

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 541.15:541:183:539.104

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ
В СИСТЕМЕ НАНО-ZrO₂ + НАНО-SiO₂ + H₂O

© 2020 г. Т. Н. Агаев¹, С. З. Меликова^{1,*}, Н. Н. Гаджиева¹, М. М. Тагиев^{2,3}

¹ Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский государственный экономический университет, Баку, Азербайджан

³ Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

*E-mail: sevinc.m@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.09.2019 г.

После доработки 06.11.2019 г.

Принята к публикации 18.12.2019 г.

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучено радиационно-термическое разложение воды в системе нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O в диапазоне температур $T = 373–673$ К под воздействием γ -квантов. Показано, что адсорбция воды в наноксидах циркония и кремния происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Зарегистрированы промежуточно-активные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды – гидриды циркония и кремния, гидроксильные группы. Определены значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиоллизе воды в присутствии смесей нано-ZrO₂ + нано-SiO₂. Выявлено, что значения скоростей и радиационно-химических выходов уменьшаются при переходе от нано-ZrO₂ к нано-SiO₂. Показана стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом разложении воды в диапазоне температур $T = 373–673$ К.

DOI: 10.1134/S199272232002003X

ВВЕДЕНИЕ

На основе исследований радиоллиза воды с участием ряда дисперсных оксидов металлов под воздействием γ -излучения установлено, что применение нанопорошковых оксидов (ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ и др.) в качестве катализаторов значительно увеличивает скорость накопления молекулярного водорода [1–4]. При этом резко возрастает радиационно-химический выход H₂ по сравнению с выходами как гомогенного, так и гетерогенного процесса разложения H₂O, в котором в качестве катализаторов используются микроразмерные оксиды [5]. Среди этих наноксидов наиболее перспективными представляются диоксиды циркония (ZrO₂) и кремния (SiO₂), так как они являются селективными катализаторами для радиационно-гетерогенных процессов [4, 6, 7]. Для выявления механизма радиационно-каталитического действия оксидных катализаторов в процессах радиоллиза воды применялись различные методы, в том числе спектроскопические [7–9]. В частности, методом ИК-фурье-спектроскопии изучено радиационно-термическое разложение воды в нано-ZrO₂ в интервале температур $T = 300–673$ К. Зарегистрированы промежуточные

продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: ион-радикалы молекулярного кислорода, перекиси водорода, гидрид циркония и гидроксильные группы. Также методом ИК-спектроскопии изучены гидроксильный покров и электронно-акцепторные свойства самого нано-ZrO₂ [6]. В [10] рассмотрены влияние γ -радиации в SiO₂ и изменение полос поглощения ОН-групп и молекул воды при комнатной температуре и дозе облучения 25–200 кГр. Однако в литературе отсутствуют спектроскопические данные по радиационному разложению воды в смеси нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O.

В настоящей работе представлены результаты ИК-фурье-спектроскопических исследований радиационного разложения воды в гетерогенной системе нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O при различных температурах $T = 373–673$ К под воздействием γ -квантов с целью установления роли промежуточно-активных частиц (ион-радикальных групп) в этих процессах. Соотношение нанопорошков нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ варьировалось: 0.015 г + 0.015 г (1 : 1), 0.005 г + 0.025 г (1 : 5) и 0.025 г + 0.005 г (5 : 1).

Сведения о влиянии второго компонента на поверхностные физико-химические и радиационно-каталитические свойства бинарной системы $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ ограничены. Поэтому при помощи ИК-фурье-спектроскопии исследованы взаимодействия между компонентами нано-ZrO_2 и нано-SiO_2 , механизмы адсорбции воды и радиационно-термический радиолитиз воды в присутствии смеси $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$. Изучена также кинетика процессов получения водорода при радиационно-термическом гетерогенном радиолитизе воды в зависимости от соотношения компонентов в системе $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ при температурах $T = 373\text{--}673$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы нанопорошки ZrO_2 и SiO_2 чистотой 99.9% (Sky Spring Nanomaterials, USA) с частицами размерами $d = 20\text{--}30$ и $20\text{--}60$ нм. С помощью рентгенофазового метода установлено, что образец ZrO_2 обладает моноклинной центрально-симметричной кристаллической структурой [2]. Перед адсорбцией образцы диоксидов циркония и кремния подвергали термовакuumной обработке при $T = 673$ К и давлении 10^{-3} Па в течение 8 ч для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности. Адсорбция паров воды изучена по методике [6]. Контроль за чистотой поверхности осуществляли по интенсивности полос, обусловленных водой и углеводородными загрязнениями.

ИК-фурье-спектры поглощения зарегистрированы на спектрометре Varian 640FT-IR в диапазоне $4000\text{--}400$ см^{-1} при комнатной температуре. Для этого из нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 прессовали таблетки толщиной $0.6\text{--}1.2$ мкм. ИК-спектры образцов измерены в специальной кварцевой кювете с окнами из КВг, позволяющей получать спектры адсорбированной воды, разлагаемой под действием γ -излучения [3]. При перекрытии полос, относящихся к различным формам адсорбированной воды, проведено разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике [7].

Радиационное разложение воды в системе $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ проведено при различных температурах. Образцы облучали на изотопном источнике ^{60}Co мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 0.11$ Гр/с. Дозиметрия источника проведена ферросульфатным и метановым дозиметрами [11]. Поглощенная доза облучения в исследуемых системах определена сравнением электронных плотностей. Время облучения $\tau = 25$ ч ($D_\gamma = 10$ кГр).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выявления взаимодействия между компонентами нано-ZrO_2 и нано-SiO_2 , а также механизмов адсорбции и радиационно-гетерогенного процесса разложения воды проведены ИК-спектроскопические исследования отдельных компонентов, смесей и систем $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1). ИК-спектры отдельных компонентов нано-ZrO_2 и нано-SiO_2 (кривые 1, 2), смеси $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ после адсорбции воды ($\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (кривая 3) приведены на рис. 1. Затем проводили γ -облучение системы $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при дозе $D_\gamma = 10$ кГр и при температурах $T = 373, 473$ и 673 К (кривые 4–6). Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), поверхности нано-ZrO_2 и нано-SiO_2 , прошедшие термовакuumную обработку, — чистые, так как в них отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные наличием воды и углеводородных загрязнений [12].

В спектрах в области решеточных колебаний нано-ZrO_2 ($\nu = 800\text{--}400$ см^{-1}) обнаруживаются ПП с максимумом при 745 см^{-1} и дублеты при $490, 410$ см^{-1} (кривая 1). Полосы при $745, 490$ см^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям Zr-O-Zr и Zr-O соответственно [9]. В спектрах в области решеточных колебаний нано-SiO_2 ($\nu = 1400\text{--}400$ см^{-1}) наблюдаются ПП с максимумами при $472, 798$ и 1095 см^{-1} (кривая 2). Наблюдаемые полосы относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si-O и Si-O-Si [13]. Изменение весовых соотношений нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 сопровождается перераспределением интенсивностей ПП колебаний Zr-O и Si-O .

В необлученной гетеросистеме после адсорбции воды на поверхности нанодиоксидов циркония и кремния в области валентных колебаний ион-радикальных гидроксильных OH -групп появляются ПП, что указывает на протекание адсорбции молекулярной формы (интенсивные широкие полосы с максимумами при 3240 и 3280 см^{-1}) и диссоциативной хемосорбции (сравнительно узкие полосы с максимумами при $3450, 3475, 3520, 3580$ см^{-1}) (кривая 3). Протекание адсорбции двух видов подтверждается также присутствием ПП в области деформационных колебаний OH с максимумами при $1610, 1630, 1640$ и 1680 см^{-1} .

Облучение гетеросистемы $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ γ -квантами при температуре $T = 373$ К приводит к радиационному разложению воды и образованию промежуточно-активных продуктов разложения (кривая 4). Среди них наиболее интересны поверхностные гидриды циркония и кремния. В спектре в области частот $2000\text{--}1700$ см^{-1} появляются ПП с максимумами при $2100, 2000,$

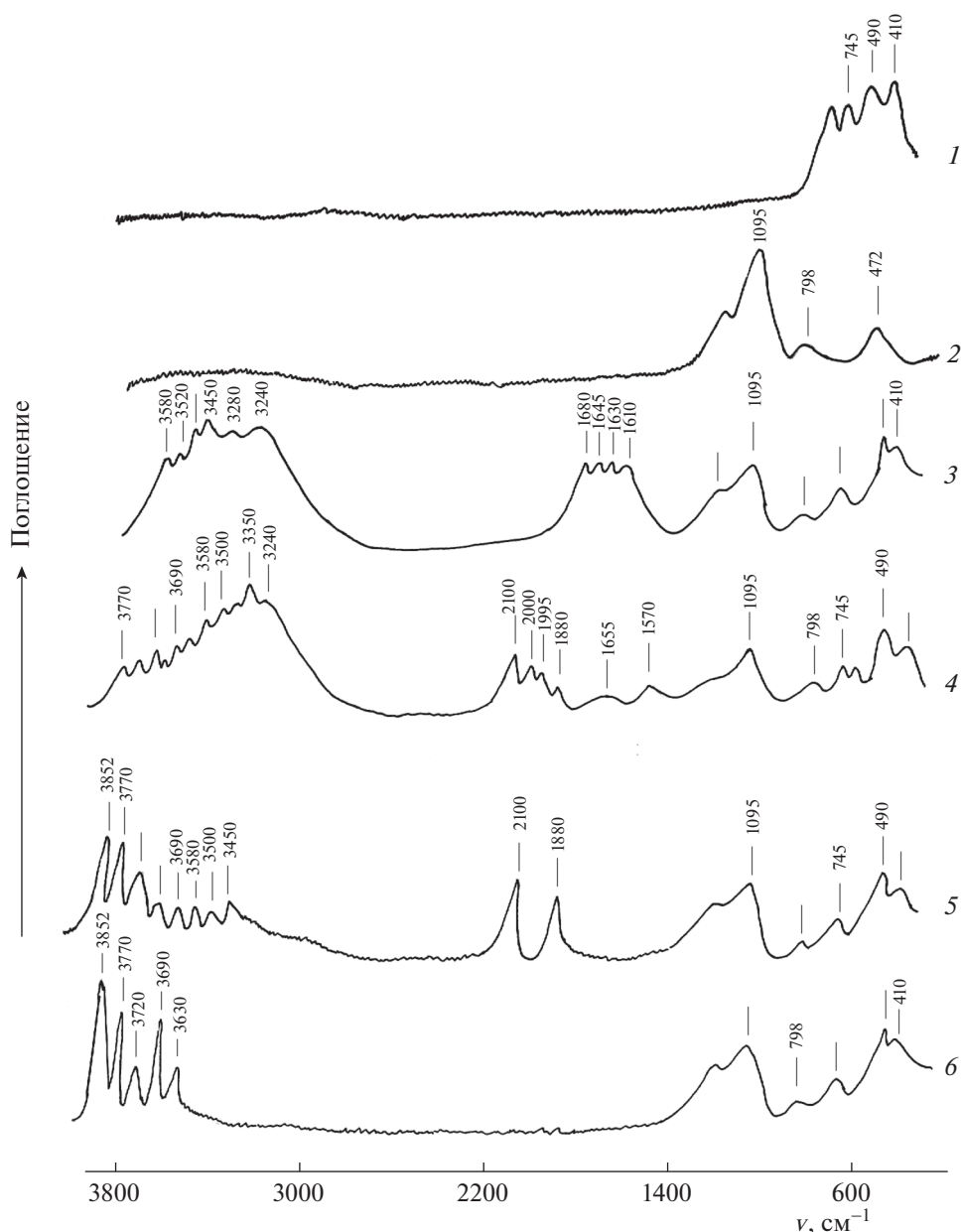


Рис. 1. ИК-фурье-спектры nano-ZrO₂ (1), nano-SiO₂ (2) и системы 0.1 г nano-ZrO₂ + 0.1 г nano-SiO₂ + H₂O до (3) и после воздействия γ -радиации при температурах 373 (4), 473 (5) и 673 К (6).

1995 и 1880 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям Zr–H (1995, 1880 см⁻¹) и Si–H (2100, 2000 см⁻¹) и указывающие на образование поверхностных гидридов циркония и кремния типов ZrH, ZrH₂, SiH, SiH₂ [13], среди которых наиболее стабильными формами являются ZrH₂ и SiH₂. К сожалению, не удалось зарегистрировать ПП кислородсодержащих промежуточных поверхностных частиц разложения воды, так как они перекрываются с ПП валентных колебаний Si–O (1200–900 см⁻¹).

Изменения в области валентных колебаний OH-групп, связанные с радиационно-термическим разложением воды при температуре $T = 373$ К в гетерогенной системе nano-ZrO₂ + nano-SiO₂ + H₂O, представлены на рис. 1 (кривая 4). В ИК-спектрах образцов nano-ZrO₂ + nano-SiO₂ + H₂O в области валентных колебаний OH-групп ($\nu = 4000\text{--}3000$ см⁻¹) наблюдаются ПП водородсвязанных групп с максимумами при 3580, 3520, 3475 и 3450 см⁻¹, а также новые ПП при 3690 и 3630 см⁻¹. Последние относятся к изолированным OH-группам.

Таблица 1. Радиационно-химические выходы молекулярного водорода в системе $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

Система	T , К	D , Гр/с	$W_T(\text{H}_2)$, молекул/г с	$W_{RT}(\text{H}_2)$, молекул/г с	$G(\text{H}_2)$, молекул/ 100 эВ
$n\text{-ZrO}_2$	373	0.11	1×10^{13}	5×10^{13}	4.5
$n\text{-SiO}_2$			0.12×10^{13}	0.86×10^{13}	1.07
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 5)$			0.18×10^{13}	0.76×10^{13}	0.85
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 1)$			0.53×10^{13}	2.47×10^{13}	2.8
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (5 : 1)$			0.61×10^{13}	2.94×10^{13}	3.7
$n\text{-ZrO}_2$	473	0.11	5.56×10^{13}	2.08×10^{14}	8.35
$n\text{-SiO}_2$			0.99×10^{13}	0.27×10^{13}	1.98
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 5)$			0.9×10^{13}	1.94×10^{13}	1.6
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 1)$			1.81×10^{13}	4.55×10^{13}	4.0
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (5 : 1)$			2.27×10^{13}	6.42×10^{13}	6.1
$n\text{-ZrO}_2$	673	0.11	2.78×10^{14}	6.94×10^{14}	25.7
$n\text{-SiO}_2$			0.24×10^{13}	5.23×10^{13}	4.15
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 5)$			0.18×10^{14}	0.41×10^{14}	3.2
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (1 : 1)$			0.47×10^{14}	1.04×10^{14}	8.0
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-SiO}_2 (5 : 1)$			1.08×10^{14}	2.33×10^{14}	18.4

Увеличение температуры радиационно-термического разложения воды в гетеросистеме $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ до 473 К приводит к уменьшению интенсивностей ПП водородно-связанных и появлению новых изолированных ОН-групп с максимумами при 3770 и 3852 см^{-1} (кривая 5). При температуре разложения воды $T = 673$ К полностью разлагаются Н-связанные ОН-группы и гидриды нанооксидов, что сопровождается исчезновением в спектре ПП этих групп (кривая 6).

Изменение весового содержания нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 приводит к перераспределению интенсивностей ПП, что связано с изменением приповерхностных состояний порошков и их дефектностей.

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом разложении адсорбированными молекулами воды на поверхности смеси $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ с различными соотношениями компонентов при различных температурах $T = 373, 473$ и 673 К. На основе кинетических кривых определены скорости образования $W(\text{H}_2)$ и радиационно-химические выходы $G(\text{H}_2)$ молекулярного водорода, значения которых приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением содержания нано-ZrO_2 выходы молекулярного водорода увеличиваются в ~4 раза в зависимости от температуры разложения, что связано с наибольшей активностью поверхностно-активных центров типа Zr^{4+} .

Сравнение значений скоростей образования молекулярного водорода при термическом $W_T(\text{H}_2)$ и радиационно-термическом $W_{RT}(\text{H}_2)$ разложении воды в системе $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2$ показывает, что в температурном диапазоне $T = 373\text{--}673$ К γ -радиация играет стимулирующую роль. Так как значения скоростей образования H_2 при радиационно-термическом разложении увеличиваются по сравнению с термическим разложением воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучено радиационно-термическое разложение воды в системе $\text{нано-ZrO}_2 + \text{нано-SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур $T = 373\text{--}673$ К под воздействием γ -квантов. Показано, что адсорбция воды в наноксидах циркония и кремния происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Зарегистрированы промежуточно-активные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды – гидриды циркония и кремния, гидроксильные группы. Показано, что изменение соотношения нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 приводит к уменьшению радиационно-каталитической активности по сравнению с исходным ZrO_2 . Определены значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды в присутствии смесей $\text{нано-ZrO}_2 +$

+ нано-SiO₂ с различными соотношениями компонентов. Выявлено, что значения скоростей и радиационно-химических выходов уменьшаются при переходе от нано-ZrO₂ к нано-SiO₂. Показана стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом разложении воды в системе нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O в диапазоне температур $T = 373\text{--}673$ К.

Показана возможность применения метода ИК-фурье-спектроскопии для изучения радиационных процессов в гетерогенной системе нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O при различных температурах под воздействием γ -квантов. Выявлено, что адсорбция воды в наноксидах циркония и кремния протекает по молекулярным и диссоциативным механизмам. Облучение указанной гетеросистемы при поглощенной дозе 10 кГр приводит к радиационно-химическому разложению H₂O. В отличие от гомогенной фазы радиолиз воды в присутствии наноксидов циркония и кремния сопровождается образованием промежуточных продуктов разложения поверхностных гидридов и гидроксильных групп. Определены радиационно-химические выходы H₂. Показано, что изменение соотношения нанопорошков ZrO₂ и SiO₂ вызывает изменение радиационной активности гетеросистемы нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ + H₂O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Меликова С.З., Иманова Г.Т. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 129.
2. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Меликова С.З. и др. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5–6. С. 22.
3. Гарибов А.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия ядерной техники и технологии. 1989. Вып. 2. С. 32.
4. La Verne J.A., Tonnie S.E. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 7277.
5. Petrik N.G., Alexandrov A.B., Vall A.I. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5935.
6. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. и др. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 239.
7. Агаев Т.Н., Гаджиева Н.Н., Меликова С.З. // Прикладная спектроскопия. 2018. Т. 85. № 2. С. 351.
8. Ranjan S.H., Ranga R.G. // Mater. Ici. Ind. Acad. Sci. 2000. V. 23. № 5. P. 349.
9. Seino S., Fujimoto R., Yamamoto T.A. // Mater. Res. Soc. Sump. Proc. 1999. V. 608. P. 505.
10. Perez-Luna A.G., Martinez-Hernandez A.L., Barrera G.M., Santes C.V. // Adv. Mater. Lett. 2016. V. 7. № 2. P. 156.
11. Лукаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. 311 с.
12. Харламов А.Н., Зубарева Н.А., Лунина Е.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 39. № 1. С. 29.
13. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.