

УДК 541.15: 541.183

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНО-Zr****Т.Н.АГАЕВ, В.И.ГУСЕИНОВ,  
Н.Н.ГАДЖИЕВА, С.З.МЕЛИКОВА, Г.Т.ИМАНОВА**  
*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*  
*agayevteymur@rambler.ru*

*Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучено радиационно-термическое разложение воды в нано-Zr в интервале температур  $T=300\div 673\text{K}$ . Показано, что адсорбция воды в нано-цирконии происходит по молекулярным и диссоциативным механизмам. Зарегистрированы промежуточные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: ион-радикалы молекулярного кислорода, гидрид циркония и гидроксильные группы. Проведен сравнительный анализ изменения ИК-полос поглощения  $\text{H}_2$  и поверхностных ОН-групп от температуры и выявлена стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом процессе разложения воды. Определены скорость образования и радиационно-химический выход молекулярного водорода  $G(\text{H}_2)$  в зависимости от температуры процесса.*

**Ключевые слова:** нано-Zr,  $\gamma$ -излучения, разложение, ИК-спектры

Известно, что наноразмерные порошки металлического циркония применяются в качестве различных технологических изделий. Одним из таких изделий – являются топливные ячейки, которые служат преобразователем тепловой энергии в электрическую ячейку. Кроме того, цирконий принадлежит к числу таких конструкционных материалов, которые обладают радиационной стойкостью и работоспособностью в ядерных реакторах [1-8].

В связи с развитием атомной энергетики, цирконий привлек к себе внимание как возможной конструкционный материал для энергетических ядерных реакторов. Ценность циркония 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. Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах. Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию ценной реакции.

Естественно, что для реакционной зоны реакторов выбираются материалы с минимальными сечениями захвата [8]. Таким образом, цирконий имеет очень малое сечение захвата тепловых нейтронов. Поэтому металлический цирконий не содержащий примеси, и его сплавы применяются в ядерной энергетике для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ-ы), тепловыделяющих сборок и других конструкционных материалов.

В настоящей работе представлены результаты ИК-Фурье-спектроскопических исследований радиационно-термического разложения воды в гетерогенной системе нано-Zr-H<sub>2</sub>O при температурах T=300÷673K и воздействии  $\gamma$ -квантов с целью установления роли промежуточных частиц и выявления закономерностей адсорбционно-активных гидроксильных групп в этих процессах.

### Методика экспериментов

В качестве объекта исследования использованы нанопорошки нано-Zr размерами частиц d=75нм. Перед адсорбцией, образцы циркония подвергались термовакуумной обработке при T=673K и давлении 10<sup>-3</sup> Па в течение 12ч - для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности. Контроль за чистотой поверхности осуществляли по интенсивности полос в ИК- спектрах, обусловленных водой и углеводородными загрязнениями. ИК-Фурье – спектры поглощения регистрировались на FT-IR- спектрометре Varian 640 IR в диапазоне частот  $\nu=4000-400$  см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Для снятия спектров поглощения из нанопорошков Zr, прессовались таблетки толщиной 50÷100 мкм. ИК- спектры образцы сняты в специальной кварцевой ячейке с окнами из CaF<sub>2</sub>, позволяющие получать спектры адсорбированной воды, разлагаемой под действием температуры и радиации. При перекрывании полос, относящихся к различным формам адсорбированной воды, проведено разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике [8].

Адсорбатом служила бидистиллированная вода, из которой посторонние газы удаляли многократным вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию паров воды изучали по методике [5]. Радиационно-термическое и термическое разложения воды в системе нано-Zr+H<sub>2</sub>O проводили при T=300÷673K. Образцы облучали изотопным источником <sup>60</sup>Co мощностью дозы dD <sub>$\gamma$</sub> /dt=0,30 Гр/с. Дозиметрию источника осуществляли химическими дозиметрами-ферросульфатным и метановым методами [9]. Перерасчет поглощенной дозы облучения в исследуемых системах проводили сравнением электронных плотностей. Время облучения составляло  $\tau=5,5$  часов, (D <sub>$\gamma$</sub> =3 кГр).

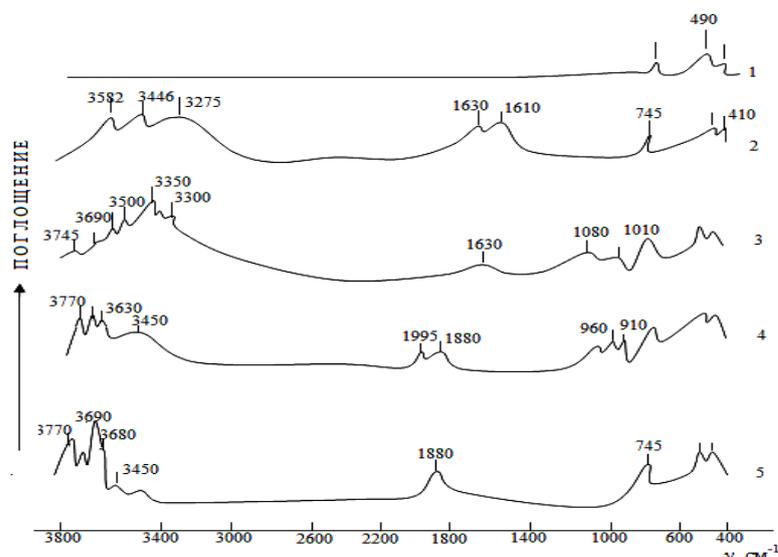
### Обсуждение результатов

Термическое и радиационное разложение воды в системе наночиркония изучено методом ИК- спектроскопии. ИК- спектр исходного нано-Zr приведен на рис.1. (кривая 1), после адсорбции воды (нано- Zr+H<sub>2</sub>O) –

кривая 2. Затем проводили  $\gamma$ - облучение систем нано-  $Zr+H_2O$  при дозе  $D=3кГр$  и  $T=300K$  (кривая 3),  $T=473K$  (кривая 4) и  $T=673K$  (кривая 5). Как видно из рис.1. (кривая 1), поверхность нано-  $Zr$ , прошедшая термовакуумную обработку - чистая, так как в ней отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные как наличием воды, так и углеводородными загрязнениями. Однако в спектрах в области частот  $\nu=900-400см^{-1}$  обнаруживаются очень слабые ПП с максимумами при 745 и дублет 490 и 410  $см^{-1}$ . Согласно [5], полосы 745 и 490  $см^{-1}$  относятся к асимметричным  $Zr-O-Zr$  и валентным  $Zr-O$  колебаниям соответственно. С увеличением температуры от 300 до 673K, наблюдается тенденция увеличения интенсивности полос поглощения  $Zr-O$  и  $Zr-O-Zr$  связей. Наблюдаемые изменения указывают, что с увеличением температуры происходит рост толщины оксидного слоя и образование наноструктуры  $Zr-ZrO_2$ . В необлученной гетеросистеме, после адсорбции воды на поверхности нано- $Zr-ZrO_2$  в области валентных колебаний гидроксильных (ОН) групп появляются ПП, что указывает на протекание молекулярной и диссоциативной адсорбции: молекулярная форма адсорбция (циркония полоса с максимумом при 3275 $см^{-1}$ ) и диссоциативная хемосорбция (сравнительно узкие полосы 3582 и 3446  $см^{-1}$ ) (рис.1. кривая 2). Протекание двух видов адсорбции подтверждается также образованием ПП в области деформационного колебания ОН с максимумами при 1630 и 1610  $см^{-1}$ . Облучение гетеросистемы нано-  $Zr+H_2O$   $\gamma$ -квантами при комнатной температуре ( $T=300K$ ) сопровождается появлением новых ПП в области 1000÷800  $см^{-1}$  с максимумами 1080 и 1010  $см^{-1}$ .

Согласно работ [10], эти полосы связаны с адсорбцией молекулярного кислорода – продукта разложения воды на поверхности диоксида циркония и указывают на образования ион- радикалов кислорода в его  $\pi$ -форме, т.е.  $\pi-O_2^-$ . При повышении температур до 473K (рис.1. кривая 4) в ИК- спектре наблюдаются ПП от других продуктов радиолиза воды. Наблюдаемые ПП в этих образцах при 960 и 910  $см^{-1}$ , по-видимому, обусловлены с образованием дважды диссоциированной перекисью водорода  $O_2^{2-}$  [10-11]. При увеличении температуры от 473 до 673K, интенсивности этих полос уменьшаются, и они полностью исчезают при 673K из спектра. Таким образом, ИК- Фурье спектроскопия позволяет регистрировать поверхностные промежуточные продукты радиационно-термического разложения воды в гетеросистеме нано- $Zr-ZrO_2+H_2O$ . Среди этих продуктов поверхностные гидриды циркония представляют особый интерес. Начиная с  $T=373K$  в спектре в области 2000-1700  $см^{-1}$  появляются ПП с максимумами при 1995 и 1880  $см^{-1}$ , интенсивности которых с ростом температуры перераспределяются. Эти ПП относятся к валентному колебанию  $Zr-H$  и указывают на образование поверхностных гидридов циркония типа  $Zr-H$  и  $ZrH_2$  [4-7].

Изменения в области валентных колебаний гидроксильных (ОН) групп, связанные с радиационно-термическим разложением воды в гетерогенной системе  $\text{нано-Zr-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  представлены на рис.1. В ИК- Фурье спектрах поглощения образцов с адсорбированной водой, в области валентных колебаний ОН- групп и воды ( $\nu=4000\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются ПП водородно-связанные группы с максимумами  $3580$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ , а также адсорбированные молекулы воды при  $3275\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 2).

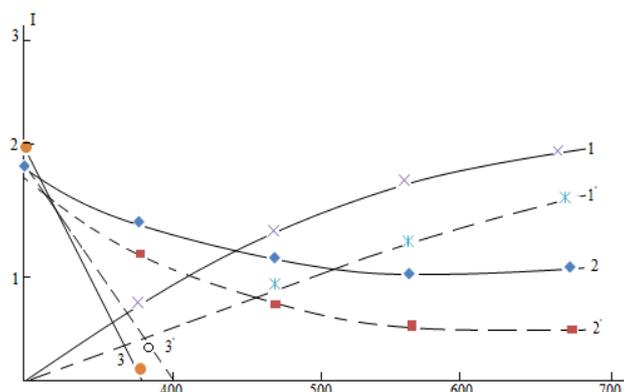


**Рис.1.** ИК- Фурье спектры  $\text{нано-Zr}$ , обработанного при  $673\text{K}$  (1), до и после воздействия  $\gamma$ -радиации на систему  $\text{нано-Zr}+\text{H}_2\text{O}$  при  $300$  (3),  $473$  (4) и  $673$  (5)

Радиационно-термическое разложение воды при комнатной температуре сопровождается уменьшением интенсивности полосы молекулярной воды, образованием ряда ПП-связанных гидроксильных групп при  $3300$ ,  $3350$  и  $3500\text{ см}^{-1}$ , а также новых полос при  $3630$  и  $3690\text{ см}^{-1}$ . Увеличение температуры до  $473\text{K}$  уменьшает интенсивность полос Н- связанных и увеличивает полосы изолированные ОН- групп при  $3630$  и  $3690\text{ см}^{-1}$ . Увеличение до  $673\text{K}$  сопровождается полным распадом молекулярной воды и частичным распадом Н- связанных ОН- групп (кривые 3-5). При  $T=473\text{K}$  в ИК- спектре появляются новые полосы при  $3745$  и  $3770\text{ см}^{-1}$ . Согласно [12-13], наблюдаемые - новые ПП соответствуют изолированным гидроксильным группам I типа (ПП  $3770\text{ см}^{-1}$ ), II типа (ПП  $3745\text{ см}^{-1}$ ) и III типа (ПП  $3630$  и  $3690\text{ см}^{-1}$ ).

Изменения интенсивностей ПП молекулярной воды, Н- связанных и изолированных ОН- групп при фиксированной дозе облучения в зависимости от температуры процесса радиационно-термического разложения воды, показывают, что между нами имеются антибатные зависимости (рис. 2, кривые 1, 2, 3). Так увеличение температуры от  $300$  до  $673\text{K}$  сопровождается полным и частичным распадом молекулярной воды и Н- свя-

занных ОН- групп соответственно и образованием изолированных ОН- групп. Это приводит к уменьшению интенсивностей Н- связанных, а наоборот к увеличению изолированных ОН- групп.



**Рис.2.** Зависимости интенсивностей полос изолированных (1, 1'), водородно-связанных (2, 2') поверхностных ОН- групп и адсорбированных молекул воды (3, 3') от температуры радиационно-термических (1-3) и термических процессов (1'-3') разложения воды в гетерогенной системе  $\text{нано-Zr}+\text{H}_2\text{O}$  (пунктирными линиями показаны зависимости для термического процесса ( $dD_r/dt=3$  Гр/с,  $\tau=5,5$  часов).

Аналогичные изменения в спектрах гетеросистемы  $\text{нано-Zr-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются также при термическом процессе разложения воды (рис.2, кривые 1', 2', 3').

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. Это указывает на стимулирующую роль радиации в процессе радиационно-термического разложения воды в гетеросистеме  $\text{нано-Zr-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  в интервале  $300\div 673\text{K}$ .

В таблице приведены скорости образования молекулярного водорода ( $\text{H}_2$ )- конечного продукта радиационно-термического ( $W_{\text{РТ}}(\text{H}_2)$ ) и термического разложения ( $W_{\text{T}}(\text{H}_2)$ ) воды в зависимости от температуры процесса.

Таблица

**Значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-термических, термических и радиационных разложения воды в системе  $\text{нано-Zr}+\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах**

$T, \text{K}$	$W_{\text{РТ}}(\text{H}_2),$ молекул/г·с	$W_{\text{T}}(\text{H}_2),$ молекул/г·с	$W_{\text{Р}}(\text{H}_2),$ молекул/г·с	$G(\text{H}_2),$ мол./100эВ
300	-	-	$1,22 \cdot 10^{13}$	1,3
373	$4,1 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	2,1
473	$5,56 \cdot 10^{13}$	$2,77 \cdot 10^{13}$	$2,79 \cdot 10^{13}$	3,7
573	$8,88 \cdot 10^{13}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	$3,88 \cdot 10^{13}$	5,17
673	$1,33 \cdot 10^{14}$	$0,70 \cdot 10^{14}$	$0,63 \cdot 10^{14}$	8,4

Как видно из таблицы, значения  $W_{\text{PT}}(\text{H}_2)$  значительно выше значений  $W_{\text{T}}(\text{H}_2)$ , что еще раз подтверждает стимулирующую роль радиации при радиационно-термическом разложении воды.

### Заключение

Показана возможность применения метода ИК- Фруье- спектроскопии для радиационных процессов в гетерогенной системе  $\text{нано-Zr}+\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне температур  $T=300\div 673\text{K}$  под воздействием гамма квантов. Выявлен молекулярный и диссоциативный механизм адсорбции воды. Установлено, что в отличие от гомогенной фазе радиолитического разложения воды в присутствии  $\text{нано-циркония}$  сопровождается образование промежуточных продуктов разложения: кислород содержащие ион-радикалы, поверхностные гидриды  $\text{Zr}$  и гидроксильные группы. Определены и рассчитаны значения скорости образования и радиационно-химические выходы молекулярного водорода ( $\text{H}_2$ ) и на основе сравнительного анализа выявлена стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом разложении воды.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kumbhar A.G., Bhardwaj Y.K., Naik D.B. (2014). Hydrogen Generation by gamma-Radiolysis of Aqueous Suspension of Nanozirconia // Current science, Vol.107, No1, pp.88-93
2. Zhang Hongru L.K. (2009). Properties of Zirconium in Nanostructures and Microstructures // Journal of Physical Chemistry, B. Vol.56, pp.206-211
3. La Verne J.A. (2005).  $\text{H}_2$  Formation for the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia // Journal of Physical Chemistry, Vol.109, pp.5395-5398
4. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Гаджиева Н.Н. Исследование влияние предварительно радиационно-гетерогенных процессов в системе  $\text{Zr}+\text{H}_2\text{O}$  // Электронная обработка материалов, Кишинев, 2007, №6, с.57-61
5. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Изучение радиационно-термического разложения воды нан  $\text{нано-ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  методом ИК- спектроскопии // Химия высоких энергий, 2014, т.48, №3, с.281-285
6. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Гусейнов В.И. Влияние гамма-излучения на выход водорода при радиолитическом разложении воды на поверхности  $\text{наноциркония}$ , Вопросы атомной науки и техники, Сер: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», 2017, №5, с.27-30
7. Агаев Т.Н. и др. Кинетика радиационно-каталитического и каталитического разложения воды на поверхности  $\text{наноциркония}$ // Журнал физической химии, 2018, т.93, №1, с.55-58
8. Miyata H., Fujii K., Inui S. (1986). Infrared Laser-Raman and X-ray Diffraction Investigation of  $\text{ZrO}_2$  and the Oxidation // Applied Spectroscopy, Vol.40, No8, pp.1177
9. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975, 312с.
10. Давыдов А.А. ИК- спектроскопия в химии поверхности окислов, Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1984, 256с
11. Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. (1984). Production in the Radiolysis of Aqueous  $\text{ZrO}_2$  Suspension and Slurries // Mater. Chem. Phys., No3.7, p.243
12. Sawasaki T., Tanabe T., Yashide T. (2003). Application of gamma-Radiolysis of Water for Hydrogen Production // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.255, No2, pp.271-274

13. Seino S., Fujimoto R., Yamamoto T.A. (2001). Hydrogen Evolution from Dispersing Nano-particles Irradiated with gamma-Ray/Size Effect and Dose Rate Effect // Scripta Mater., Vol.44, pp.1709-1712

**Nano-Zr-un SƏTHİNDƏ SUYUN  
RADİASİYA-TERMİKİ PARÇALANMASININ TƏDQIQI**

**T.N.AĞAYEV, V.İ.HÜSEYNOV, N.N.HACIYEVA,  
S.Z.MƏLİKOVA, G.T.İMANOVA**

**XÜLASƏ**

Furye-İQ-spektroskopiya metodu ilə 300÷673K temperatur intervalında nano-Zr-da suyun radiasiya-termiki parçalanması tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nano-Zr-da suyun adsorbsiyası molekulyar və dissosiativ mexanizmlərlə baş verir. Suyun radiasiya-heterogen parçalanmasının aralıq məhsulları qeydə alınmışdır: molekulyar oksigenin ion-radikalları, sirkonium hidridi və hidroksil qruplar. Temperaturdan asılı olaraq səthi OH-qruplarının və H<sub>2</sub>-nin İQ-udulma zolaqlarının dəyişməsinin müqayisəli analizi aparılmışdır və suyun parçalanmasının radiasiya-termiki prosesində radiasiyanın stimullaşdırıcı rolu müəyyən edilmişdir. Prosesin temperaturundan asılı olaraq molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və G(H<sub>2</sub>) kimyəvi çıxımı hesablanmışdır.

**Açar sözlər:** nano-Zr, γ-şüalanma, parçalanma, İQ-spektrlər

**STUDY OF RADIATION-THERMAL DECOMPOSITION OF WATER  
ON SURFACE NANO-Zr**

**T.N.AGHAYEV, V.I.HUSEYNOV, N.N.HAJIYEVA,  
S.Z.MALIKOVA, G.T.IMANOVA**

**SUMMARY**

Using IR-Fourier transform spectroscopy, we studied the radiation-thermal decomposition of water in nano-Zr in the temperature range 300-673K. It is shown that the adsorption of water in nano-zirconium occurs by molecular and dissociative mechanisms. Intermediate products of radiation-heterogeneous decomposition of water have been registered: molecular oxygen radical ions, zirconium hydride, and hydroxyl groups. A comparative analysis of the change in the infrared absorption bands of H<sub>2</sub> and surface OH groups as a function of temperature is carried out and the stimulating role of radiation in the radiation-thermal process of water decomposition is revealed. The rate of formation and the radiation-chemical yield of molecular hydrogen G (H<sub>2</sub>) are determined depending on the process temperature.

**Key words:** nano-Zr, γ-radiation, decomposition, IR spectra

*Поступила в редакцию: 10.01.2019 г.*

*Подписано к печати: 02.05.2019 г.*