

辐射环境中的界面化学反应

杨淼¹ 李腾²

¹(武汉理工大学化学化工与生命科学学院 武汉 430070)

²(中国原子能科学研究院放射化学所 北京 102413)

摘要 辐射环境中的界面化学反应是指在辐照条件下, 水的辐解产物在固液非均相体系中的反应过程, 以及固体材料本身发生的物理化学变化。围绕这一类界面反应进行综述, 以水的重要辐解产物 H_2O_2 为例, 其在固液体系中可能发生氧化溶解(腐蚀)、催化分解及溶液中的Haber-Weiss反应或类芬顿反应中的一种或几种, 详细讨论了在不同体系中的反应动力学、热力学参数、反应机理和影响因素等。

关键词 辐射环境, 界面化学反应, 氧化溶解, 催化分解, Haber-Weiss反应

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.040101

Interface reactions in radiation environment

YANG Miao¹ LI Teng²

¹(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

²(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

ABSTRACT Research on interface reactions in radiation environment is focused on the reaction of the radiolysis products of water and the physical/chemical changes of solid materials in the heterogeneous system. In this paper, we review the research on the reactivity of H_2O_2 , the typical radiolysis product of water, which may trigger one or two reactions among oxidative dissolution (corrosion), catalytic decomposition, and Haber-Weiss or Fenton-like reaction in aqueous phase. The kinetics, thermodynamics, reaction mechanism, and governing factors of the above-mentioned reactions will be discussed later in detail.

KEYWORDS Radiation environment, Interface reactions, Oxidative dissolution, Catalytic decomposition, Haber-Weiss reaction

CLC TL13

随着国民经济的发展, 我国核工业也取得了长足发展。据最新报道^[1], 截至2019年12月31日, 我国核电装机容量达到48 751.16 MWe; 2019年全年核能累计发电量3 481.31 亿 kWh, 比2018年同期上升18.09%, 创历史最高水平。核能发电

量仅占全国累计发电量的4.88%, 远低于全球核电平均发电量平均占比。与此同时, 高放射性的乏燃料正以每年1 500 t的产量增加, 预计到2020年底我国的乏燃料储量将达到1万t。目前, 我国生产的乏燃料只能暂存于核反应堆电站内, 商用大

基金资助: 国家自然科学基金(21707108)资助

第一作者: 杨淼, 男, 1984年7月出生, 2015年10月于瑞典皇家工学院获得博士学位, 副教授,

E-mail: yangmiao@whut.edu.cn

收稿日期: 初稿 2020-05-19; 修回 2020-06-03

Supported by National Natural Science Foundation of China (21707108)

First author: YANG Miao (male) was born in July 1984, and obtained his doctoral degree from Royal Institute of Technology, Sweden in October 2015, associate professor, E-mail: yangmiao@whut.edu.cn

Received 19 May 2020; accepted 03 June 2020

型乏燃料后处理厂又尚未开建。由于核反应堆和乏燃料暂存、后处理相关设施长期处于高温、高压、强离子辐照的环境下,相关设施的长期整体性和安全稳定性是至关重要的。虽然在乏燃料地质处置和核废物玻璃固化等体系中涉及的辐射剂量率相对较低,但是材料的安全服役周期要求更久,累积剂量也非常高。所以,在辐射环境下,核反应堆运行、乏燃料后处理、乏燃料地质处置、核废物玻璃固化等过程中涉及的金属、合金、金属氧化物、膨润土、玻璃、高分子等材料的安全稳定性的研究就变得至关重要了。

除了以上在核工业中的应用,在诸如加速器、卫星和宇宙飞船等领域中的应用,材料也会面临由更强的离子辐照导致的安全稳定性问题。基于此,各国学者对不同离子辐照下多种材料的辐射效应进行了广泛的研究,目前大多数的研究都侧重于研究材料主体的辐照效应^[2-5]。但不容忽视的是,这些应用中的材料通常都会和液相接触,而液相在受到离子辐照后会发生水的辐解反应,从而生成一系列有潜在表面活性的物质。虽然水的辐射化学研究已经开展了一个多世纪,并取得了诸多成就,但固液界面的辐射诱导过程的实验研究发展的程度还比较有限。考虑到此类界面反应过程在涉核、涉辐射设施中的重要性,在评测辐射材料性能时,材料的界面反应性能应作为一个重要的指标来考察。

在过去20年中,界面辐射化学开始受到人们的关注,相关研究也逐渐开展起来了。因为地质处置库中乏燃料的安全评价研究涉及了大量的固液界面辐射诱导过程,包括辐射诱导溶解(腐

蚀)、界面反应和溶液中的反应等,界面辐射化学的多数研究工作都集中在这个领域。研究者主要研究了非均相体系中的辐射化学收率、辐解产物和金属/金属氧化物间的反应、界面能量分布和辐射诱导的腐蚀和溶解等^[6-13]。本文将针对水的辐解产物在固液非均相体系中的反应过程以及固体材料本身发生的物理化学变化的相关知识和最新研究成果进行论述。

1 界面辐射化学介绍

界面辐射化学中的界面通常指固液界面,固相和液相同时接受辐射能量。在大多数应用中,液相都是水溶液。而对于水溶液来说,化学收率、辐解产物的产量与辐射吸收剂量之间的定量关系已广为人知。然而,当水溶液体系中包含固体材料时,固体会吸收一部分能量从而被活化和离子化。有学者认为^[14],激发态或空穴-电子对会迁移到界面上并影响水溶液的化学性质,这个过程可以被视为能量在固液两相中的转移过程。水的辐解产物中既包括强氧化性的 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 O_2 ,也包括等量的强还原性的 H_2 、 $\text{H}^\cdot$ 和 e_{aq}^- 。 H_2O_2 是辐解产物中已知的最稳定的氧化剂,正因如此,研究者通过研究 H_2O_2 在非均相体系中的反应性来推测非均相体系中关键的界面辐射化学问题。大量研究表明^[6-8, 10, 12, 15-26], H_2O_2 可能会在固液界面或液相中发生氧化溶解(腐蚀)、催化分解以及Haber-Weiss反应或类芬顿反应^[27],如图1所示。在固液非均相体系中,由于固体材料的反应性不同,体系中可能存在上述反应中的一种或多种。

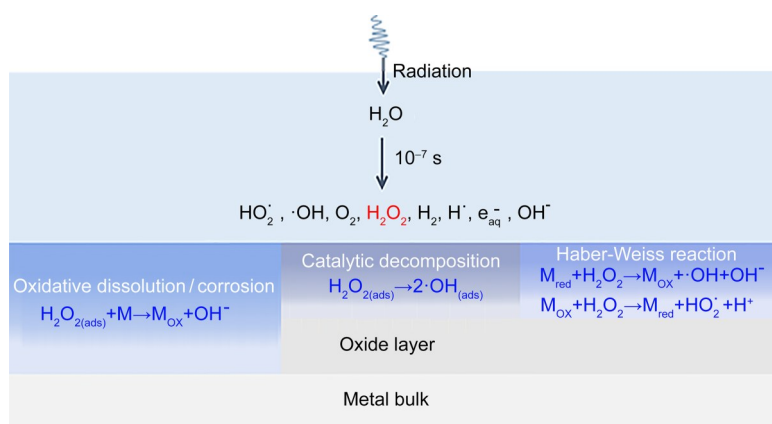


图1 固液非均相体系中的反应示意图
Fig.1 Reactions in a solid-liquid heterogeneous system

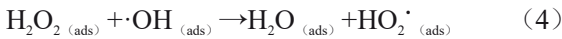
如式(1)所示,溶液中的双氧水($\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$)吸附于固体表面变成吸附态的双氧水($\text{H}_2\text{O}_2(\text{ads})$),如在金属或金属氧化物表面,则有可能发生金属的氧化溶解(腐蚀)(式(2))或双氧水的催化分解^[11-12, 18]。催化分解会生成中间产物羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 会继续反应生成 $\text{HO}_2\cdot$ 与 O_2 (式(3~5)),总反应为式(6)。溶解在溶液中的还原态金属离子 M_{red} 可以与 H_2O_2 发生类芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和氧化态的 M_{ox} (式(7)),而 M_{ox} 也可以与 H_2O_2 发生反应生成超氧自由基($\text{HO}_2\cdot$)(式(8)),式(7~8)共同组成Haber-Weiss反应,需要注意的是式(8)为反应速率控制步骤。



金属氧化溶解(腐蚀):



H_2O_2 催化分解:



总反应为:



Haber-Weiss反应/类芬顿反应:



考虑到非均相体系中辐射产物之间的相对反应性和多种影响因素的复杂性,本文将分别从辐射诱导的氧化溶解/腐蚀、 H_2O_2 表面催化分解反应、溶液反应以及界面辐射化学反应过程的影响因素这几个方面开展讨论。

2 材料氧化溶解/腐蚀

2.1 金属材料

2.1.1 二氧化铀

在乏燃料地质处置库的安全评价中,乏燃料的氧化溶解是界面辐射化学中研究的关键问题之一。由于低放射性的 UO_2 是乏燃料的重要组成部分,占乏燃料95%以上,剩余为高放射性的裂变产物和锕系元素^[14]。因此,乏燃料的氧化溶解研究通常是基于 UO_2 燃料块或粉末展开的。如图2所示, UO_2 通过两次单电子氧化过程被 H_2O_2 氧化成可溶性的 UO_2^{2+} ,过程会生成中间产物 $\cdot\text{OH}$,该过程的速率决定步骤是第一步的单电子氧化从四价的 UO_2 氧化为五价的 UO_2^+ ,如果溶液中有 HCO_3^- ,则

会与 UO_2^{2+} 形成络合物,大大促进 UO_2 的溶解。

水的辐解产物包括还原性的 H_2 , H_2 在裂解产物之一钯的催化作用下,对上述 UO_2 的氧化溶解有极强的抑制作用^[28]。而在实际地质处置库环境中,除了 HCO_3^- ,还会有 H_2S ,其具有还原作用,能够抑制 UO_2 的氧化溶解^[29]。但也有报道表明^[30-31], H_2S 会导致钯催化剂中毒,降低其催化活性,则在地下环境中有可能会使 H_2/Pd 的抑制作用失效,造成 UO_2 的氧化溶解。而通过前期研究表明^[18], H_2S 对 H_2/Pd 并没有毒化作用,亦没有协同作用。

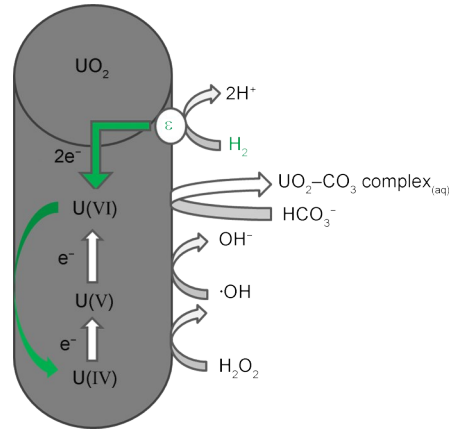


图2 UO_2 的氧化溶解及其抑制过程^[27]
Fig.2 Oxidative dissolution and inhibition processes of UO_2 ^[27]

除了 γ 辐射, UO_2 在 α 辐射下的氧化溶解(腐蚀)行为也受到了广泛关注。Sattonnay等^[32]通过对比水溶液中的 UO_2 经 α 辐射后溶解中的化学组成和表面上形貌的变化发现,铀酰和双氧水的浓度随着辐照强度的提升而升高,两者会形成水合过氧化铀而沉积在 UO_2 表面上。Traboulsi等^[33]则原位表征了 UO_2 /水界面在 α 辐射过程中的形貌变化,并分析了水辐解产生的双氧水和释放到溶液中的铀的含量。结果表明:越靠近 H_2O_2 形成的区域, UO_2 的氧化速率也越大, H_2O_2 的浓度也越低。Traboulsi等推断其原因可能是 H_2O_2 先在 UO_2 表面发生催化分解反应生成 $\cdot\text{OH}$,随后再在晶界处形成腐蚀产物水合过氧化铀。在另外一项工作中^[34],研究者将 α 辐射源($^{238/239}\text{Pu}$)掺杂的 UO_2 燃料块浸渍在模拟法国燃料处置场Callovian-Oxfordian的地下水中,外部用铁箔模拟地质处置库中乏燃料外部保护的铁罐。经过一段时间辐照后发现,铁箔的存在能够抑制 UO_2 的氧化,降低铀的浸出浓度。抑制作用主要是因为 H_2O_2 与溶解的 Fe(II) 反应并在 UO_2 表面生成了羟基氧化铁沉淀。

Springell 等^[35]采用 X 射线辐照水中的单晶 UO_2 薄膜, 获得了 UO_2 膜的晶体结构和组成, 以及 UO_2 /水界面上的形貌, 将电子密度、表面粗糙度和膜层厚度建模, 获得了在几分钟内氧化物的组成与溶解速率。结果表明: H_2O_2 会在 UO_2 /水界面上发生复杂的表面反应而大大提升 UO_2 的腐蚀速率, 而这对于乏燃料的长期储存模型有很大的影响。

2.1.2 铜

金属铜是瑞典和加拿大拟选用的乏燃料地质处置库的重要保护材料, 区别在于瑞典直接用铜罐(壁厚 5 cm), 而加拿大则是在钢罐外层用冷喷涂的方式涂覆几毫米的铜涂层。考虑到地质处置库的长期性, 铜保护层将会面临辐照下在湿空气^[16, 36-40]或溶液中^[11]的腐蚀问题。但无论是在何种介质中做的辐照实验, 为了缩短实验周期, 其采用的辐射剂量率都远高于实际地质处置库中储罐表面所能接收的剂量率。

King 等^[38]的研究报告指出, 无论是在有氧还是无氧的氯盐溶液中(150 °C, 27 Gy/h), 金属铜表面都会形成一层 Cu_2O 保护膜。而在对比的无辐照实验中, 相应区域表面覆盖的是 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物, 并没有发现 Cu_2O 保护膜, 说明腐蚀更为严重。Björkbacka 等^[41]的进一步研究发现, 在无氧的水溶液中, 由于采用了更高的辐射剂量率, 铜的腐蚀更加严重, 但腐蚀产物也主要是 Cu_2O 。由于水的辐解产物中包括强氧化剂 H_2O_2 , Björkbacka 等^[11]的另外一项研究比较了在铜块接受不同剂量辐照之后的溶解铜浓度和表面腐蚀形貌。结果表明, 溶解铜的浓度随辐射剂量而增加, 腐蚀程度也加剧。

在瑞典的乏燃料地质处置库的多层保护概念中, 膨润土是作为重要的缓冲材料和防止核素扩散的屏障。如果铜罐发生破裂, 水与膨润土和金属铜相接触。近期有研究报道了在辐照条件下铜在膨润土分散液中的腐蚀行为^[42], 在厌氧水溶液体系中, 膨润土对铜的辐射诱导腐蚀的影响可以忽略不计, 并没有明显的保护作用。在此环境下, 铜的腐蚀主要是因为体系中生成的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化所致。

而在湿空气氛围里, 腐蚀程度随着气体中湿度的增加而显著增加^[43-44]。在相对较低的辐射剂量率(90~150 °C, 100 Gy/h)时, 通过与无辐射对

照组比较得出, 辐射并没有明显加剧腐蚀, 以此推断出在铜表面形成了 Cu_2O 保护膜。随着剂量率提升至 700 Gy/h, 金属铜腐蚀加剧并和辐解产物硝酸盐在表面上形成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 腐蚀产物^[45-47]。近期, Ibrahim 等^[36]研究了铜块在低剂量率(75 °C, 0.15 Gy/h), 不同相对湿度(70%和85%)情况下的腐蚀行为, 指出因为在 Cu_2O 表面形成了一层 CuO , 使得金属表面的薄液膜腐蚀在 30 d 内停止。与此同时, 辐射加速了在腐蚀区域中 Cu_2O 的形成, 扩大了严重腐蚀区域的面积, 而冷凝水滴的分布是最重要的控制因素。

2.1.3 铁基材料

铁基材料(碳钢、不锈钢)在核反应堆、地质处置库中也有大量应用, 它的辐射诱导腐蚀行为对于涉核设施的安全稳定性评价至关重要。

Daub 等^[48]研究了在 150 °C 和两个 pH (7.0 和 10.6) 条件下经过 γ 辐照后的碳钢试样表面氧化物形貌。结果表明, 持续的辐照会加剧表面氧化物的形成, 而氧化物的种类则取决于溶液的 pH。在所选取的两个 pH 溶液中, 腐蚀产物的组成都是 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物。区别在于, 在 pH=10.6 时, 腐蚀层均一无孔, 而在 pH=7.0 时, 腐蚀层表面多孔且金属溶解更为严重。

Toijer 等^[15]研究了水的辐解产物 H_2O_2 对作为核反应堆中结构材料的 304L 不锈钢的反应活性以及不锈钢不同组分在 γ 辐照下和 H_2O_2 溶液中的氧化溶解行为。在该体系中, 不仅有 H_2O_2 的表面催化分解反应生成 $\cdot\text{OH}$ (以甲醛间接定量), 同时因为有 $\text{Fe}(\text{II})$ 的溶解析出, 溶液中亦会发生生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应。在辐照情况下, 溶液中 Ni 的浓度会加大, 而在加入 H_2O_2 之后, Cr 的溶解会明显加强。Lavigne 等^[49]采用超声化学模拟核反应堆中水的辐解反应发现, 溶液中溶解气体成分的增加会导致 316L 不锈钢表面点蚀加剧并生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 而后者会导致辐照后溶液的电流密度提升。

Cui 等^[50]研究了瑞典乏燃料地质处置方案(KBS-3)中燃料与罐体材料(铸铁和铜)在处置早期的环境行为。在模拟的脱氧地下水和 0.9 Gy/h 的 γ 辐照下, 铸铁和铜的腐蚀速率分别为 30 $\mu\text{m/a}$ 和 1 $\mu\text{m/a}$ 。通过比较浸泡两年后的铸铁、纯铁和铜箔的形貌可知, 无论是铸铁还是纯铁, 辐射诱导腐蚀产物层的厚度基本相同, 但是在铸铁中形成了很多球形石墨, 且球形石墨周围有腐蚀坑形成。

腐蚀产物溶解后生成的Fe(II)在乏燃料表面附近,被水的氧化性辐解产物 H_2O_2 、 O_2 和自由基等氧化成为Fe(III),并在乏燃料表面或缝隙内形成沉淀,以此来抑制乏燃料的氧化溶解。

2.1.4 合金

合金材料具有优良的机械性能和很强的耐腐蚀性能,经常被选作核设施中重要的结构材料。离子辐照对合金耐腐蚀性能、结构性能影响的研究较多^[2, 51-53],而在水溶液中的腐蚀行为研究则相对较少,后者对实际应用中材料稳定性的评价有重要意义。在早期的一份研究工作中,Yilmazbayhan等^[54]报道了几种典型锆合金在纯水中经过同步辐射后的腐蚀行为,重点研究了合金结构的变化。结果表明,对于不同的锆合金,腐蚀层的组成不尽相同,但是该文并未对水的辐解产物及其对腐蚀的影响作相应的研究。Kanjana等^[55]研究了6061铝合金在206 kGy的 γ 辐照后的腐蚀行为。研究结果表明,在该反应条件下,随着样品所接收的辐射剂量增大,腐蚀程度加剧。而在接受了206 kGy辐射剂量之后,铝合金样品表面发生了显著的变化,即生成了氧化铝保护层。该结果也与电化学测试相互印证,腐蚀电位也显著下降,经测算,腐蚀速率仅为 7×10^{-4} mm/a。

除了辐射对合金腐蚀单独的影响,Musa等^[56]研究了 γ 辐射和pH对Ni-Cr-Fe inconel 600合金腐蚀的共同影响,发现水在 γ 辐照下生成的氧化还原物质会加速金属的初期腐蚀速率。在pH为10.6时,溶解的Fe(II)和Ni(II)浓度接近于最低值,体系中的主要反应是在合金表面形成固体氧化物/强氧化物。随着pH下降,金属离子的溶解(腐蚀)加剧。

Zhang等^[57]研究了碳钢、钛和钛合金这三种高放废物地质处置库中罐体的潜在材料在湿润膨润土中的腐蚀行为。研究者采用甘肃北山模拟地下水渗透后的膨润土,通过开路电位、电化学阻抗谱和极化曲线等电化学方法比较了在不同温度和湿度条件下上述三种材质的表现,估算出它们的腐蚀速率,推断出钛及其合金具有更佳的耐腐蚀性能,比碳钢更合适用来建造高放废物储存罐。我国已于2016年在甘肃北山建立了“北山坑探设施”,膨润土的工程性能研究工作刚刚起步^[58]。

2.2 非金属材料

2.2.1 固化玻璃

玻璃固化是高放核废物的一种常规处理方式,而玻璃本身是一种不太稳定的材料,其腐蚀行为近年来已有大量研究^[59-61],但由于玻璃配方不同,得出的腐蚀规律也有区别。在辐照条件下的固化玻璃腐蚀研究相对较少^[62-63],这些研究的核心即是本文所讨论的固(玻璃)液(水)界面的辐射化学问题。Boizot等^[62]利用 β 辐照来模拟实际地质处置库中核废物固化玻璃的腐蚀行为,研究了辐射剂量、剂量率和辐照温度的影响。结果表明,当接收剂量超过 10^4 Gy时,玻璃缺陷的浓度达到饱和;剂量率在 $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ Gy/s之间变化对腐蚀没有影响;提高辐照温度会提高溶液中 Zr^{3+} 离子的浓度,降低Fe(III)的浓度,形成磁性团簇并极大地降低了顺磁性缺陷的浓度。

除了 β 辐照,Rolland团队^[63]研究了 γ 辐照对法国SON68核玻璃剩余蚀变速率的影响。首先将玻璃置于氩气环境中,90 °C,比表面积-溶液体积比 $10\,000\text{ m}^{-1}$,4个不同的辐射剂量率(10.00 kGy/h、5.00 kGy/h、0.80 kGy/h、0.05 kGy/h)条件下,玻璃很快达到剩余蚀变阶段。蚀变速率用释放的玻璃蚀变示踪离子(硼、钠、锂)浓度来监测。实验结果表明,在文中所用的辐射剂量率下, γ 辐射对玻璃蚀变速率没有明显影响,且无论是否有辐照,蚀变层的组成基本一致。该文最后给出结论,在所给条件下,纯水的辐解和由 γ 辐照引起的玻璃蚀变层的缺陷十分有限且是局部的,并不足以影响整个玻璃蚀变过程。

近期,研究者使用流体单一拉曼光谱原位测定了重离子辐照对硼硅酸盐玻璃溶解速率的影响^[59]。研究结果表明,辐射诱导的玻璃结构的破坏对玻璃的溶解有显著的影响。

目前研究者^[59-63]对于玻璃-水体系的界面辐射化学研究的重点在于辐照对玻璃结构和网络的破坏,而很少研究水的辐解产物在固液界面的物理化学反应,这个方向应引起研究者的注意。

2.2.2 高分子材料

涉核(辐射)设施中可能用到的绝缘线缆、水管、医疗器械、药品包装等会大量使用高分子材料,而这些材料在离子辐照条件下的稳定性,尤其是在水溶液中的辐射诱导行为研究显得颇为

重要。Bonin 等^[64]对多种高分子材料的耐辐照性能做了研究,利用加拿大皇家军事学院 SLOWPOKE-2 核反应堆提供的辐射剂量 0.5~3.0 MGy,通过比较多种高分子材料在不同剂量下的密度、拉伸强度、示差扫描量热数据和扫描电子显微镜测试结果,得到了这些材料的物理、力学和化学性能的表征数据。所有被测试的高分子材料被辐照后的机械和化学性能都得到了显著提升,显示了较强的交联性。初步结果显示,所有被测高分子材料都可以作为高中低放废物储存设备的结构材料。在后续的工作中,研究者^[65]使用蓖麻油基聚氨酯作为地质处置库中铜罐的保护涂层,通过上述 SLOWPOKE-2 核反应堆提供的 2.0 MGy 辐射剂量,研究了该材料在辐射-温度-pH 溶液中的长期性能。结果表明,该材料具有良好的物理力学性能,能够在地质处置库中使用。

高分子材料在辐射化学中的研究更多的是关于其自身的辐射诱导效应(无水体系中)^[66],而对于其在水溶液中辐射诱导行为的研究相对较少。LaVerne 等^[67]通过实验得出了聚氯乙烯(PVC)在 γ 辐照、5 MeV 氦离子辐照条件下,在无氧、有氧条件和水溶液中 H_2 和 $Cl\cdot$ 的产量。由于PVC中 Cl 释放到水溶液中降低了溶液的pH,使得PVC-水体系中 H_2 的产量大大提升。而在强碱性阴离子交换树脂Amberlite™ IRA 400的悬浮液中,通过5 MeV 4He 离子辐照之后,也发现有额外的 H_2 生成以及树脂中的部分化合物溶解到液相中去^[68]。

3 H_2O_2 表面催化分解反应

3.1 二氧化锆

二氧化锆是一种非常常见的陶瓷材料,因其优良的物理化学性能而被应用于很多领域。需要指出的是,二氧化锆有良好的辐射稳定性、较低的中子界面以及高温时较低的溶解性,通常被选作核反应堆中的核心构件,也因此会与水接触,面临着界面辐射化学问题。

如式(3)所示^[8], H_2O_2 在固液界面上催化分解会生成中间产物 $\cdot OH$,但是由于其半衰期极短,反应活性强,很难定量分析其产量进而了解整个体系的反应机理。Lousada 等^[9]首次采用三羟甲基氨基甲烷(Tris)作为羟基自由基捕捉剂,通过对 Tris 缓冲溶液(pH=7.5)进行 γ 辐照,由已知

的 $\cdot OH$ 的 G 值推算其理论产量,再测定捕捉产物 CH_2O 的浓度,计算得出 $\cdot OH$ 与 CH_2O 直接的比值为35%,记为转化效率 Y ,见式(9)。

$$Y = [CH_2O] / [\cdot OH] \quad (9)$$

在 H_2O_2 - ZrO_2 -Tris 体系中,将测得的 CH_2O 浓度除以转化效率即为生成 $\cdot OH$ 的浓度,如图3所示。随着 H_2O_2 的消耗, $\cdot OH$ 逐渐生成,当 H_2O_2 消耗殆尽, $\cdot OH$ 的生成量到达顶峰。最终该文确定了 H_2O_2 在 ZrO_2 表面催化分解反应的动力学数据、活化能和机理^[9]。

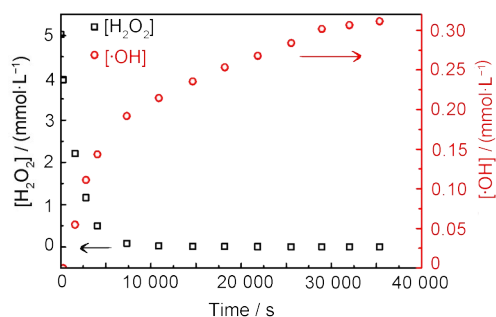


图3 在 H_2O_2 - ZrO_2 -Tris 体系中 H_2O_2 与 $\cdot OH$ 浓度的依时性变化^[9]

Fig.3 Concentration of H_2O_2 and $\cdot OH$ as function of time in the H_2O_2 - ZrO_2 -Tris system^[9]

3.2 其他金属氧化物

研究者探究了 H_2O_2 在一系列过渡族和镧系元素氧化物表面的催化分解机理,由于 H_2O_2 在不同氧化物表面的吸附性能和反应性能不同,得出的反应速率常数和活化能也不尽相同^[69-70]。表1列出了 H_2O_2 在 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 CuO 、 HfO_2 、 Gd_2O_3 表面发生催化分解反应时的一级速率常数 k_1 、二级速率常数 k_2 、活化能 E_a 、指前因子 A 及标准活化焓 $\Delta^{\ddagger}H$,给后续的研究工作提供了重要的基础数据^[10]。

表1在不同 H_2O_2 -金属氧化物体系中的动力学及热力学参数(反应条件: H_2O_2 (0.5 mmol/L, 50 mL), $T=298$ K, 材料的表面积: Fe_2O_3 (4.5 m^2)、 CeO_2 (7.5 m^2)、 CuO (0.3 m^2)、 HfO_2 (7.5 m^2)、 Gd_2O_3 (1.7 m^2)。

LaVerne 教授团队^[6-7, 17, 71]和 le Caer^[72]通过一系列实验研究确定了在含有不同金属氧化物(CeO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2)的非均相体系中的水辐解产物的化学收率,并发现在有氧化物存在的情况, H_2 的 G 值会比在纯水中的 G 值高。Lousada 等^[73]

研究发现，在羟基自由基捕捉剂 Tris 或三羟甲基-3-氨基丙磺酸钠盐（TAPS）存在的情况下， H_2O_2 -

ZrO_2 非均相体系中会产生 H_2 ，并且随着羟基自由基捕捉剂用量的提升， H_2 的产量也随之提升。

表 1 在不同 H_2O_2 -金属氧化物体系中的动力学及热力学参数(反应条件: H_2O_2 (0.5 mmol/L, 50 mL), $T=298$ K, 材料的表面积: Fe_2O_3 (4.5 m^2), CeO_2 (7.5 m^2), CuO (0.3 m^2), HfO_2 (7.5 m^2), Gd_2O_3 (1.7 m^2))

Table 1 Kinetic and thermodynamic parameters in different H_2O_2 -MO systems (reaction conditions: H_2O_2 (0.5 mmol/L, 50 mL), $T=298$ K, surface area: Fe_2O_3 (4.5 m^2), CeO_2 (7.5 m^2), CuO (0.3 m^2), HfO_2 (7.5 m^2), Gd_2O_3 (1.7 m^2))

材料 Material	k_1 / s^{-1}	$k_2 / (m \cdot s^{-1})$	$E_a / (kJ \cdot mol^{-1})$	A / s^{-1}	$\Delta^\ddagger H / (kJ \cdot mol^{-1})$
Fe_2O_3	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(3.00 \pm 0.06) \times 10^{-9}$	47 ± 1	2.2×10^3	44 ± 1
CeO_2	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(2.80 \pm 0.07) \times 10^{-8}$	40 ± 1	1.4×10^3	37 ± 1
CuO	$(1.90 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	$(1.23 \pm 0.06) \times 10^{-9}$	76 ± 1	3.5×10^9	73 ± 1
HfO_2	$(4.3 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$(2.78 \pm 0.02) \times 10^{-9}$	60 ± 1	1.1×10^7	57 ± 1
Gd_2O_3	$(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(9.40 \pm 1.00) \times 10^{-10}$	63 ± 1	3.4×10^6	60 ± 1

4 溶液反应

4.1 金属/金属氧化物

某些金属/金属氧化物与 H_2O_2 共存的体系，会同时存在金属/氧化物溶解、 H_2O_2 催化分解反应和 Haber-Weiss 反应/类芬顿反应中的一种或几种^[12, 40, 74-76]。例如， H_2O_2 在 Pt 表面主要发生催化分解反应，分解速度与铂的比表面积成正比，随温度升高而增加^[77]。而 H_2O_2 与铜共存的体系中，因为铜的溶解度较低，溶液中的反应可忽略不计，以氧化溶解（腐蚀）和催化分解为主^[11, 76]。以含有铁箔和 UO_2 的非均相体系为例，铁箔被氧化形成 Fe (II)，溶液中的 Fe (II) 发生芬顿反应被 H_2O_2 氧化为 Fe (III)，而生成的 Fe (III) 在中性条件下可以生成不溶的 FeO ， FeO 在 UO_2 表面沉积，则可以阻止 UO_2 的进一步氧化溶解^[34]。需要注意的是，上述体系中的芬顿反应速率常数对体系的 pH、温度和盐度非常敏感，需要根据实际工作条件来确定^[78]。

在一项工作中，Yang 等^[12] 研究了 H_2O_2 -W-Tris 体系中的反应动力学和机理。如图 4 所示，在反应开始不久后取出一定量溶液并过滤，同时检测非均相原体系和均相滤液体系中 H_2O_2 浓度、 CH_2O 浓度和溶解钨浓度的依时性变化。结果表明，该体系中既有氧化溶解，也有表面的催化分解反应和溶液中的反应。类似的研究方法在另一项工作中也使用过，该体系含有 H_2O_2 与 α -FeO，不过在过滤掉 α -FeO 固体后， H_2O_2 浓度没有明显变化，说明在该体系中并不以溶液中的反应为主^[75]。

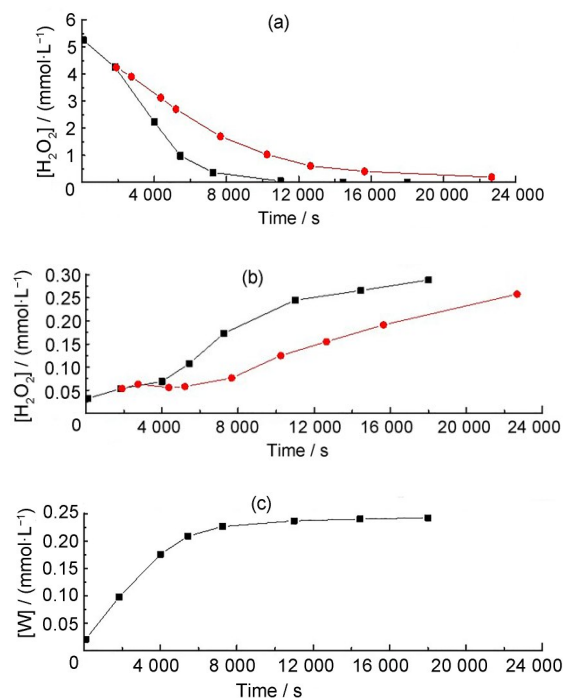


图 4 H_2O_2 浓度(a)、 CH_2O 浓度(b)和溶解钨浓度(c)在 H_2O_2 -W-Tris 非均相体系中(黑色)和均相滤液中(红色)的依时性变化^[12](彩色见网络版)

Fig.4 Concentration of H_2O_2 (a), CH_2O (b) and tungsten (c) as function of time in H_2O_2 -W-Tris heterogeneous system (black) and homogeneous filtrate (red) (color on line)

在进一步实验中发现，滤液可以稳定地循环降解 H_2O_2 ，应是发生了 Haber-Weiss 反应（如式 (7~8)）。最终根据实验结果推导出了该体系中的反应机理，同时包括 H_2O_2 对金属的氧化溶解、催化分解以及溶液中的 Haber-Weiss 反应（图 5）^[12]。 H_2O_2 在钨粉表面发生氧化溶解和催化分解反应，溶解的 W (VI) 与体系中的 Tris 形成配合物，该

配合物能够促进溶液中的 Haber-Weiss 反应, 不断分解 H_2O_2 和生成 $\cdot\text{OH}$ 。Zhou 等^[79]、Fang 等^[80] 和

Li 等^[81] 已成功利用该原理, 循环生成 $\cdot\text{OH}$ 以降解有机物。

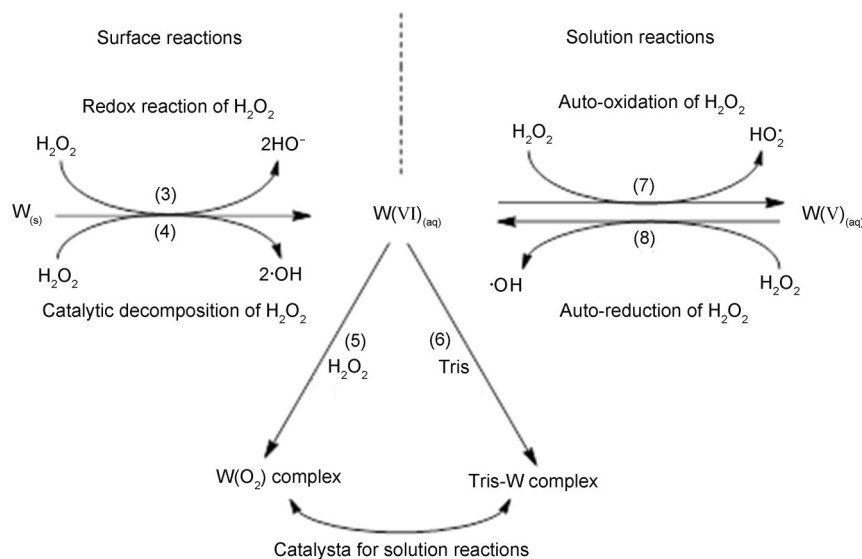


图5 H_2O_2 -W-Tris 体系中的反应机理示意图

Fig.5 Scheme diagram of reaction mechanism in H_2O_2 -W-Tris system

4.2 膨润土

膨润土在瑞典的 KBS-3 乏燃料地质处置工艺中作为回填和缓冲层, 不仅可以阻止地下水到达铜罐表面, 还可以依靠其强大的吸附能力减弱核素的迁移, 因此是该工艺中非常重要的一环^[11, 42, 50, 82]。Holmboe 等^[83] 研究了 γ 辐射对 H_2O_2 在蒙脱土 (膨润土的主要成分) 分散液中反应活性的影响。结果表明: 蒙脱土分散液中 H_2O_2 的降解速率随 γ 辐射剂量分散液质量分数而显著提升。 H_2O_2 的降解主要是因为 H_2O_2 与蒙脱土分散液中存在的 $\text{Fe}(\text{II})$ 发生的 Fenton 反应或在蒙脱土表面发生的催化分解反应^[42], 这一降解现象在类似其他研究中也有所发现^[84], 说明经过辐照后的膨润土分散液中, 由于存在上述反应, 消耗了 γ 辐解生成的 H_2O_2 , 从而延缓或阻止了 UO_2 燃料块中铀的释放。

5 影响因素

5.1 pH 的影响

在均相体系中, 水的辐解产物 H_2O_2 的 G 值会受到 pH 的影响, 在 pH 5~9 之间, H_2O_2 的产量稳定, 但是在此 pH 范围之外, H_2O_2 产量与 pH 负相关。在酸性情况下是因为水合电子 e_{aq}^- 转化为了 H 原子, 而在碱性环境下 H_2O_2 产量的下降是伴随着

$\cdot\text{OH}$ 产量的提升, 两者有内在联系^[85]。

在固液非均相体系中, pH 也会对反应过程造成影响。如图 6 所示^[86], 在 Tris 的有效缓冲范围 (pH=7~9) 内, pH 的提高会加大 Tris 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉效率, H_2O_2 在 ZrO_2 表面催化分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的量也会随着 pH 而提高。

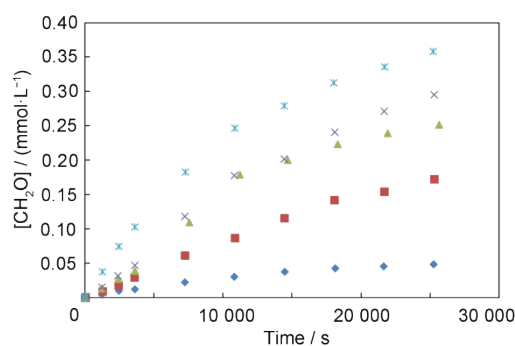


图6 H_2O_2 - ZrO_2 -Tris 体系中 CH_2O 浓度的依时性变化。(◆) pH 7.0, (■) pH 7.5, (▲) pH 8.0, (×) pH 8.5, (*) pH 9.0

Fig.6 Concentration of CH_2O as a function of time in H_2O_2 - ZrO_2 -Tris system with different pH: (◆) pH 7.0, (■) pH 7.5, (▲) pH 8.0, (×) pH 8.5, (*) pH 9.0

除了辐照效应, pH 对 Ni-Cr-Fe 合金 inconel 600 的腐蚀有显著的影响。在 pH 为 6 时, 无论是否有 γ 辐照, 该合金的主要辐射路径是 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的溶解; 当 pH 提升到 10.6 时, 主要的反应路径为铁和镍的氧化物生成。而在 pH 为 8.4 且无辐照的情况下, 主要路径是镍的溶解, 而在有辐照

的情况下镍的氧化物生成和镍的溶解同时进行。说明辐照和 pH 对该合金的辐射行为有协同作用^[56]。

5.2 O₂的影响

除了 pH, O₂也会对界面辐射化学中涉及的反应造成影响。首先, O₂作为去极化剂会促进辐射诱导的腐蚀/溶解^[87-88], 而水的辐解产物中包括 O₂, 正因如此, 在研究辐射诱导金属腐蚀的工作中通常会为了避免外部 O₂的影响而事先对溶液进行脱氧处理^[35, 41-42]。Ibrahim 等^[36]比较了铜在辐照和无辐照的湿空气中的腐蚀行为, 通过改变温度、相对湿度和辐射剂量率发现, 在 30 d 内铜表面上覆盖有薄液膜的地方不再腐蚀了, 其原因是在底层腐蚀产物 Cu₂O 的表面被 O₂继续氧化而形成的 CuO。而由于腐蚀产物造成了多孔性, 表层附着冷凝液滴的区域腐蚀则加剧了。因此, 冷凝水滴的分布是该体系中最重要控制因素。

而对于表面的催化分解反应和溶液中的反应, O₂也有着不同的影响。首先, 在对均相 Tris 和甲醇溶液进行 γ 辐照时, O₂的存在使得两者的·OH 捕捉效率由 16% 和 14% 分别提高至 29% 和 68%。而在 H₂O₂-ZrO₂-Tris/甲醇非均相体系中, O₂的存在提升了捕捉产物 CH₂O 的产量, 但不会明显影响 H₂O₂在 ZrO₂表面的催化分解反应速率^[86]。O₂的存在不仅会改变自由基捕捉剂的捕捉效率, 在与 H₂共存时 ($p_{H_2}=4\text{ MPa}$, $p_{O_2}=0.02\text{ MPa}$), 会在 ZrO₂表面生成 H₂O₂, 随后再发生表面催化分解生成·OH。由图 7 可见, 体系中的 H₂O₂浓度先增大后减小, 而捕捉产物 CH₂O 的量一直在升高, 说明体系中一直有·OH 生成^[89]。在含有金属 W 和 Tris/甲醇的非均相体系中, 溶液中的溶解的 O₂非常重要, 促进了 W 的氧化溶解反应, 生成的 H₂O₂又在体系中发生表面催化分解反应和溶液中的 Haber-Weiss 反应^[88]。

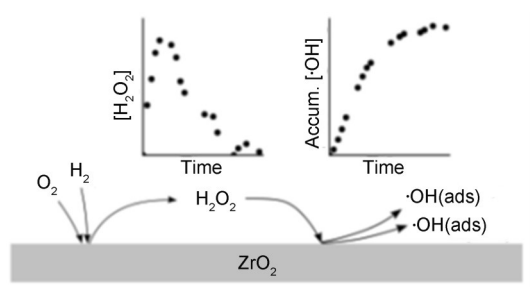


图 7 H₂-O₂-ZrO₂-Tris 体系的反应机理图^[89]

Fig. 7 Scheme diagram of reaction mechanism in H₂-O₂-ZrO₂-Tris system

5.3 H₂的影响

水的辐解产物中包括具有还原性的 H₂, 因可能会抑制地质处置库中的金属腐蚀和核素溶解迁移而被广泛研究。通过计算得出在密封的地质处置库中由于钢铁腐蚀生成的 H₂在溶液中的浓度高达 0.038 mol/L^[90], 其自身对 UO₂的氧化溶解抑制作用有限^[91], 但在贵金属存在的条件下, H₂将在固体表面分解成活性更高的 H·自由基, 从而有效抑制相关金属的腐蚀和氧化溶解^[90, 92]。部分研究者^[93-96]研究了 H₂对包含贵金属颗粒的模拟燃料块 SIMFUEL 的腐蚀或氧化行为发现, 由于贵金属颗粒表面的 H₂与乏燃料表面的 UO_{2+x}形成原电池, H₂被氧化, UO_{2+x}被还原, 从而达到抑制 UO₂腐蚀/氧化溶解的目的。

研究表明^[13], H₂不仅可以起到还原作用, 还可以在含有 UO₂粉末的含氧溶液中 (4 MPa H₂+0.021 MPa O₂) 与 O₂反应生成 H₂O₂进而发生表面催化分解生成·OH, 从而促进了 UO₂的氧化溶解。近期, 有研究团队提出在上述体系中, 当 H₂分压小于 0.005 MPa 时, U(VI) 的还原取决于 H₂的分压, 并且随着分压降低, 促进 UO₂氧化溶解的 H₂O₂的反应活性也会随着降低。H₂O₂会在 Pd 表面发生催化分解反应, 但并不生成·OH^[20]。

6 总结与展望

在辐照环境中的非均相体系中, 可能发生氧化溶解 (腐蚀)、H₂O₂催化分解及溶液中的反应中的一种或多种, 而溶液 pH 和辐解产物 (O₂、H₂) 对体系中的反应也会有不同程度的影响。了解这些反应的机理和影响因素对掌握非均相体系中的水化学及材料的稳定性至关重要。考虑到界面辐射化学研究体系的复杂性, 直接对非均相体系进行辐照并进行原位检测的研究相对较少。随着核工业、乏燃料后处理、地质处置库、高放核废料玻璃固化等应用的大力发展, 界面辐射化学的相关研究也将不断深入, 其应用前景也将更为广阔。

参考文献

- 1 中国核能行业协会. 2019 年 1-12 月全国核电运行情况 [EB/OL]. (2020-02-12) [2020-05-19]. <http://www.china-nuclear.cn/site/content/36862.html>.
China Nuclear Energy Association. China's nuclear generation in operation from January to December 2019

- [EB/OL]. (2020-02-12) [2020-05-19]. <http://www.china-neo.cn/site/content/36862.html>.
- 2 Busby J T, Was G S, Kenik E A. Isolating the effect of radiation-induced segregation in irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **302**(1): 20-40. DOI: 10.1016/S0022-3115(02)00719-5.
- 3 Iwamatsu K, Sundin S, LaVerne J A. Hydrogen peroxide kinetics in water radiolysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **145**: 207-212. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.11.002.
- 4 Ito T, Kuno S, Uchida T, *et al.* Properties and reactivity of the adenosine radical generated by radiation-induced oxidation in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2009, **113**(1): 389-394. DOI: 10.1021/jp801976t.
- 5 Tegze A, Sági G, Kovács K, *et al.* Radiation induced degradation of ciprofloxacin and norfloxacin: Kinetics and product analysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, **158**: 68-75. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.01.025.
- 6 LaVerne J A, Tandon L. H₂ production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(2): 380-386. DOI: 10.1021/jp013098s.
- 7 LaVerne J A. H₂ formation from the radiolysis of liquid water with zirconia[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(12): 5395-5397. DOI: 10.1021/jp044167g.
- 8 Hiroki A, LaVerne J A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(8): 3364-3370. DOI: 10.1021/jp046405d.
- 9 Lousada C M, Jonsson M. Kinetics, mechanism, and activation energy of H₂O₂ decomposition on the surface of ZrO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(25): 11202-11208. DOI: 10.1021/jp1028933.
- 10 Lousada C M, Yang M, Nilsson K, *et al.* Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **379**: 178-184. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.08.017.
- 11 Björkbacka Å, Hosseinpour S, Johnson M, *et al.* Radiation induced corrosion of copper for spent nuclear fuel storage[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **92**: 80-86. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.06.033.
- 12 Yang M, Zhang X, Grosjean A, *et al.* Kinetics and mechanism of the reaction between H₂O₂ and tungsten powder in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(39): 22560-22569. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07012.
- 13 Barreiro Fidalgo A, Jonsson M. Can H₂ enhance the oxidative dissolution of UO₂? [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **477**: 85-87. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.04.059.
- 14 Jonsson M. An overview of interfacial radiation chemistry in nuclear technology[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2014, **54**(3): 292-301. DOI: 10.1002/ijch.201300119.
- 15 Toijer E, Jonsson M. H₂O₂ and γ -radiation induced corrosion of 304L stainless steel in aqueous systems[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, **159**: 159-165. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.02.047.
- 16 Shoesmith D W, King F. The effects of gamma radiation on the corrosion of candidate materials for the fabrication of nuclear waste packages[R]. *Atomic Energy of Canada Limited*, 1999.
- 17 Roth O, Dahlgren B, LaVerne J A. Radiolysis of water on ZrO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(33): 17619-17624. DOI: 10.1021/jp304237c.
- 18 Yang M, Barreiro Fidalgo A, Sundin S, *et al.* Inhibition of radiation induced dissolution of UO₂ by sulfide – a comparison with the hydrogen effect[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **434**(1-3): 38-42. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.050.
- 19 Razdan M, Shoesmith D W. The influence of hydrogen peroxide and hydrogen on the corrosion of simulated spent nuclear fuel[J]. *Faraday Discussions*, 2015, **180**: 283-299. DOI: 10.1039/c4fd00221k.
- 20 Maier A C, Jonsson M. Pd-catalyzed surface reactions of importance in radiation induced dissolution of spent nuclear fuel involving H₂[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(20): 5108-5115. DOI: 10.1002/cctc.201901128.
- 21 Kumagai Y, Barreiro Fidalgo A, Jonsson M. Impact of stoichiometry on the mechanism and kinetics of oxidative dissolution of UO₂ induced by H₂O₂ and γ -irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(15): 9919-9925. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00862.
- 22 Barreiro Fidalgo A, Kumagai Y, Jonsson M. The role of surface-bound hydroxyl radicals in the reaction between H₂O₂ and UO₂[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2018, **71**(11-13): 1799-1807. DOI: 10.1080/00958972.2018.1466287.

- 23 Sheldon R A, Kochi J K. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds[M]. New York: Academic Press: 1981: 399-424. DOI: 10.1016/B978-0-12-639380-4.50020-8.
- 24 Santos I C M S, Paz F A A, Simões M M Q, *et al.* Catalytic homogeneous oxyfunctionalization with hydrogen peroxide in the presence of a peroxotungstate [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, **351**(2): 166-173. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.09.013.
- 25 Carrasco-Flores E A, LaVerne J A. Surface species produced in the radiolysis of zirconia nanoparticles[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, **127**(23): 234703. DOI: 10.1063/1.2806164.
- 26 Reiff S C, LaVerne J A. Radiolysis of water with aluminum oxide surfaces[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, **131**: 46-50. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.10.022.
- 27 Yang M. Radiation induced processes at solid-liquid interfaces[D]. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2015.
- 28 Jerden J L, Frey K, Ebert W. A multiphase interfacial model for the dissolution of spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **462**: 135-146. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.036.
- 29 Hua B, Xu H F, Terry J, *et al.* Kinetics of uranium(VI) reduction by hydrogen sulfide in anoxic aqueous systems [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(15): 4666-4671. DOI: 10.1021/es051804n.
- 30 McNab W W, Ruiz R, Reinhard M. *In-situ* destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(1): 149-153. DOI: 10.1021/es9903936.
- 31 Schüth C, Kummer N A, Weidenthaler C, *et al.* Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **52**(3): 197-203. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.03.018.
- 32 Sattonnay G, Ardois C, Corbel C, *et al.* Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, **288**(1): 11-19. DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00714-5.
- 33 Traboulsi A, Vandenborre J, Blain G, *et al.* Radiolytic corrosion of uranium dioxide induced by He²⁺ localized irradiation of water: role of the produced H₂O₂ distance [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **467**: 832-839. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.10.061.
- 34 Odorowski M, Jegou C, De Windt L, *et al.* Effect of metallic iron on the oxidative dissolution of UO₂ doped with a radioactive alpha emitter in synthetic Callovian-Oxfordian groundwater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, **219**: 1-21. DOI: 10.1016/j.gca.2017.08.043.
- 35 Springell R, Rennie S, Costelle L, *et al.* Water corrosion of spent nuclear fuel: radiolysis driven dissolution at the UO₂/water interface[J]. Faraday Discussions, 2015, **180**: 301-311. DOI: 10.1039/c4fd000254g.
- 36 Ibrahim B, Zagidulin D, Behazin M, *et al.* The corrosion of copper in irradiated and unirradiated humid air[J]. Corrosion Science, 2018, **141**: 53-62. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.05.024.
- 37 King F, Litke C D. The corrosion of copper in synthetic groundwater at 150 °C. Part I: the results of short term electrochemical tests[R]. Atomic Energy of Canada Limited, 1987.
- 38 King F, Litke C D, George K J. The corrosion of copper in synthetic groundwater at 150 °C . Part II: the characterization of surface films[R]. Atomic Energy of Canada Limited, 1989.
- 39 Simpson J P. Experiments on container materials for swiss high level waste disposal projects. Part II: national cooperative for the disposal of radioactive waste[R]. Nagra, 1984.
- 40 Björkbacka Å, Johnson C M, Leygraf C, *et al.* Radiation induced corrosion of copper in humid air and argon atmospheres[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, **164**(4): C201-C206. DOI: 10.1149/2.1331704jes.
- 41 Björkbacka Å, Johnson C M, Leygraf C, *et al.* Role of the oxide layer in radiation-induced corrosion of copper in anoxic water[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(21): 11450-11455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00269.
- 42 Karin Norrfors K, Björkbacka Å, Kessler A, *et al.* γ-radiation induced corrosion of copper in bentonite-water systems under anaerobic conditions[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, **144**: 8-12. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.11.004.
- 43 Reed D T, Swayambunathan V, Tani B, *et al.* Corrosion product identification and relative rates of corrosion of candidate metals in an irradiated air-steam environment [J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1989, **176**: 517. DOI: 10.1557/PROC-176-517.

- 44 Reed D T, van Konynenburg R A. Corrosion of copper-based materials in irradiated moist air systems[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1990, **212**: 317. DOI: 10.1557/proc-212-317.
- 45 Biesinger M C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, **49**(13): 1325-1334. DOI: 10.1002/sia.6239.
- 46 Sharma S P. Adsorption of water on copper and cuprous oxide[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1979, **16**(5): 1557-1559. DOI: 10.1116/1.570247.
- 47 Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, **257**(7): 2717-2730. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- 48 Daub K, Zhang X, Noël J J, *et al.* Gamma-radiation-induced corrosion of carbon steel in neutral and mildly basic water at 150 °C[J]. Corrosion Science, 2011, **53**(1): 11-16. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.09.048.
- 49 Lavigne O, Takeda Y, Shoji T, *et al.* Generation of hydroxyl radicals by sonochemistry: effects on the electrochemical behaviour of a 316L stainless steel[J]. Corrosion Science, 2011, **53**(3): 1079-1085. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.12.003.
- 50 Cui D Q, Low J, Spahiu K. Environmental behaviors of spent nuclear fuel and canister materials[J]. Energy & Environmental Science, 2011, **4**(7): 2537. DOI: 10.1039/c0ee00582g.
- 51 Luo M, Liang Z F, Jia Y Y, *et al.* Grain-boundary corrosion of nickel-based alloy by synchrotron radiation technology[J]. Surface Innovations, 2019, **7**(5): 278-283. DOI: 10.1680/jsuin.19.00019.
- 52 Aydogan E, Martinez E, March K, *et al.* α' formation kinetics and radiation induced segregation in neutron irradiated 14YWT nanostructured ferritic alloys[J]. Scientific Reports, 2019, **9**: 8345. DOI: 10.1038/s41598-019-44508-5.
- 53 Fukuya K, Nakano M, Fujii K, *et al.* Role of radiation-induced grain boundary segregation in irradiation assisted stress corrosion cracking[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2004, **41**(5): 594-600. DOI: 10.1080/18811248.2004.9715522.
- 54 Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J, *et al.* Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, **324**(1): 6-22. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2003.08.038.
- 55 Kanjana K, Ampornrat P, Channuie J. Gamma-radiation-induced corrosion of aluminum alloy: low dose effect[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, **860**: 012041. DOI: 10.1088/1742-6596/860/1/012041.
- 56 Musa A Y, Wren J C. Combined effect of gamma-radiation and pH on corrosion of Ni-Cr-Fe alloy inconel 600[J]. Corrosion Science, 2016, **109**: 1-12. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.03.015.
- 57 Zhang Q C, Zheng M, Huang Y L, *et al.* Long term corrosion estimation of carbon steel, titanium and its alloy in backfill material of compacted bentonite for nuclear waste repository[J]. Scientific Reports, 2019, **9**: 3195. DOI: 10.1038/s41598-019-39751-9.
- 58 王驹. 高水平放射性废物地质处置: 关键科学问题和相关进展[J]. 科技导报, 2016, **34**(15): 51-55. DOI: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.15.005.
WANG Ju. Geological disposal of high level radioactive waste: key scientific issues and progress in China[J]. Science & Technology Review, 2016, **34**(15): 51-55. DOI: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.15.005.
- 59 Lönart M I, Dohmen L, Lenting C, *et al.* The effect of heavy ion irradiation on the forward dissolution rate of borosilicate glasses studied *in situ* and real time by fluid-cell Raman spectroscopy[J]. Materials, 2019, **12**(9): 1480. DOI: 10.3390/ma12091480.
- 60 Lu X N, Ren M G, Deng L, *et al.* Structural features of ISG borosilicate nuclear waste glasses revealed from high-energy X-ray diffraction and molecular dynamics simulations[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **515**: 284-293. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.041.
- 61 Mougnaud S, Tribet M, Renault J P, *et al.* Heavy ion radiation ageing impact on long-term glass alteration behavior[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, **510**: 168-177. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.046.
- 62 Boizot B, Petite G, Ghaleb D, *et al.* Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, **283**(1-3): 179-185. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00338-6.
- 63 Rolland S, Tribet M, Jollivet P, *et al.* Influence of gamma irradiation effects on the residual alteration rate of the French SON68 nuclear glass[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **433**(1-3): 382-389. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.001.

- 64 Bonin H W, Walker M W, Bui V T. Application of polymers for the long-term storage and disposal of low- and intermediate-level radioactive waste[J]. Nuclear Technology, 2004, **145**(1): 82-101. DOI: 10.13182/NT04-A3462.
- 65 Mortley A, Bonin H W, Bui V T. Radiation effects on polymers for coatings on copper canisters used for the containment of radioactive materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, **376**(2): 192-200. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.01.029.
- 66 Liu W H, Wang M H, Xing Z, *et al.* The free radical species in polyacrylonitrile fibers induced by γ -radiation and their decay behaviors[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(7): 835-839. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.03.017.
- 67 LaVerne J A, Carrasco-Flores E A, Araos M S, *et al.* Gas production in the radiolysis of poly(vinyl chloride) [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(15): 3345-3351. DOI: 10.1021/jp7113972.
- 68 Baidak A, LaVerne J A. Radiation-induced decomposition of anion exchange resins[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, **407**(3): 211-219. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.10.025.
- 69 Wady P, Wasilewski A, Brock L, *et al.* Effect of ionising radiation on the mechanical and structural properties of 3D printed plastics[J]. Additive Manufacturing, 2020, **31**: 100907. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100907.
- 70 Gao Q H, Hua J T, Li R, *et al.* Radiation-induced graft polymerization for the preparation of a highly efficient UHMWPE fibrous adsorbent for Cr(VI) removal[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, **130**: 92-102. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.08.004.
- 71 LaVerne J A, Tonnies S E. H_2 production in the radiolysis of aqueous SiO_2 suspensions and slurries[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**(30): 7277-7280. DOI: 10.1021/jp0278418.
- 72 le Caer S. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H_2 production under ionizing radiation[J]. Water, 2011, **3**(1): 235-253. DOI: 10.3390/w3010235.
- 73 Lousada C M, LaVerne J A, Jonsson M. Enhanced hydrogen formation during the catalytic decomposition of H_2O_2 on metal oxide surfaces in the presence of HO radical scavengers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**(30): 12674-12679. DOI: 10.1039/c3cp51616d.
- 74 Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, *et al.* Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **83**(1/2): 131-139. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.039.
- 75 Lin S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(10): 1417-1423. DOI: 10.1021/es970648k.
- 76 Björkbacka Å, Yang M, Gasparrini C, *et al.* Kinetics and mechanisms of reactions between H_2O_2 and copper and copper oxides[J]. Dalton Transactions, 2015, **44**(36): 16045-16051. DOI: 10.1039/c5dt02024g.
- 77 李辉波, 王孝荣, 刘占元, 等. 铂催化分解过氧化氢的行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2010, **32**(4): 206-209. DOI: 10.1016/S1876-3804(11)60004-9.
- LI Huibo, WANG Xiaorong, LIU Zhanyuan, *et al.* Behavior of platinum to the catalyzing decomposition of hydrogen peroxide[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, **32**(4): 206-209. DOI: 10.1016/S1876-3804(11)60004-9.
- 78 Wu L, Beauregard Y, Qin Z, *et al.* A model for the influence of steel corrosion products on nuclear fuel corrosion under permanent disposal conditions[J]. Corrosion Science, 2012, **61**: 83-91. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.027.
- 79 Zhou P, Zhang J, Zhang G C, *et al.* Degradation of dimethyl phthalate by activating peroxymonosulfate using nanoscale zero valent tungsten: mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **359**: 138-148. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.123.
- 80 Fang L J, Liu Z D, Zhou C S, *et al.* Degradation mechanism of methylene blue by H_2O_2 and synthesized carbon nanodots/graphitic carbon nitride/Fe(II) composite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, **123**(44): 26921-26931. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06774.
- 81 Li Z, Wang L Y, Yuan Z Q, *et al.* Persistent generation of hydroxyl radicals in Tris-Co(II) complex- H_2O_2 systems for long-lasting multicolored chemical lights[J]. Chemical Communications, 2019, **55**(5): 679-682. DOI: 10.1039/C8CC07598K.
- 82 Metz V, Geckeis H, Gonz  les-Robles E, *et al.* Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel[J]. Radiochimica Acta, 2012, **100**(8/9): 699-713. DOI: 10.1524/ract.2012.1967.
- 83 Holmboe M, Jonsson M, Wold S. Influence of γ -radiation

- on the reactivity of montmorillonite towards H_2O_2 [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(2): 190-194. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.10.009.
- 84 Barreiro Fidalgo A, Sundin S, Jonsson M. Effect of bentonite on radiation induced dissolution of UO_2 in an aqueous system[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, **447**(1-3): 73-76. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.012.
- 85 Roth O, LaVerne J A. Effect of pH on H_2O_2 production in the radiolysis of water[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, **115**(5): 700-708. DOI: 10.1021/jp1099927.
- 86 Yang M, Jonsson M. Evaluation of the O_2 and pH effects on probes for surface bound hydroxyl radicals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118**(15): 7971-7979. DOI: 10.1021/jp412571p.
- 87 Barreiro Fidalgo A, Jonsson M. Radiation induced dissolution of (U, Gd) O_2 pellets in aqueous solution – a comparison to standard UO_2 pellets[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **514**: 216-223. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.037.
- 88 Yang M, Soroka I, Jonsson M. Hydroxyl radical production in aerobic aqueous solution containing metallic tungsten[J]. Catalysis Communications, 2015, **71**: 93-96. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.08.026.
- 89 Barreiro Fidalgo A, Dahlgren B, Brinck T, *et al.* Surface reactions of H_2O_2 , H_2 , and O_2 in aqueous systems containing ZrO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(3): 1609-1614. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10491.
- 90 Broczkowski M E, Zagidulin D, Shoesmith D W. The role of dissolved hydrogen on the corrosion/dissolution of spent nuclear fuel[M]. Washington DC: American Chemical Society, 2010: 349-380. DOI: 10.1021/bk-2010-1046.ch026.
- 91 Trummer M, Jonsson M. Resolving the H_2 effect on radiation induced dissolution of UO_2 -based spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, **396**(2/3): 163-169. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.10.067.
- 92 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]. Journal of Nuclear Materials, 2008, **372**(2/3): 160-163. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.040.
- 93 Broczkowski M E, Noël J J, Shoesmith D W. The inhibiting effects of hydrogen on the corrosion of uranium dioxide under nuclear waste disposal conditions [J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, **346**(1): 16-23. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.070.
- 94 Broczkowski M E, Noël J J, Shoesmith D W. The influence of dissolved hydrogen on the surface composition of doped uranium dioxide under aqueous corrosion conditions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, **602**(1): 8-16. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.021.
- 95 Broczkowski M E, Keech P G, Noël J J, *et al.* Corrosion of uranium dioxide containing simulated fission products in dilute hydrogen peroxide and dissolved hydrogen[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, **157**(8): C275. DOI: 10.1149/1.3446823.
- 96 Nilsson S, Jonsson M. H_2O_2 and radiation induced dissolution of UO_2 and SIMFUEL pellets[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, **410**(1-3): 89-93. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.01.020.