

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫХОД ВОДОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЦИРКОНИЯ

Т.Н. Агаев, А.А. Гарибов, В.И. Гусейнов
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
AZ1143, Баку, Азербайджан
E-mail: agayevteymur@rambler.ru

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиоллизе воды на поверхности наночиркония при комнатной температуре. Выявлен вклад радиационных процессов при взаимодействии наночиркония с водой и определены скорости образования и значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода. Методом ИК-спектроскопии изучено радиационно-гетерогенное разложение воды. Показано, что адсорбция воды в наночирконии происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам.

PACS: 82.50.-m; 82.50.Kx; 61.82.-d

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий принадлежит к числу редких металлов, который в силу исключительных свойств широко применяется в атомной энергетике, радиоэлектронике и ряде других отраслей техники. В связи с развитием атомной энергетике цирконий привлек к себе внимание как возможный конструкционный материал для энергетических ядерных реакторов. Это привело к организации промышленного производства ковкого циркония и сплавов на его основе. Ценность циркония как конструкционного материала для атомной науки и техники определяется тем, что он имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов (0,2 б), высокую антикоррозионную стойкость, хорошие механические свойства [1–12].

За последнее время анализ литературных данных указывает на то, что в ядерных реакторах с водяным охлаждением в качестве источника молекулярного водорода рассматриваются радиолитические процессы в воде (в жидком и паровом состояниях), а также – парометаллическая реакция. Радиолитические процессы накопления водорода в реакторах характеризуются выходом молекулярного водорода. Они наблюдались при гомогенном радиоллизе воды, при котором не учитывались влияния радиационных и радиационно-термических процессов конструкционных материалов в контакте с водой на накопление молекулярного водорода [10, 14].

В результате поверхностных физико-химических процессов металлических материалов с агрессивной средой изменяется состояние поверхности, которое в конечном итоге приводит к окислению этих материалов [7, 8, 14]. В данной работе исследована кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиоллизе воды в системах наночиркония $Zr+H_2O_n$ и наночиркония $Zr+H_2O_{ж}$ при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетерогенный радиоллиз воды проводили в статических условиях в специальных кварцевых ампулах. Количество наночиркония в ампулах составило примерно $4 \cdot 10^{-2}$ г. Для исследований взяли бидистиллированную воду, которую вводили

в ампулы двумя методами. В первом случае воду из парового состояния адсорбировали (H_2O_n) на поверхность наночиркония при $T = 77$ К. Количество введенной воды в ампулы соответствовало плотности паров воды в ампулах ($\rho = 5$ мг/см³). В исследуемых интервалах температур существует равновесие между количеством воды в паровом и адсорбированном состояниях. Во втором случае воду из калибровочного объема вводили в ампулы до полного покрытия образца наночиркония водой (в жидком состоянии) массой $m_{ж} = 0,2$ г. Затем ампулы с образцами охлаждали до 77 К и запаивали.

Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы гамма-излучения определяли химическими (ферросульфатным, циклогексановым и метановым) дозиметрами [13]. Анализ продуктов радиационно-гетерогенных процессов проводили на газохроматографе «Agilent-7890».

Методом Фурье ИК-спектроскопии изучено радиационно-гетерогенное разложение воды на поверхности наночиркония при 300 К. Рентгенофазовым методом установлено, что используемый образец существует в двух кристаллических модификациях: α -Zr с гексагональной решеткой типа магния ($a = 3,231$ Å; $c = 5,148$ Å; $z = 2$; пространственная группа $R6_3/mmc$) и β -Zr с кубической объемно-центрированной решеткой ($a = 3,61$ Å; $z = 2$; пространственная группа $Im3m$). Показано, что адсорбция воды в наночирконии проходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Зарегистрированы промежуточные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: ион-радикалы молекулярного кислорода, перекись водорода, гидрид циркония и гидроксильные группы. Проведен сравнительный анализ изменения полос поглощения (ПП) молекулярной воды и поверхностно-гидроксильных групп, зависящих от температуры, а также выявлена стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом процессе разложения воды. ИК-спектры Фурье поглощения регистрировались на спектрометре

FT IR Varian 640 IR в диапазоне частот $\nu = 4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Для снятия спектров поглощения из нанопорошков Zr прессовались таблетки толщиной 50...100 мкм. ИК-спектры образцов сняты в специальных кварцевых ячейках с окнами из CaF_2 , которые позволяют получать спектры адсорбированной воды, разлагаемые под действием γ -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ и $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$. Наноцирконий как конструкционный материал обладает радиационной стойкостью и работоспособностью в ядерных реакторах.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии наноциркония в двух состояниях. Из начальных линейных частей кинетических кривых определены значения скорости и радиационно-химического выхода водорода в исследуемых системах.

На кинетической кривой (см. рис. 1,а) можно выделить два участка:

I – область, которая характеризуется относительно большой скоростью накопления молекулярного водорода;

II – относительно медленную стадию накопления молекулярного водорода.

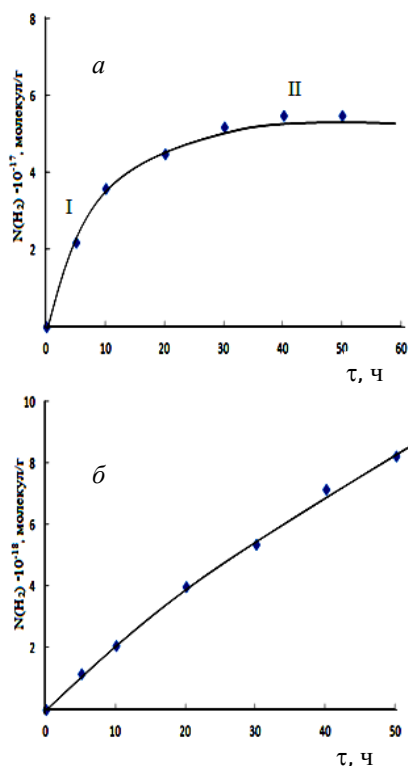


Рис. 1. Кинетические кривые образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ (а), $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$ (б) при $T = 300 \text{ K}$, $D = 0,15 \text{ Гр/с}$

Можно рассмотреть рост скорости накопления молекулярного водорода на кинетической кривой рис. 1,б. Это еще раз свидетельствует о том, что в покрытом полностью водой слое катализатора в реакторе в процессе разложения воды участвуют не только энергоносители, полученные на основе зонных переходов, но и δ -электроны с малой энергией и эмитированные электроны. Поэтому в конечном итоге выход водорода в $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ больше, чем в $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$.

В таблице показано, что при гетерогенном радиолизе воды при полном покрытии слоя наноциркония ($\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода в $\sim 5,4$ раза больше, чем в адсорбированном состоянии. Это свидетельствует о том, что в случае наноциркония в объеме воды существует эффективный перенос энергии от твердой фазы к молекулам воды.

Значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях при $T = 300 \text{ K}$

Облучаемые системы	$W(\text{H}_2)$, молекул·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$G(\text{H}_2)$, молекул/100 эВ
1. $\text{Zr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$	$1,22 \cdot 10^{13}$	1,3
2. $\text{Zr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$6,67 \cdot 10^{13}$	7,1

Наличие на кинетических кривых второй медленной стадии радиолиза свидетельствует о том, что существует диффузионно затрудненная стадия гетерогенного радиолиза воды в присутствии наноциркония при $T = 300 \text{ K}$. Влияния температуры на скорость образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды изучены на примере систем $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$, так как экспериментально невозможно повышение температуры в системе $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ в замкнутых ампулах.

Радиационное разложение воды в системе наноциркония изучено методом ИК-спектроскопии Фурье. На рис. 2 показаны ИК-спектр в системе наноциркония после γ -облучения (кривая 1), системы $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$ (пар) при поглощенных дозах облучения: 3 кГр (кривая 2), 20 кГр (кривая 3) и 30 кГр (кривая 4). Как видно (см. рис. 2, кривая 1), поверхность наноциркония, прошедшая термовакуумную обработку, чистая, так как в ней отсутствуют ПП, обусловленные как наличием воды, так и углеводородными загрязнениями.

Облучение гетеросистемы $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$ γ -квантами при поглощенной дозе 3 кГр и комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) сопровождается появлением ряда ПП в спектральной области $\nu = 3800 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, кривая 2). В низкочастотной области $\nu = 800 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ обнаруживается ПП с максимумом при 670 см^{-1} . Согласно [15] ПП 670 см^{-1} относится к валентному колебанию связи $\text{Zr}-\text{O}$, что указывает на образование оксидной пленки на поверхности наноциркония, контактирующего с парами воды. С увеличением дозы поглощения на порядок (от 3 до 30 кГр) наблюдается тенденция увеличения

интенсивности и расширения полосы поглощения Zr–O-связи. Наблюдаемые изменения указывают, что с увеличением поглощенной дозы происходят рост толщины оксидного слоя и образование наноструктуры Zr–ZrO.

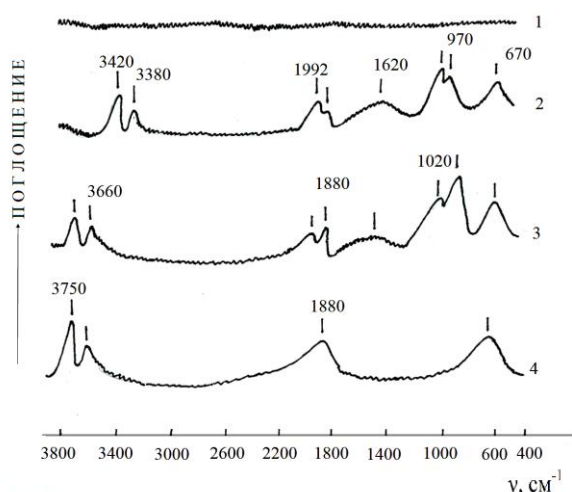


Рис. 2. ИК-спектры Фурье исходного nanoZr (1) и системы nanoZr+H₂O_n при различных поглощенных дозах облучения: 3 (2), 20 (3) и 30 кГр (4)

Облучение гетеросистемы nanoZr–ZrO + H₂O γ -квантами дозой поглощения 3 кГр при комнатной температуре приводит к образованию новых ПП в области 1000...800 см⁻¹ с максимумами при 1020 и 970 см⁻¹. Согласно [16] ПП при 1020 см⁻¹ связана с адсорбцией молекулярного кислорода – продукта разложения паров воды на поверхности циркония, и указывает на образование ион-радикала кислорода в его π -форме, т. е. π -O₂. При рассмотрении ПП в этом образце при 970 см⁻¹ видно, что она связана с образованием дважды диссоциированной перекиси водорода ион-радикальной группы O₂²⁻ [16].

Таким образом, ИК-спектроскопия Фурье позволяет регистрировать промежуточные продукты радиационного разложения воды в гетеросистеме nanoZr–ZrO+H₂O. Среди этих продуктов поверхностные гидриды циркония наиболее интересны. Так, начиная с 3 кГр в спектре $\nu = 2000...1800$ см⁻¹ появляются ПП с максимумами при 1992 и 1880 см⁻¹, интенсивности которых с увеличением значений поглощенной дозы перераспределяются. Эти ПП относятся к валентному колебанию Zr–H и указывают на образование поверхностных гидридов циркония – ZrH и ZrH₂, среди которых наиболее стабильной формой считается ZrH₂ [17].

Изменения в области валентных колебаний гидроксильных (ОН) групп, связанные с радиационным разложением воды в гетерогенной системе nanoZr + H₂O, представлены на рис. 2 (кривые 2–4). В ИК-спектрах Фурье поглощения образцов наночиркония с адсорбированной водой в области валентных колебаний ОН-групп и воды ($\nu = 4000...3000$ см⁻¹) наблюдаются полосы водородно-связанной группы с максимумом 3420 см⁻¹, а также адсорбированной молекулы воды

при 3380 см⁻¹ (см. рис. 2, кривая 2). Широкая ПП с максимумом 1620 см⁻¹ также проявляется в области деформационного колебания молекулярной воды. С ростом значения поглощенной дозы в спектрах уменьшаются (см. рис. 2, кривая 3) и исчезают ПП молекулярной воды и водородно-связанной гидроксильной группы (кривая 4). Так, увеличение поглощенной дозы от 3 до 30 кГр сопровождается полным и частичным распадом молекулярной воды и образованием изолированных ОН-групп (см. рис. 2, кривые 3, 4). Изолированные ОН-группы проявляются при 3660 и 3750 см⁻¹, которые относятся к изолированным ОН-группам I типа (3750 см⁻¹) и трем координированным мостиковым типам III (ПП 3690 см⁻¹) [10–11].

На рис. 3 представлены ИК-спектры Фурье исходного наночиркония и системы nanoZr + H₂O_ж при различных поглощенных дозах. Как видно, облучение системы приводит к образованию оксидной пленки на поверхности наночиркония (валентное колебание Zr–O-связи при 670 см⁻¹).

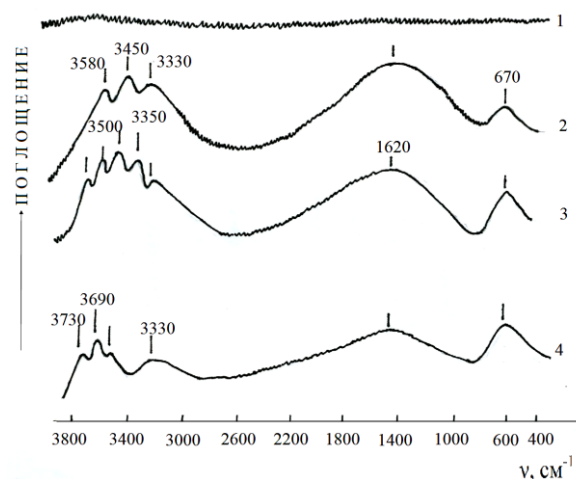


Рис. 3. ИК-спектры Фурье исходного nanoZr (1) и системы nanoZr + H₂O_ж при различных поглощенных дозах облучения: 3 (2), 20 (3) и 30 кГр (4)

В спектре появляется широкая асимметрическая полоса ($\nu_{1/2} = 850$ см⁻¹) при поглощенной дозе 3 кГр с центром тяжести 1620 см⁻¹. Данная полоса относится к деформационному колебанию ОН-групп молекулярной воды (кривая 2). В области валентных колебаний молекулярная вода проявляется при 3580 см⁻¹. С ростом поглощенной дозы порядок ПП с максимумом при 1620 см⁻¹ сужается в ~1,2 раза, интенсивность уменьшается в ~2 раза (кривые 2–4). При этом происходит частичное разложение молекулярной воды (3500 см⁻¹) и водородно-связанных ОН-групп (3350, 3450, 3580 см⁻¹), а также образование изолированных ОН-групп (3730, 3690 см⁻¹).

Сравнительный анализ ИК-спектров Фурье поглощения гетеросистем nanoZr + H₂O_n и nanoZr + H₂O_ж показывает, что в обоих случаях радиационное разложение молекул воды сопровождается образованием оксидной пленки на поверхности циркония. В первом случае удается обнаружить и регистрировать ПП промежуточно-

активных продуктов, ион-радикальных групп $\pi\text{-O}_2^-$ и O_2^{2-} , а также поверхностных гидридов.

В гетеросистеме $\text{наноZr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$ происходит полное разложение молекул воды, а в системе $\text{нано-Zr} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ – частичное.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A.G. Kumbhar, Y.K. Bhardwaj, D.B. Naik. Hydrogen generation by gamma-radiolysis of aqueous suspension of nanozirconia // *Current science*. 2014, v. 107, N 1, p. 88-93.
2. L.K. Zhang Hongru. Properties of zirconium in nanostructures and microstructures // *Journal of Physical Chemistry B*. 2009, v. 56, p. 206-211.
3. J.A. LaVerne. H_2 formation for the radiolysis of liquid water with zirconia // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005, v. 109, p. 5395-5398.
4. J.A. LaVerne. OH-radicals and oxidizing products in the gamma-radiolysis of water // *Radiation Research*. 2000, v. 153, p. 196-200.
5. J.A. LaVerne. Track effects of heavy ions in liquid water // *Radiation Research*. 2000, v. 153, p. 487-496.
6. J.A. LaVerne, S.M. Pimblott. New mechanism for H_2 formation in water // *Journal of Physical Chemistry A*. 2000, v. 104, p. 9820-9822.
7. S.M. Pimblott, J.A. LaVerne. Structure of electron tracks in water. 1. Distribution of energy deposition events // *Journal of Physical Chemistry*. 1990, v. 94, p. 488-495.
8. N.J.B. Green, J.A. LaVerne. Differential track structure of electrons in liquid water // *Radiation Physics and Chemistry*. 1988, v. 32, p. 99-103.
9. J.A. LaVerne, R.H. Schuler. Decomposition of water by very high linear energy-transfer radiations //

Journal of Physical Chemistry. 1983, v. 87, p. 4564-4565.

10. S. Seino, R. Fujimoto, T.A. Yamamoto. Hydrogen evolution from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray/size effect and dose rate effect // *Scripta Mater*. 2001, v. 44, p. 1709-1712.
11. T. Sawasaki, T. Tanabe, T. Yoshida, R. Ishida. Application of gamma-radiolysis of water for hydrogen production // *Journal of radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2003, v. 255, N 2, p. 271-274.
12. Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из воды в присутствии наноZrO_2 // *Актуальные проблемы химии высоких энергий*. М., 2015, с. 110-114.
13. А.К. Пикаев. *Дозиметрия в радиационной химии*. М.: «Наука», 1975, 312 с.
14. J.A. LaVerne. Hydrogen formation from the radiolysis of liquid water with zirconia // *Journal of Physical Chemistry. B*. 2005, v. 109, N 12, p. 5395-5397.
15. А.А. Гарибов, Т.Н. Агаев, А.Г. Алиев, Н.Н. Гаджиева, Г.З. Велибекова. Исследование влияния предварительно радиационно-гетерогенных процессов в системе $\text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$ // *Электронная обработка материалов*. Кишинев, 2007, №6, с. 57-61.
16. А.А. Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов*. Новосибирск: «Наука», 1984, 256 с.
17. А.А. Гарибов, Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова, С.З. Меликова, Н.Н. Гаджиева. Изучение радиационно-термического разложения воды на нано-ZrO_2 методом ИК-спектроскопии // *Химия высоких энергий*. 2014, т. 48, №3, с. 281-285.

Статья поступила в редакцию 12.07.2017 г.

ВПЛИВ ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ВИХІД ВОДНЮ ПРИ РАДІОЛІЗІ ВОДИ НА ПОВЕРХНІ НАНОЦИРКОНІЮ

Т.Н. Агаєв, А.А. Гарібов, В.І. Гусєїнов

Досліджено кінетику накопичення молекулярного водню при радіолізі води на поверхні наноцирконію при кімнатній температурі. Виявлено внесок радіаційних процесів при взаємодії наноцирконію з водою і визначені швидкості утворення і значення радіаційно-хімічного виходу молекулярного водню. Методом ІЧ-спектроскопії вивчено радіаційно-гетерогенне розкладання води. Показано, що адсорбція води в наноцирконії відбувається за молекулярним і дисоціативним механізмами.

INFLUENCE OF GAMMA-RADIATION ON THE HYDROGEN YIELD AT THE RADIOLYSIS OF WATER ON NANOZIRCONIUM SURFACE

T.N. Agayev, A.A. Garibov, V.I. Huseynov

The kinetics of molecular hydrogen accumulation at a water radiolysis on the surface of nanozirconium at the room temperature is investigated. The contribution of radiation processes at interaction of nanozirconium with water is revealed and rates of formation and values of radiation-chemical yields of molecular hydrogen are determined. By method of IR-spectroscopy it is studied radiation and heterogeneous decomposition of water. It is shown that adsorption of water in nanozirconium happens by the molecular and dissociative mechanisms.