力学模型拟合

Fig. 4 Fitted kinetics model for catalytic decomposition of H₂O₂ under different original N₂ pressure

设计本组实验研究钯催化活性随反应时间的改变。实验条件与 2.1 节中 0.2 MPa 的 N₂ 氛围实验相同,拟合后结果示于图 5 和表 1。其中一组先加入 4 mL 1.0 mol/L 的 H₂O₂ 浸泡一天后进行实验(条件 1);另一组浸泡一周,前五天每天加入 4 mL 1.0 mol/L 的 H₂O₂ (条件 2);还有一组浸泡一周后重新经过干燥并在 80 ℃ 下真空干燥 2 h(条件 3)。结合图 5 和表 1 发现,经过较高浓度的 H₂O₂ 浸泡后,钯的催化活性有显著地降低,推测是 H₂O₂ 分解生成的氧吸附在钯的表面难以解离造成对钯的催化活性的毒化。但经 H₂O₂ 连续浸泡一周与浸泡一天的样品差别不是很大,说明钯表面吸附型氧已达到饱和,生成速率与解离速率已接近平衡。然后把浸泡后的钯粉重新干燥再进行实验,发现钯催化 H₂O₂ 的活性有活化趋势,但效果不显著,可能是干燥对吸附型氧的去除效果有限。

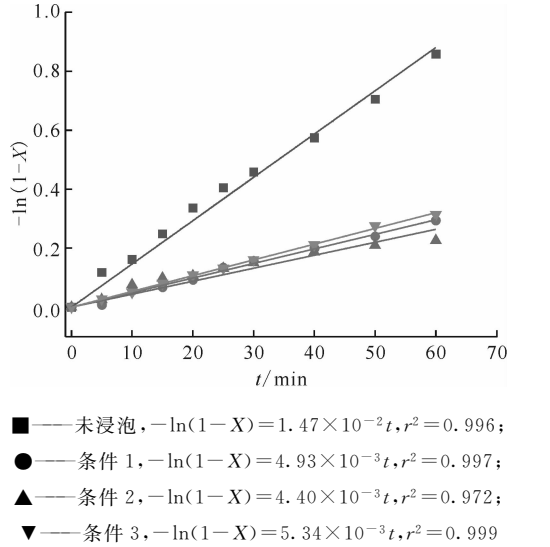


图 5 不同浸泡条件下钯催化 H₂O₂ 分解的 $-\ln(1-X)-t$ 图

Fig. 5 $-\ln(1-X)-t$ pattern of H₂O₂ under different leaching conditions

表 1 催化活性研究实验组相关数据
Table 1 Relevant data of activity researching

条件	起始 $\text{SA} \cdot \text{V}^{-1} / \text{m}^{-1}$	k / min^{-1}	$k'_{\text{SA}/\text{V}} / (\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2
未浸泡	1 004.15	1.47×10^{-2}	1.46×10^{-5}	0.996
条件 1	984.46	4.93×10^{-3}	5.01×10^{-6}	0.997
条件 2	911.21	4.40×10^{-3}	4.83×10^{-6}	0.972
条件 3	984.27	5.34×10^{-3}	5.43×10^{-6}	0.999

注: $k'_{\text{SA}/\text{V}}$ 代表反应速率与固体比表面积和溶液体积比的关系

2.3 H₂ 分压对反应速率的影响

有 H₂ 参与的 H₂O₂ 分解机制与无 H₂ 时不同,其反应过程中不生成 O₂,但反应物 H₂ 需经历从气相到液相及液相到固相表面的扩散(受气相中 H₂ 分压的影响)和 H₂ 被钯吸附(受钯表面 H₂ 浓度和钯吸附 H₂ 的性能影响)的过程。文献 [18]指出,当 H₂ 分压在 1~40 MPa 时,反应速率与 H₂ 的分压无关,尝试研究更低 H₂ 分压下的 H₂O₂ 分解机制。实验条件与 2.1 节相同,气氛采用 $\varphi=4\%$ H₂-Ar 混合气体分别加压至 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 MPa 模拟 H₂ 分压 0.008、0.016、0.024、0.032、0.040 MPa,每组的 H₂ 摩尔量相对于 H₂O₂ 是足够的,0.1 MPa 的 N₂ 气氛模拟 H₂ 分压 0 MPa。检测 H₂O₂ 浓度随时间变化的数据,并采用一级反应动力学进行拟合,结果示于图 6。从图 6(a)中可以看出,H₂O₂ 分解速率常数比无 H₂ 条件下增大显著。反应速率常数与

H₂ 分压的关系示于图 6(b),可以看出在 H₂ 分压处于 0~0.040 MPa 时,H₂O₂ 的分解速率与 H₂ 的分压呈线性正相关,且斜率达 1.19/(min · MPa)($\gg 0.008$ 4/(min · MPa)),这可以排除每组实验因总压差对反应速率的影响。继续分析钯吸附气相中 H₂ 的途径,实验过程中采用搅拌方式有助于 H₂ 从气相向溶液中的扩散,可快速达到平衡,以及降低其在溶液与钯表面的浓度梯度差,而提高 H₂ 分压只是增大了 H₂ 在溶液中的平衡浓度。如果钯对 H₂ 的吸附属于纯物理吸附,则吸附速率很快,几乎与 H₂ 的浓度无关,那可以推断该实验条件下 H₂ 浓度相对于钯粉的比表面积是未饱和的;如果钯对 H₂ 的吸附属于纯化学吸附,则反应速率受钯表面 H₂ 浓度的影响,即增加 H₂ 分压促进了钯对 H₂ 的化学吸附。而贵金属对 H₂ 的吸附往往既有物理吸附又有化学吸附,且化学吸附的比重相对较高^[19]。

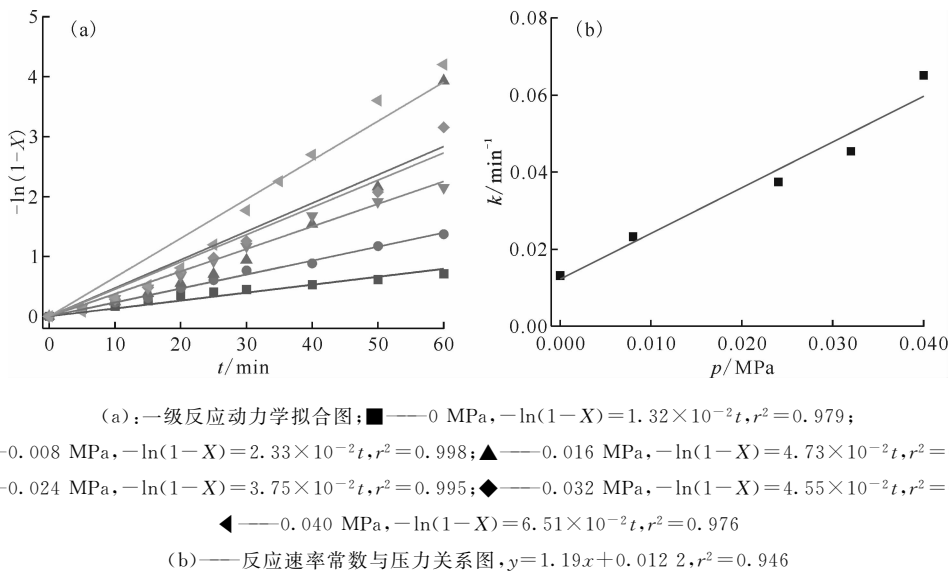


图 6 不同 H₂ 分压下 H₂O₂ 分解的反应动力学模型拟合

Fig. 6 Reaction kinetics fitted curves of H₂O₂ catalyzed decomposition in different original H₂ pressure

2.4 HO·的行为

为了检验钯催化 H₂O₂ 分解的反应过程中是否生成 HO·,在 2.0 mmol/L 的起始 H₂O₂ 反应体系中加入三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)作为 HO· 的捕获剂^[15]。实验步骤详见 1.3 节中“HO· 的测定”,其在两种体系中转换生成的 CH₂O 累积浓度示于图 7(a)。从图 7(a)可以推断出,不含 H₂ 体系的反应过程中产生了少量的 HO· 能够被 Tris 捕获到,继而生成可供检测的 CH₂O。而含 H₂ 体系生成的 CH₂O 浓度接近于本底水平,说明 Tris 没有或难以捕获到 HO·。推断如下:(1) 钯诱导 H₂ 解离生成的 H/H· 与吸附性 H₂O₂ 在钯的

表面直接反应,反应过程中没有经历生成 HO· 的步骤;(2) H₂ 或钯诱导 H₂ 解离生成的 H· 参与了 Tris 和 HO· 反应的竞争,且 H· 与 HO· 的反应在该实验条件下占据主导地位,文献[20]指出 HO· 与 H₂ ($k=4.3\times 10^7$ L/(mol·s))比与 H₂O₂ ($k=2.7\times 10^7$ L/(mol·s))反应略快。以上两种推断需要设计更低 H₂ 分压的实验进一步验证。在起始 H₂O₂ 浓度 2.0 mmol/L、总压 0.2 MPa 的 N₂ 氛围反应体系中添加异丙醇(IPA,最终浓度 20.0 mmol/L)作为 HO· 的淬灭剂^[21]。数据通过一级反应动力学拟合后发现 H₂O₂ 分解的速率常数略有提高(见图 7(b)),这进一步验证了 H₂O₂ 被

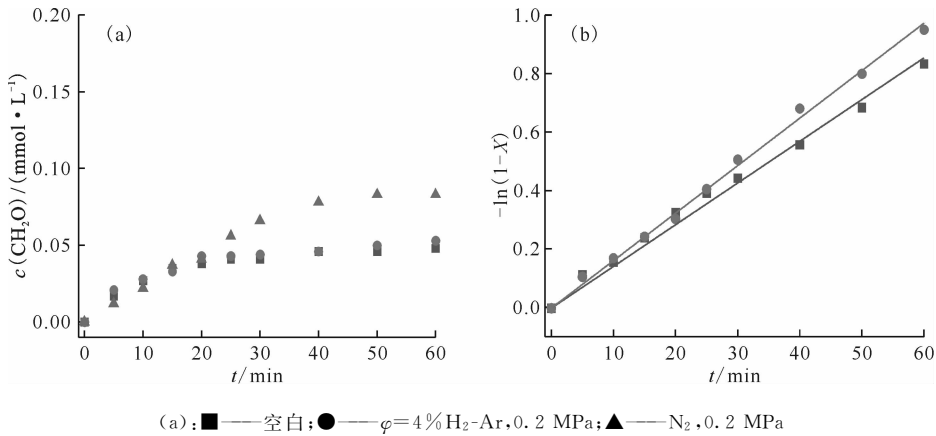


图 7 不同时间段累积转化的 CH₂O 浓度(a)及添加异丙醇对 H₂O₂ 分解反应的影响(b)

Fig. 7 Cumulative concentration profiles of converted CH₂O(a) and influence of IPA on H₂O₂ catalytic decomposition(b)

钯催化分解的过程中有生成 HO· 的步骤。

2.5 反应过程中钯的形态研究

设计三组实验,每组实验使用 0.1 g 的钯粉,气氛为总压 0.2 MPa 的 N₂ 或 $\varphi = 4\%$ H₂-Ar, H₂O₂ 浓度为 20 mmol/L。然后在固定时间内取出溶液经 0.2 μm 水系滤膜过滤后,采用 ICP-MS 分析该时刻滤液中 Pd 的浓度,结果示于图 8。从图 8 可以看出,加入高浓度 H₂O₂ 的瞬间,滤液中的 Pd 浓度也随即升高,但之后快速降低又缓慢升高。推断如下:(1) H₂O₂ 分解产生的 O₂ 形成了小气泡把钯粉表面聚集的微粒(粒径<0.2 μm)带出到了滤液中;(2) H₂ 对钯有腐蚀性,使钯粉表面剥离出更小的微粒(粒径<0.2 μm);(3) H₂O₂ 对钯的腐蚀性能使钯粉表面剥离出更小的微粒(粒径<0.2 μm),随着 H₂O₂ 的消耗又重新沉积下来;(4) 反应过程中钯吸附 H₂O₂ 形成了某种形式的粒子分散在溶液中,该粒子有可能是反应历程中含 Pd 的中间产物,这与 2.2 节中观点一致。把抛光的两块钯片分别浸在有无 H₂O₂ 的水溶液中 96 h,取出晾干后采用扫描电镜观察表面形貌(图 9),发现在 H₂O₂ 溶液中浸泡过的钯片表面沉积了大量细小颗粒,而在纯水中浸泡的钯片表面则光洁无沉积颗粒物,这进一步验证了以上推断。再尝试把不同时间段的浸出液过滤后避光室温下保存,并在 96 h 内定期检测 H₂O₂ 浓度

变化(图 10),发现 H₂O₂ 仍在持续消耗(该条件下 H₂O₂ 自行分解速率极低,在此忽略),说明溶液中钯对 H₂O₂ 仍有催化分解作用,该过程可能类似于图 1 中的 Haber-Weiss 反应。计算出反应速率和相关度示于图 10,发现反应速率常数随取样时间的递增有增大趋势,这并没有与检测到的滤液中 Pd 浓度(图 8)呈正相关,但需要指出的是随着时间递增 H₂O₂ 的浓度也变得极低,获得的数据可靠性也随之降低。

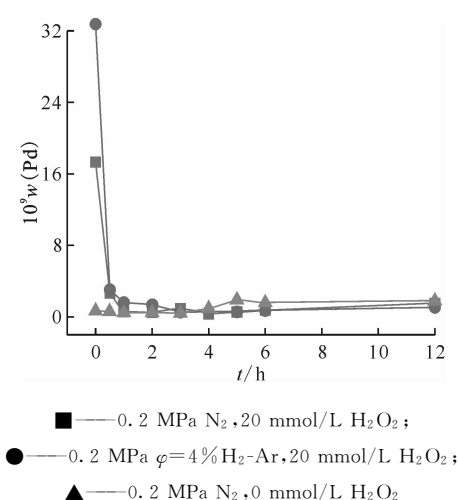
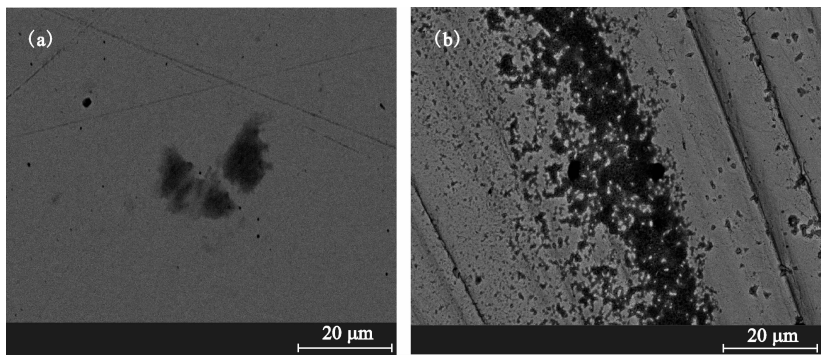


图 8 滤液中 Pd 的浓度-时间图
Fig. 8 $w(\text{Pd})$ - t patterns of filtrates from different conditions



放大 5 000 倍

(a)——纯水中浸出,(b)——20 mmol/L 的 H₂O₂ 溶液中浸出

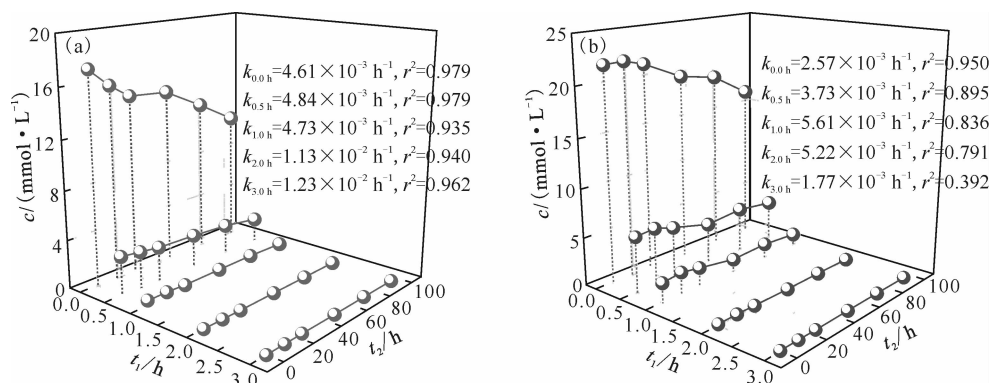
图 9 钯片在有无 H₂O₂ 溶液中浸出后的表面 SEM 图

Fig. 9 SEM image of Pd sheet after leaching experiment in solution with and without H₂O₂

3 结 论

(1) 以纯 N₂ (0~1.0 MPa) 模拟无 H₂ 无 O₂ 条件,发现体系加压对钯催化 H₂O₂ 的分解有一定的促进作用,但影响很小。结合较高 H₂O₂ 浓

度能够显著降低钯的催化活性的实验结果,及低温热处理能够部分活化钯的催化活性的实验现象,推测钯催化 H₂O₂ 分解过程中生成的氧能够吸附在钯的表面以至于难以快速完全地解离,这对钯的催化活性具有毒化作用。



t_1 : 取样时间点, t_2 : 复测时间点; $k_{0.0h}, k_{0.5h}, \dots$ 代表添加 H_2O_2 后不同取样时间点的

滤液在闭光室温下保存过程中 H_2O_2 的分解速率常数

(a)—— N_2 气氛, (b)——含 H_2 气氛

图 10 不同反应时间段的滤液中 H_2O_2 浓度-时间图

Fig. 10 $c-t$ pattern of H_2O_2 in different time filtrate

(2) 以 $\varphi=4\%$ H_2 -Ar 气体模拟含 H_2 气氛, 发现 H_2 分压在 $0\sim0.040$ MPa 时, H_2O_2 的分解速率常数与 H_2 分压呈正相关, 且相关关系显著。

(3) 通过监测滤液中 Pd 的浓度变化和分析 H_2O_2 浸泡后的钯片表面 SEM 图, 发现 H_2O_2 能够促进钯的溶解, 但随着 H_2O_2 浓度的降低, 溶液中的 Pd 重又沉积下来。推测溶液中钯的形态很有可能是 H_2O_2 分解过程中形成的含 Pd 中间化合物, 此化合物的详细表征需要进一步的实验验证。此外, 把每个时间段的取样经过滤后避光保存并连续监测接下来 96 h 内的 H_2O_2 浓度变化, 发现滤液中少量的未知形态的 Pd 仍能够表现出对 H_2O_2 的持续催化分解作用, 这类类似于 Haber-Weiss 反应。

(4) 通过添加 $HO\cdot$ 的捕获剂和淬灭剂实验发现钯催化 H_2O_2 分解过程能够生成可追踪的 $HO\cdot$, 但含 H_2 氛围下未追踪到, 推测该过程中并不会生成 $HO\cdot$ 或生成的 $HO\cdot$ 在被捕获前就已经被消耗掉了。

参考文献:

- [1] 李腾, 周小毛, 王玲钰, 等. 乏燃料处置的必要性及其处置库环境化学行为[J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(6): 105-115.
- [2] Eriksen T E, Shoesmith D W, Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO_2 based nuclear fuel: a critical review of predictive modelling approaches[J]. J Nucl Mater, 2012, 420(1-3): 409-423.
- [3] Ekeröth E, Roth O, Jonsson M. The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO_2 [J]. J Nucl Mater, 2006, 355(1-3): 38-46.
- [4] Ekeröth E, Jonsson M. Oxidation of UO_2 by radiolytic oxidants[J]. J Nucl Mater, 2003, 322(2-3): 242-248.
- [5] 杨森, 李腾. 辐射环境中的界面化学反应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, 38(4): 1-14.
- [6] Cui D, Low J, Sjoestedt C J, et al. On Mo-Ru-Tc-Pd-Rh-Te alloy particles extracted from spent fuel and their leaching behavior under Ar and H_2 atmospheres[J]. Radiochim Acta, 2004, 92(9-11): 551-555.
- [7] 卢雯婷, 陈敬超, 冯晶, 等. 贵金属催化剂的应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 184-188.
- [8] Flaherty D W. Direct synthesis of H_2O_2 from H_2 and O_2 on Pd catalysts: current understanding, outstanding questions, and research needs[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(2): 1520-1527.
- [9] Maier A C, Jonsson M. Pd catalyzed surface reactions involving H_2 of importance in radiation induced dissolution of spent nuclear fuel[J]. Chem Cat Chem, 2019, 11(20): 5108-5115.
- [10] Nilsson A, Pettersson L G M, Norskov J. Chemical bonding at surfaces and interfaces[M]. UK: Elsevier, 2008: 1-56.
- [11] Yang M, Zhang X, Grosjean A, et al. Kinetics and mechanism of the reaction between H_2O_2 and tungsten powder in water[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(39): 22560-22569.
- [12] Ghormley J A, Stewart A C. Effects of γ -radiation on ice[J]. J Am Chem Soc, 1956, 78(13): 2934-

- 2939.
- [13] Yang M. Radiation induced processes at solid-liquid interfaces[D]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [14] Li Q, Sritharathikhun P, Motomizu S. Development of novel reagent for Hantzsch reaction for the determination of formaldehyde by spectrophotometry and fluorometry[J]. Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2007, 23(4): 413.
- [15] Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction[J]. J Biol Chem, 1953, 55: 412-416.
- [16] Senger R, Marschall P, Finsterle S. Investigation of two-phase flow phenomena associated with corrosion in an SF/HLW repository in Opalinus Clay, Switzerland[J]. Physics & Chemistry of the Earth Parts A/B/C, 2008, 33(supp-S1): S317-S326.
- [17] 傅献彩. 物理化学[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [18] Nilsson S, Jonsson M. On the catalytic effects of $\text{UO}_2(\text{s})$ and $\text{Pd}(\text{s})$ on the reaction between H_2O_2 and H_2 in aqueous solution[J]. J Nucl Mater, 2008, 372(2-3): 160-163.
- [19] 倪安业. 氢分子在钯(100)面吸附特性的微观研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [20] Lovisa B, Niklas H, Christian E, et al. The fate of hydroxyl radicals produced during H_2O_2 decomposition on a SIMFUEL surface in the presence of dissolved hydrogen[J]. J Nucl Mater, 2018, 507: 38-43.
- [21] 孙林林, 周亚举, 李鑫, 等. 热响应型 PNIPAM@Ag/ Ag_3PO_4 /CN 复合光催化剂的制备及性能(英文)[J]. 催化学报, 2020, 41(10): 1573-1588.