

УДК 541.15:541:183

ГЕТЕРОГЕННЫЙ РАДИОЛИЗ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ  $\text{нано-ZrO}_2$ 

Т.Н. Агаев, О.М. Махмудов, Ш.З. Мусаева

Институт Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143, Баку, ул.Б.Вагабзаде 9, e-mail: [agayevteymur@rambler.ru](mailto:agayevteymur@rambler.ru)

Поступила в редакцию 12.11.2018

*Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при  $\gamma$ -радиолизе воды на поверхности  $\text{нано-ZrO}_2$  при  $T=300\text{K}$ . Выявлен вклад радиационных процессов при взаимодействии  $\text{нано-ZrO}_2$  с водой и определены скорости образования и значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода  $G(\text{H}_2)$ . Методом ИК-спектроскопии изучено радиационно-гетерогенное разложение воды на поверхности  $\text{нано-ZrO}_2$ . Показано, что адсорбция воды на поверхности  $\text{нано-ZrO}_2$  происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам.*

**Ключевые слова:**  $\gamma$ -радиолиз,  $\text{нано-оксид циркония}$ , молекулярный водород, ИК-спектроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки оксидов металлов и которые обладают радиационной наноматериалы в современном стойкостью и работоспособностью в материаловедении занимают особое место ядерных реакторах. благодаря своим необычным и уникальным свойствам. При уменьшении размеров частиц до нанометровых резко меняются фундаментальные свойства вещества, а именно оптические, электронные, механические и магнитные. Нанопорошки оксидов металлов также находят применение в катализе, атомной энергетике, оптоэлектронике и ряде других отраслей техники. Наноразмерные системы во многом отличаются от обычных монокристаллических систем, поэтому изучение их взаимодействия с водой под влиянием  $\gamma$ -излучения представляет большой практический и научный интерес [1-13]. Кроме того, цирконий принадлежит к числу таких конструкционных материалов,

которые обладают радиационной стойкостью и работоспособностью в ядерных реакторах.

В связи с развитием атомной энергетики  $\text{нано-ZrO}_2$  привлек к себе внимание как возможный конструкционный материал для энергетических ядерных реакторов. Ценность  $\text{нано-ZrO}_2$  как конструкционного материала для ядерной науки и техники определяется тем, что он имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов (0.2 барн), высокую антикоррозионную стойкость, хорошие механические свойства.

В настоящей работе исследована кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах  $\text{нано-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$  и  $\text{нано-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}_{\text{жид}}$  при  $T=300\text{K}$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом  $V=1.0\text{ см}^3$ . В качестве объекта исследования были взяты образцы нанопорошка диоксида циркония чистотой 99.9%,  $d=50\div 70\text{ нм}$  производства "Skyspringnanomaterials, Ins", USA.

Образцы подвергали термообработке при  $573\div 673\text{K}$  в кислородной среде в течение 48ч. Затем термообработку проводили попеременно: 1ч в кислороде и 1ч в вакууме ( $P\sim 10^{-2}\text{Па}$ ) в течение 12ч при  $573\div 673\text{K}$ . При выбранных режимах обработки отсутствуют продукты

радиолиза и термордиолиза воды, которые могут образовываться в присутствии органических примесей CO и CO<sub>2</sub>. Количество нано-ZrO<sub>2</sub> в ампулах составляло примерно  $m_{\text{ZrO}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$  г.

Для исследований использовали бидистиллированную воду, которую вводили в ампулы двумя методами. В первом случае на объемно-адсорбированной установке воду из парового состояния (H<sub>2</sub>O<sub>g</sub>) адсорбировали на поверхность диоксида циркония при 77К. Количество вводимой воды соответствует плотности паров воды в ампулах  $\rho = 5 \text{ мГ/см}^3$ . В исследуемых интервалах температур наблюдалось равновесие между количеством воды в паровом и адсорбированном состояниях.

Во втором случае воду из калиброванного объема вводили в ампулы до полного покрытия образца диоксида циркония водой массой  $m_{\text{ж}} = 0.2$  г. Затем ампулы с образцами, охлажденными до 77К, запаивали. Точность введения воды в ампулах составляла  $\pm 2\%$ . С помощью циклов охлаждения, вакуумирования и размораживания ампулы с образцами деаэрировались до полной очистки воды от растворимого кислорода и других органических соединений. При проведении экспериментов температуру поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Радиационные и радиационно-термические процессы исследовали на изотопном источнике  $\gamma$ -квантов <sup>60</sup>Со. Мощность поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения D измеряли химическими – ферросульфатным, циклогексановым и метановым – дозиметрами [14]. Поглощенную дозу облучения в исследуемых системах определяли дозиметрическими системами.

Ампулы вскрывали в специальной ячейке, из которой продукты радиолиза поступали в колонку хроматографа. Анализ продуктов радиационно-гетерогенных процессов проводили в газохроматографе «Цвет-102» и газоанализаторе «Газохром-3101». Фурье-ИК-спектры поглощения регистрировались на FTIR спектрометре Varian 640 IR в диапазоне частот  $\nu = 4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Для снятия спектров поглощения из нанопорошков ZrO<sub>2</sub> прессовались таблетки толщиной 50–100 мкм. ИК спектры образцов сняты в специальной кварцевой ячейке с окнами из CaF<sub>2</sub>, позволяющими получить спектры адсорбированной воды, разлагаемой под действием  $\gamma$ -излучения. При перекрывании полос, относящихся к различным формам адсорбированной воды, проведено разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике [15].

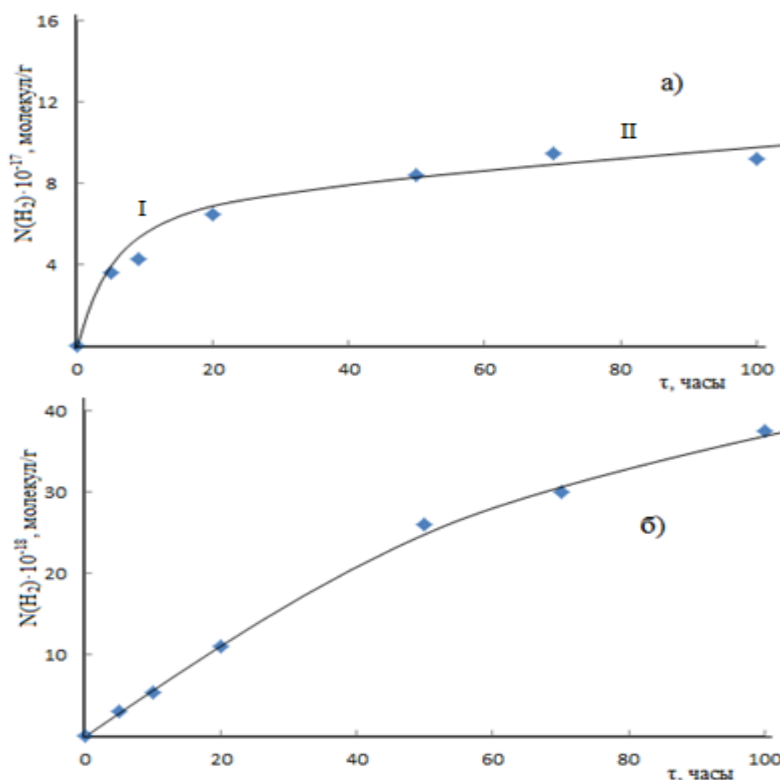
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена кинетика накопления водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии диоксида циркония в двух состояниях, которые показаны на рис.1 а,б. Из начальных линейных частей кинетических кривых определены значения скоростей и радиационно-химического выхода молекулярного водорода в исследуемых системах. На кинетической кривой (рис.1а) можно выделить два участка: I – область, которая характеризуется относительно большой скоростью накопления молекулярного водорода; II – относительно медленной стадии накопления молекулярного водорода. На основе

этой кривой определены скорость процесса  $W(\text{H}_2)$  и значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода  $G(\text{H}_2)$  на 100 эВ поглощенной со стороны воды энергии, которые равны 0.45 и 1.31 молек./100 эВ для чистой воды и системы нано-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O соответственно. Наличие на кинетических кривых второй медленной стадии радиолиза свидетельствует о том, что существует диффузионно-затрудненная стадия гетерогенного радиолиза воды в присутствии диоксида циркония при 300К. Наблюдаемый прирост значений  $G(\text{H}_2)$  при радиолизе воды в присутствии нано-ZrO<sub>2</sub>, по сравнению с

выходом при радиолитзе чистой воды, может быть объяснен вкладом вторичных излучений из нано-ZrO<sub>2</sub> при воздействиях

γ-квантов, δ-электронов и образованием на поверхности нано-ZrO<sub>2</sub> активных центров разложения воды.



**Рис.1.** Кинетические кривые образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах нано-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>пар</sub> (а), нано-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>жид</sub> (б) при T=300K, D=0.25 Гр/с, d=50÷70нм

При гетерогенном радиолитзе воды в состоянии полного покрытия слоя диоксида циркония (нано-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub>) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода примерно в 7-8 раз больше, чем в случае гетерогенного радиолитза воды в адсорбированном состоянии на

поверхности диоксида циркония. Это свидетельствует о том, что в случае нахождения диоксида циркония в объеме воды существует эффективный перенос энергии от твердой фазы к молекулам воды.

**Табл. 1.** Значения скорости процесса и радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолитзе воды в двух состояниях

| Облучаемые системы и температуры процесса, К                        | W(H <sub>2</sub> ), мол.·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | G(H <sub>2</sub> ), мол/100эВ |
|---|---|-------------------------------|
| 1. нано-ZrO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>пар</sub><br>T=300K | 2.03·10 <sup>13</sup>                                     | 1.31                          |
| 2. нано-ZrO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>ж</sub> ,<br>T=300K | 1.67·10 <sup>14</sup>                                     | 10.7                          |

Значения скорости накопления молекулярного водорода и его радиационно-химические выходы приведены в таблице 1.

Радиационное разложение воды в системе нано-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O изучено методом Фурье-ИК спектроскопии. ИК спектр чистого нано-ZrO<sub>2</sub> приведен на рис. 2

(кривая 1). Затем проводили  $\gamma$ -облучение систем  $\text{nano-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при дозе 3 кГр и  $T = 300 \text{ K}$  (кривая 2), и  $T = 673 \text{ K}$  (кривая 3). Как видно из рис. 2 (кривая 1), поверхность  $\text{nano-ZrO}_2$ , прошедшая термовакuumную

обработку, чистая, так как в ней отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные как наличием воды, так и углеводородных загрязнений.

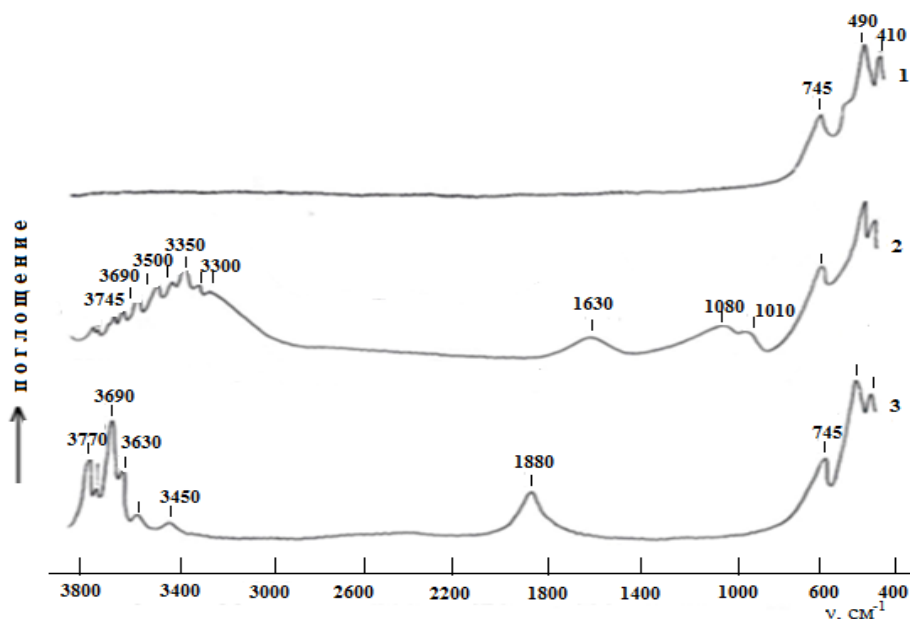


Рис.2. Фурье –ИК спектры чистого  $\text{nano-ZrO}_2$  (1) и после воздействия  $\gamma$ -радиации на систему  $\text{nano-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при 300К (2), 673К (3)

В спектрах в области решеточных колебаний  $\text{nano-ZrO}_2$  ( $\nu = 800\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 745 и дублет 490 и 410  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно [15-17] полосы 745 и 490  $\text{cm}^{-1}$  относятся к асимметричным  $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$  и валентным  $\text{Zr-O}$  колебаниям соответственно. Местоположение и соотношение интенсивностей ПП при 745 и дублета 490 и 410  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о моноклинной модификации используемого нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  [13,16]. При изучении процессов адсорбции и радиационно-термического разложения воды сохранение положения ПП решеточных колебаний диоксида циркония и постоянство их интенсивностей - одно из основных критериев идентичности условий проведения экспериментов. В необлученной гетеросистеме после адсорбции воды на поверхности диоксида циркония в области валентных колебаний гидроксильных (ОН) групп появляются ПП, что указывает на протекание молекулярной и диссоциативной адсорбции: молекулярная

форма адсорбции (интенсивная широкая полоса с максимумом при 3280  $\text{cm}^{-1}$  в области 3500–3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Протекание двух видов адсорбции подтверждается также образованием ПП в области деформационных колебаний ОН с максимумами при 1630 и 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Облучение гетеросистемы  $\text{nano-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $\gamma$ -квантами при комнатной температуре ( $T=300 \text{ K}$ ) сопровождается появлением новых ПП в области 1000–800  $\text{cm}^{-1}$  с максимумами при 1080 и 1010  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно [15-16], ПП при 1080 и 1010  $\text{cm}^{-1}$  связаны с адсорбцией молекулярного кислорода – продукта разложения воды на поверхности диоксида циркония и указывают на образование ион-радикалов кислорода в его  $\pi$ -форме, т.е.  $\pi\text{-O}_2^-$ . Действительно, включение межповерхностных состояний, участвующих в наноструктурировании порошков диоксида циркония, обуславливает увеличение кислородной диффузии, что позволяет наиболее четко проявить ПП в ИК-спектрах, связанных с адсорбцией

молекулярного кислорода и других кислородсодержащих групп, являющихся промежуточными каталитически активными поверхностными частицами разложения воды.

Таким образом, Фурье-ИК-спектроскопия позволяет регистрировать промежуточные продукты радиационно-термического разложения воды в гетеросистеме  $\text{нано-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  на поверхности оксида. Среди этих продуктов поверхностные гидриды циркония наиболее интересны. При  $T=673\text{K}$  в спектре в области  $2000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  появляется ПП с максимумом при  $1880\text{ см}^{-1}$ . Это ПП относится к валентному колебанию  $\text{Zr-H}$  и указывают на образование поверхностных гидридов циркония типа  $\text{Zr-H}$  и  $\text{ZrH}_2$ , среди которых наиболее стабильной формой являются  $\text{ZrH}_2$  [15,17]. Образование гидрида циркония в окрестности стереодисклинаций (в окрестности сферических наночастиц, узлов тройных стыков границ зерен, зоны пластичности у сферической зоны) теоретически рассмотрено в [16], где в качестве точечных дефектов рассматривались вакансии, межузельные атомы и др. Радиационно-термическое разложение воды при  $T=300\text{K}$  (кривая 2) сопровождается уменьшением интенсивности полосы молекулярной воды, образованием ряда ПП водородно связанных гидроксильных групп при 3300, 3350 и  $3500\text{ см}^{-1}$ . Увеличение температуры до 673 K сопровождается полным распадом молекулярной воды и частичным распадом Н-связанных ОН-групп (кривая 3). Согласно представлениям о строении гидроксильного покрова наноксида циркония [15], наблюдаемые новые ПП соответствуют гидроксильным группам,

различающимся координационным числом: терминальным, т.е. изолированным ОН-группам I типа, изолированным на катионах  $\text{Zr}$  (ПП  $3770\text{ см}^{-1}$ ), двух координированным мостиковым типа II (ПП  $3745\text{ см}^{-1}$ ) и трех координированным мостиковым типа III (ПП  $3630$  и  $3690\text{ см}^{-1}$ ). Согласно [15], эти ПП можно отнести к гидроксильным группам  $\text{ZrO}_2$  преимущественно на участках поверхности со структурой граней (111) и (110) флюоритоподобной модификации. Отметим, что в ИК-спектрах дисперсных порошков  $\text{ZrO}_2$  с микроразмерными частицами обнаруживались только изолированные ОН-группы I и II типов [15]. Изменение интенсивностей ПП молекулярной воды, Н-связанных и изолированных гидроксильных групп при фиксированной дозе облучения в зависимости от температуры процесса радиационно-термического разложения воды показывает, что между ними имеются антибатные зависимости. Так, увеличение температуры от 300 до 673K сопровождается полным и частичным распадом молекулярной воды и Н-связанных ОН-групп соответственно и образованием изолированных ОН-групп. Это приводит к уменьшению интенсивностей Н-связанных и, наоборот, к увеличению изолированных гидроксильных групп. Следует отметить, что аналогичные изменения в спектрах гетеросистемы  $\text{нано-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются также при термическом процессе разложения воды. Однако, в отличие от радиационно-термического процесса, в ИК-спектрах при термическом разложении  $\text{H}_2\text{O}$  интенсивности ПП молекулярной воды, Н-связанных и изолированных ОН-групп оказываются слабыми.

## REFERENCES

1. Cecal Al., Nauta O., Macovei A. et al. Hydrogen Yield from water radiolysis in the presence of some pillared clays. *Revue Roumaine de Chem.* 2008, vol. 53, no. 9, pp. 875-880.
2. Alexandrov A.B., Byakov A.Y., Val A.I., Petrik N.G. Radiolysis of adsorbed substances on oxide surfaces. *J. Phys.Chem.* 1991, no. 65, pp. 847-853.

3. LaVerne J.A. H<sub>2</sub> formation from the radiolysis of liquid water with zirconium. *J. Phys. Chem. B.* 2005, vol. 109, pp. 5395-5397.
4. LaVerne J.A., Tondon L. H<sub>2</sub> production in the radiolysis of water on CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B.* 2002, vol. 106, pp. 380-386.
5. Agaev T.N., Garibov A.A., Gusejnov V.I. The influence of gamma radiation on the release of hydrogen during radiolysis of water on the surface of nanozirconium. *Voprosy atomnoj nauki i tehniki (VANT) - Problems of Atomic Science and Technology (PAST)*. 2017, no. 5 (111), pp. 27-30. (In Ukraine).
6. Rotureau P., Renault J.P., Lebeau B., Patarin J., Mialocq J.C. Radiolysis of confined water, molecular hydrogen formation. *Chem. Phys.* 2005, vol. 6, pp. 1316-1323.
7. LaVerne J.A., Pimblott S.M. New mechanism for hydrogen formation in water. *J. Phys. Chem. A.* 2000, vol. 104, pp. 9820-9822.
8. Cecal A., Palamaru M., Stoicescu T., Popa K., Paraschivescu A., Anita V. Use of some oxides in radiolytical decomposition of water. *Radiation Physics and Chemistry*. 2001, vol. 62, no. 4, pp. 333-336.
9. Rotureau P., Renault J.P., Lebeau B., Patarin J., Mialocq J.C. Radiolysis of water molecular hydrogen formation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2006, vol. 6, pp. 1316-1323.
10. Seino S., Yamamoto T.A., Fujimoto R., Hashimoto K., Katsura M., Okuda S., Ophitsu K. Enhancement of hydrogen evolution yield from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2001, vol. 38, no. 8, pp. 633-636.
11. Seino S., Yamamoto T.A., Fujimoto R., Hashimoto K., Katsura M., Okuda S., Ophitsu K. Hydrogen evolution from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray. Size effect and dose rate effect. *Journal Scripta Materialia*. 2001, vol. 44, pp. 1709-1712.
12. Yamamoto T.A., Seino S., Katsura M. et al. Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with  $\gamma$ -ray. *Nanostructured Materials*. 1999, vol. 12, no. 5, pp. 1045-1048.
13. Petrik N.G., Alexandrov A.B., Vall A.I. Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO<sub>2</sub> and some other oxides. *J. Phys. Chem. B.* 2001, vol. 105, pp. 5935-5944.
14. Pikaev A.K. Dosimetry in radiation chemistry. Moscow: Nauka Publ. 1975, 232 p.
15. Platonov V.V., Tret'jakov N.E., Filimonov V.I. Infrared oxide surface spectra. *Photonics successes, collection*. LSU 1971, no. 2, 92p. (In Russian).
16. Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T., Eyubov K.T. Kinetics of radiation and thermocatalytic decomposition of water in the presence of nano-zirconium dioxide *Voprosy atomnoj nauki i tehniki (VANT) - Problems of Atomic Science and Technology (PAST)*. 2015, no. 5(99), pp. 48-52. (In Ukraine).
17. Davidov A.A. IR spectroscopy in surface chemistry of oxides. Novosibirsk. Hauka Publ. 1984, 256 p. (In Russian).

### **HETEROGENEOUS RADIOLYSIS OF WATER ON THE SURFACE OF nano-ZrO<sub>2</sub>**

**T.N. Agayev, O.M. Mahmudov, Sh.Z. Musayeva**

*Institute of Radiation Problems Azerbaijan National Academy of Sciences  
AZ 1143, Baku, B.Vahabzadə str.9, e-mail:agayevteymur@rambler.ru*

*The kinetics of the accumulation of molecular hydrogen at  $\gamma$ -radiolysis of water on the surface of nano-ZrO<sub>2</sub> at T=300 K was studied. Contribution of radiation processes during interaction of nano-ZrO<sub>2</sub> with water was revealed and rates of formation and values of radiation-chemical yield of molecular hydrogen established. Using the IR spectroscopy the radiation-*

*heterogeneous decomposition of water on the surface of nano-ZrO<sub>2</sub> was studied. It found that the adsorption of water on the surface of nano-ZrO<sub>2</sub> occurs through molecular and dissociative mechanisms.*

**Keywords:** *γ-radiolysis, nano-oxide of zirconia, molecular hydrogen, IR spectroscopy*

### ***Nano-ZrO<sub>2</sub>-NİN SƏTHİNDƏ SUYUN HETEROGEN RADİOLİZİ***

***T.N. Ağayev, H.M. Mahmudov, Ş.Z. Musayeva***

*AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə küç.9, e-mail:agayevteymur@rambler.ru*

*Nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthində suyun γ-radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmləgəlmə kinetikasi tədqiq edilmişdir. Hidrogenin əmləgəlmə sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımının G(H<sub>2</sub>) qiymətləri müəyyən edilmişdir. İQ-spektroskopiya metodu ilə nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthində suyun radiasiya-heterogen parçalanması öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthində suyun adsorbsiyası molekulyar və dissosiativ mexanizmlərlə baş verir.*

***Açar sözlər:*** *γ-radioliz, nano sirkonium dioksid, molekulyar hidrogen, İQ-spektroskopiya*