

# КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОГО И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*А.А. Гарибов, Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова, К.Т. Эюбов*  
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,*  
*AZ1143, Баку, Азербайджан*

*E-mail: agayevteymur@rambler.ru, gunel\_ismayilova@rambler.ru*

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при  $\gamma$ -радиолизе воды на поверхности n-ZrO<sub>2</sub>. Изучено влияние  $\gamma$ -излучений на систему n-ZrO<sub>2</sub>+вода при различных температурах (T = 300...673 K). Определены значения скоростей накопления молекулярного водорода при радиационных, радиационно-термических и термических процессах. Выявлены вклады термических и радиационно-термических процессов при накоплении молекулярного водорода в контакте n-ZrO<sub>2</sub> с водой.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется особое внимание разработке новых технологий по производству диоксида циркония. Диоксид циркония используется в металлургии для получения циркония, который применяется в ядерных реакторах в качестве конструкционного материала. Он обладает хорошими прочностными, теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами в широком интервале температур, что, в свою очередь, позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала для производства конструкционных материалов [1, 2, 5, 8–15]. Применение диоксида циркония для топливных элементов вызвано высокой ионной проводимостью, которая обусловлена переносом анионной кислородной вакансии. 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 [6, 7].

В настоящей работе с целью выявления влияния диоксида циркония на радиолиз воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды в системе n-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O при различных температурах (T = 300...673 K).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом V = 1,0 см<sup>3</sup>. В качестве объекта исследования брали образцы нанопорошка диоксида циркония чистотой 99,9%, d = 20...30 нм производства «Skyspring Nanomaterials, Inc.», USA. Их подвергали термообработке при 573...673 K в кислородной среде в течение 48 ч. Затем термообработку проводили попеременно: 1 ч в кислороде и 1 ч в вакууме (P ~ 10<sup>-2</sup> Па) в течение 12 ч при 573...673 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 диоксида циркония в ампулах составляло примерно m<sub>ZrO<sub>2</sub></sub> = 3·10<sup>-2</sup> г.

Для исследований использовали бидистиллированную воду, которую вводили в ампулы двумя методами. В первом случае на объемно-адсорбционной установке воду из парового состояния адсорбировали (H<sub>2</sub>O<sub>g</sub>) на поверхность диоксида циркония при 77 K. Количество вводимой воды соответствует плотности паров воды в ампулах  $\rho = 5$  мг/см<sup>3</sup>. 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<sub>ж</sub> = 0,2 г. Затем ампулы с образцами, охлажденными до 77 K, запаивали. Точность введения воды в ампулы 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  $\pm 1$  °C.

Радиационные и радиационно-термические процессы исследовали на изотопном источнике  $\gamma$ -квантов <sup>60</sup>Co. Мощность поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения D измеряли химическими – ферросульфатным, циклогексановым и метановым – дозиметрами [3, 4, 16]. 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 на газохроматографе «Цвет-102» и газоанализаторе «Газохром-3101».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопления водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии диоксида циркония в двух состояниях показаны на рис. 1,а,б. Из кинетических кривых видно, что в обеих системах после определенного времени наблюдается

стационарная область. Поэтому на кривых можно выделить два участка:

I – относительно большой скорости накопления водорода;

II – относительно медленной стадии накопления молекулярного водорода.

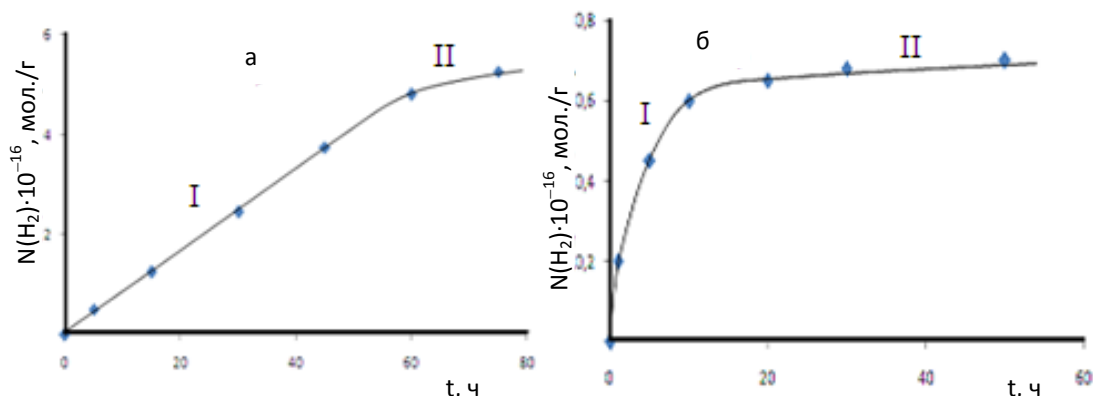


Рис. 1. Кинетика образования молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в системах  $n\text{-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_s$  (а) ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ мг/см}^3$ ;  $D = 0,33 \text{ Гр/с}$ ) и  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$  (б) ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ г}$ ;  $D = 0,33 \text{ Гр/с}$ )

На основе начальных линейных частей кинетических кривых в исследуемых системах определены значения скорости процесса накопления молекулярного водорода и его радиационно-химического выхода.

С целью выявления влияния  $\text{ZrO}_2$  на радиолитическое разложение воды в системе  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . На рис. 1,а приведена кинетическая кривая накопления молекулярного водорода при

радиолизе воды в присутствии  $\text{ZrO}_2$ . 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 2,14 мол./100 эВ для чистой воды и системы  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Значения скорости накопления молекулярного водорода и его радиационно-химического выхода определены по начальным линейным областям кинетических кривых (табл. 1).

Таблица 1

Значения скорости процесса и радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях

Облучаемые системы и температуры процесса, К	$W(\text{H}_2)$ , мол.·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$G(\text{H}_2)$ , мол./100 эВ
1. $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_s$ , $T = 300$	$4,44 \cdot 10^{13}$	2,14
2. $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ , $T = 300$	$2,78 \cdot 10^{14}$	13,5

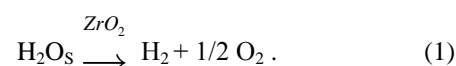
Наблюдаемый прирост значений  $G(\text{H}_2)$  при радиолизе воды в присутствии  $\text{ZrO}_2$ , по сравнению с выходом при радиолизе чистой воды, может быть объяснен вкладом вторичных излучений из  $\text{ZrO}_2$  при воздействиях  $\gamma$ -квантов,  $\delta$ -электронов и образованием на поверхности  $\text{ZrO}_2$  активных центров разложения воды.

При гетерогенном радиолизе воды в состоянии полного покрытия слоя диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода примерно в 6 раз больше, чем в случае гетерогенного радиолиза 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.

Наличие на кинетических кривых второй медленной стадии радиолиза свидетельствует о том, что существует диффузионно-затрудненная стадия

гетерогенного радиолиза воды в присутствии диоксида циркония при 300 К.

Влияние температуры на скорость образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды изучено на примере системы  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_s$ , так как повышение температуры в системе  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$  в замкнутых ампулах экспериментально невозможно. Выявлено, что при  $T \geq 473 \text{ K}$  диоксид циркония обладает термокаталитической активностью в процессе разложения воды [10]:



Экспериментально можно получить информацию о радиационно-термических и термических процессах накопления водорода при радиационно-гетерогенных процессах разложения воды. Терморadiационные и термические процессы разложения воды в присутствии диоксида циркония проведены при идентичных условиях. Кинетические

кривые радиационно-термических и термических процессов разложения воды при температурах 373...673 К приведены на рис. 2. С увеличением

температуры вторая медленная стадия процессов накопления водорода на некоторых кривых не наблюдается.

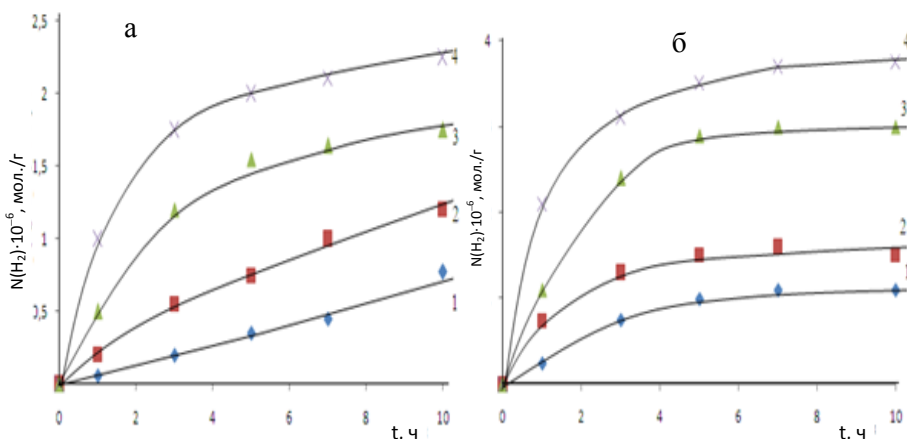


Рис. 2. Кинетика накопления молекулярного водорода при термическом (а) и радиационно-термическом (б) разложениях воды на поверхности  $n\text{-ZrO}_2$  при различных температурах: 1 – 373; 2 – 473; 3 – 573; 4 – 673 К ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ мГ/см}^3$ ,  $D = 0,32 \dots 0,26 \text{ Гр/с}$ )

Радиационная составляющая радиационно-термических процессов в первом приближении определена как:

$$W_P(\text{H}_2) = W_{PT}(\text{H}_2) - W_T(\text{H}_2), \quad (2)$$

где  $W_P(\text{H}_2)$  – скорость образования молекулярного водорода при радиационной составляющей процессов;  $W_{PT}(\text{H}_2)$  и  $W_T(\text{H}_2)$  – скорости образования молекулярного водорода при

радиационно-термическом и термическом процессах разложения воды.

По значению скоростей образования молекулярного водорода при радиационной составляющей радиационно-термических процессов разложения воды определены значения радиационно-химических выходов (табл. 2).

Таблица 2

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

T, К	$W_{PT}(\text{H}_2)$ , мол.·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$W_T(\text{H}_2)$ , мол.·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$W_P(\text{H}_2)$ , мол.·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	G(H <sub>2</sub> ), мол./100 эВ
300	–	–	$4,44 \cdot 10^{13}$	2,14
373	$9,17 \cdot 10^{13}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$7,8 \cdot 10^{13}$	4,8
473	$2,08 \cdot 10^{14}$	$5,56 \cdot 10^{13}$	$1,52 \cdot 10^{14}$	8,35
573	$3,33 \cdot 10^{14}$	$1,11 \cdot 10^{14}$	$2,22 \cdot 10^{14}$	13,6
673	$6,94 \cdot 10^{14}$	$2,78 \cdot 10^{14}$	$4,16 \cdot 10^{14}$	25,7

Сравнение значений выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенных процессах в системе  $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_S$  в интервале 300...673 К показывает, что температура стимулирует процесс гетерогенного радиолитического разложения; при этом выход водорода растет линейно с температурой от 2,14 до 25,7 мол./100 эВ.

На рис. 3 показаны зависимости скоростей радиационно-термических (1) и термических (2) процессов накопления молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в присутствии диоксида циркония. На основе температурной зависимости скоростей процессов в аррениусовских координатах определены значения энергии активации.

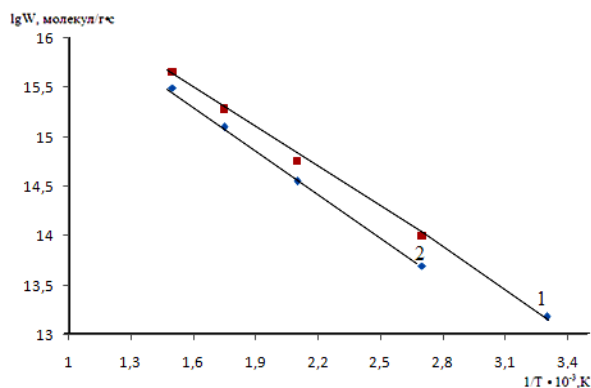


Рис. 3. Зависимости  $\lg W$  от обратной температуры при радиационно-термическом (1) и термическом (2) разложениях воды в присутствии  $n\text{-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Энергии активации радиационно-термических и термических процессов накопления молекулярного водорода  $E_a = 25,2$  и  $38,5$  кДж/моль соответственно. Энергия активации процесса термического разложения воды в присутствии  $ZrO_2$  больше, чем при радиационно-термических процессах. В радиационно-термических процессах разложения воды участвуют радиационно-генерированные активные центры поверхности и вторичные электронные излучения, которые обладают большей энергией, чем термически активные центры. Поэтому энергия активации процесса накопления молекулярного водорода растет в термических процессах по сравнению с радиационно-термическими.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при  $\gamma$ -радиолизе чистой воды и системы  $ZrO_2 + H_2O$ . Установлено, что радиационно-химический выход для  $ZrO_2 + H_2O$  больше ( $G(H_2) = 2,14$  мол./100 эВ), чем при радиолизе чистой воды ( $G(H_2) = 0,45$  мол./100 эВ).

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиационных, радиационно-термических и термических процессах контакта  $ZrO_2$  с водой. Показано, что образование поверхностно-активных центров и вторичных электронов в присутствии  $ZrO_2$  обуславливает увеличение скоростей насыщения молекулярного водорода при термических и радиационно-термических процессах в системе  $ZrO_2 + H_2O$ .

Установлено, что начиная с  $T \geq 473$  К в  $ZrO_2$  при протекании термических и радиационно-термических процессов происходит накопление поверхностно-активных центров разложения воды.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Al. Cecal, O. Nauta, A. Macovei, et al. Hydrogen Yield from water radiolysis in the presence of some pillared clays // *Revue Roumaine de Chem.* 2008, v. 53, N 9, p. 875-880.
2. М.А. Пугачевский, В.Г. Заводинский, А.П. Кузьменко. Диспергирование диоксида циркония импульсным лазерным излучением // *ЖТФ.* 2011, т. 81, в. 2, с. 98-102.
3. А.А. Гарибов, Х.Б. Гезалов, Т.Н. Агаев, Г.З. Велибекова, А.Т. Худиев, М.Х. Рамазанова, Р.Д. Касумов, А.М. Гасанов. Влияние концентрации воды в адсорбированной фазе на выход водорода при гетерогенном радиолизе воды // *Химия высоких энергий.* 1987, т. 21, №6, с. 505-510.

4. А.К. Пикаев. Дозиметрия в радиационной химии. М.: «Наука», 1975, 232 с.
5. А.А. Гарибов, Х.Б. Гезалов, Р.Д. Касумов, Н.Р. Таиров, Н.И. Мусаев. Радиационные дефекты в  $\gamma$ -облученном диоксиде циркония // *Химия высоких энергий.* 1989, т. 23, №5, с. 472-473.
6. T.A. Yamamoto, S. Seino, M. Katsura, et al. Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with  $\gamma$ -ray // *Nanostructured Materials.* 1999, v. 12, N 5, p. 1045-1048.
7. N.G. Petrik, A.B. Alexandrov, A.I. Vall. Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of  $ZrO_2$  and some other oxides // *J. Phys. Chem. B.* 2001, v. 105, p. 5935-5944.
8. A.B. Alexandrov, A.Y. Byakov, A.I. Val, N.G. Petrik. Radiolysis of adsorbed substances on oxide surfaces // *J. Phys. Chem.* 1991, N 65, p. 847-853.
9. J.A. LaVerne.  $H_2$  formation from the radiolysis of liquid water with zirconium // *J. Phys. Chem. B.* 2005, v. 109, p. 5395-5397.
10. J.A. LaVerne, L. Tondon.  $H_2$  production in the radiolysis of water on  $CeO_2$  and  $ZrO_2$  // *J. Phys. Chem. B.* 2002, v. 106, p. 380-386.
11. P. Rotureau, J.P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin, J.C. Mialocq. Radiolysis of confined water, molecular hydrogen formation // *Chem. Phys.* 2005, v. 6, p. 1316-1323.
12. J.A. LaVerne, S.M. Pimblott. New mechanism for hydrogen formation in water // *J. Phys. Chem. A.* 2000, v. 104, p. 9820-9822.
13. A. Cecal, M. Palamaru, T. Stoicescu, K. Popa, A. Paraschivescu, V. Anita. Use of some oxides in radiolytical decomposition of water // *Radiation Physics and Chemistry.* 2001, v. 62, N 4, p. 333-336.
14. P. Rotureau, J.P. Renault, B. Lebeau, J. Patarin, J.C. Mialocq. Radiolysis of water molecular hydrogen formation // *Radiation Physics and Chemistry.* 2006, v. 6, p. 1316-1323.
15. S. Seino, T.A. Yamamoto, R. Fujimoto, K. Hashimoto, M. Katsura, S. Okuda, K. Ophitsu. Enhancement of hydrogen evolution yield from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray // *Journal of Nuclear Science and Technology.* 2001, v. 38, N 8, p. 633-636.
16. S. Seino, T.A. Yamamoto, R. Fujimoto, K. Hashimoto, M. Katsura, S. Okuda, K. Ophitsu. Hydrogen evolution from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray. Size effect and dose rate effect // *Journal Scripta Materialia.* 2001, v. 44, p. 1709-1712.

Статья поступила в редакцию 21.09.2015 г.

## **КІНЕТИКА РАДІАЦІЙНОГО І ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ВОДИ В ПРИСУТНОСТІ НАНОДИОКСИДА ЦИРКОНІЮ**

*А.А. Гарібов, Т.Н. Агаєв, Г.Т. Іманова, К.Т. Еюбов*

Досліджена кінетика накопичення молекулярного водню при  $\gamma$ -радіолізі води на поверхні n-ZrO<sub>2</sub>. Вивчено вплив  $\gamma$ -випромінювань на систему n-ZrO<sub>2</sub>+вода при різних температурах (T = 300...673 K). Визначено значення швидкостей накопичення молекулярного водню при радіаційних, радіаційно-термічних та термічних процесах. Виявлено вклади термічних і радіаційно-термічних процесів при накопиченні молекулярного водню в контакті n-ZrO<sub>2</sub> з водою.

## **KINETICS OF RADIATION AND THERMOCATALYTIC DECOMPOSITION OF WATER IN THE PRESENCE OF NANO-ZIRCONIUM DIOXIDE**

*A.A. Garibov, T.N. Agayev, G.T. Imanova, K.T. Eyubov*

The kinetics of molecular hydrogen accumulation at a gamma-radiolysis of water on n-ZrO<sub>2</sub> surface is investigated. Influence of gamma radiations on n-ZrO<sub>2</sub>+water systems is studied at various temperatures T = 300...673 K. Values of rates of molecular hydrogen accumulation at radiation, radiation-thermal and thermal processes are defined. Deposits of thermal and radiation-thermal processes at accumulation of molecular hydrogen in contact of n-ZrO<sub>2</sub> with water are revealed.