

Радиационное разложение воды на поверхности ВеО

© С. Р. Гаджиева^а, Э. М. Кадырова^{*а}, Н. К. Рамазанова^а, Я. Д. Джафаров^б М. Я. Аббасов^в

^а Бакинский государственный университет, AZ1148, Баку, ул. Акад. З. Халилова, д. 23; * e-mail: elmina2010@mail.ru

^б Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, ул. Б. Вагабзаде, д. 9

^в Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, пр. Г. Джавида, д. 29

Получена 18.06.2018, после доработки 12.07.2018, принята к публикации 24.07.2018 УДК 541.15:541.183:539.104

Методом Фурье ИК спектроскопии изучено радиационное разложение воды в системе ВеО–адсорбированная H₂O при комнатной температуре ($T = 300$ К) и при различных временах воздействия γ -квантов. Показано, что адсорбция воды в ВеО происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Зарегистрированы промежуточные активные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: гидриды бериллия и гидроксильные группы. Показано, что наиболее высокое значение радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(\text{H}_2)$ наблюдается при размере частиц ВеО $d \leq 4$ мкм.

Ключевые слова: радиационное разложение, вода, ВеО, водород.

DOI: 10.1134/S0033831119040117

На основе исследований радиационного разложения (радиолиза) воды с участием ряда дисперсных оксидов металлов под воздействием γ -излучения установлено, что применение порошковых оксидов в качестве катализаторов (ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), значительно увеличивает скорость накопления молекулярного водорода [1–4]. При этом резко возрастает радиационно-химический выход водорода по сравнению с выходом гомогенных процессов разложения воды [5]. Среди этих оксидов наиболее интересным и перспективным представляется оксид бериллия (ВеО), так как он является селективным катализатором радиационно-гетерогенных процессов [6]. Для выявления механизма радиационно-каталитического действия оксидных катализаторов в процессах радиолиза воды применялись различные, в том числе спектроскопические, методы. В частности, методом ИК спектроскопии изучено изменение гидроксильного покрова поверхности ВеО, инициированной γ -радиацией [6]. Рассмотрен вопрос размерного эффекта в процессе радиолиза воды в системе ВеО–адсорбированная вода на основе данных ЭПР-исследований [4]. Фактически отсутствуют ИК спектроскопическая информация о влиянии дисперсности ВеО на разложение воды в системе ВеО–адсорбированная вода под действием γ -радиации.

В настоящей работе представлены результаты Фурье ИК спектроскопических исследований радиационного разложения воды в гетерогенной системе ВеО–адсорбированная вода при комнатной температуре ($T = 300$ К) и воздействии γ -квантов с целью выявления влияния дисперсности ВеО на радиолиз H₂O.

Экспериментальная часть

Использовали порошки ВеО с размером частиц $d < 4$, 4–32, 32–53, 53–75 и 75–106 мкм. Перед адсорбцией образцы ВеО подвергали термовакуумной обработке при $T = 673$ К и давлении $P = 10^{-3}$ Па в

течение 4 ч для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности. Чистоту поверхности контролировали по интенсивности полос в ИК спектрах, обусловленных водой и углеводородными загрязнениями.

Фурье ИК спектры поглощения регистрировали на FT-IR спектрометре Varian 640 IR в диапазоне частот $\nu = 4000$ – 400 см⁻¹ при комнатной температуре. Для снятия спектров поглощения из порошков ВеО прессовали таблетки толщиной 50–100 мкм. ИК спектры образцов снимали в специальной кварцевой ячейке с окнами из CaF₂, позволяющими получить спектры адсорбированной воды, разлагаемой под действием γ -излучения. При перекрывании полос, относящихся к различным формам адсорбированной воды, суммарный контур разлагали на индивидуальные компоненты по методике [7].

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, описанной в работе [6].

Радиационное разложение воды в системе ВеО–адсорбированная вода проводили при температуре $T = 300$ К. Образцы облучали на изотопном источнике ⁶⁰Со с мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 0.19$ Гр/с. Дозиметрию источника осуществляли дозиметром Фрике. Перерасчет поглощенной дозы облучения в исследуемых системах проводили сравнением электронных плотностей [8]. При этом время облучения составляло $\tau = 30$ – 600 минут, а поглощенная доза облучения – $D_\gamma = 0.34$ – 6.85 кГр.

Результаты и обсуждение

В качестве примера на рис. 1 приведены Фурье ИК спектры ВеО (размеры частиц $d < 4$ мкм), исходного (спектр 1) и после адсорбции воды (ВеО–

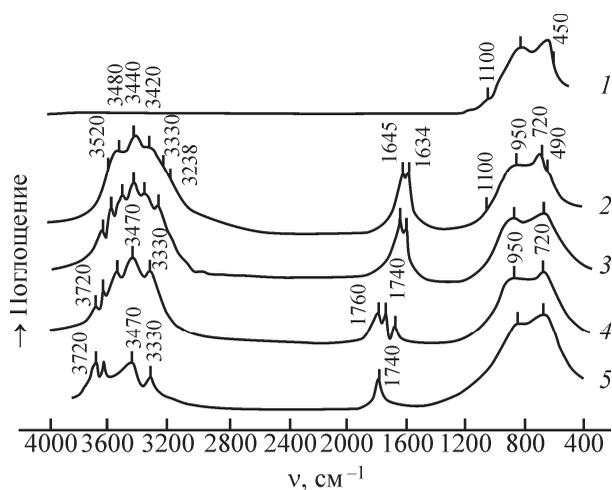


Рис. 1. Фурье ИК спектры BeO, обработанного при 673 К (1), и системы BeO–H₂O до (2) и после воздействия γ -облучения в течение 30 (3), 150 (4) и 450 мин (5).

адсорбированная вода, спектр 2). Затем проводили γ -облучение системы BeO–адсорбированная вода в течение различного времени (спектры 3–5). Как видно из рис. 1 (спектр 1), поверхность BeO, прошедшая термовакуумную обработку, чистая, так как в ней отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные наличием воды и углеводородных загрязнений.

В спектрах в области решеточных колебаний BeO ($\nu = 1200\text{--}400\text{ см}^{-1}$) обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 1080, 950, 720 и 690 см^{-1} . Согласно работе [8], полосы при 1080 и 950 см^{-1} относятся к валентному колебанию связи Be–O, а полосы при 720 и 690 см^{-1} – к деформационному колебанию Be–O. При изучении процессов адсорбции и радиационного разложения воды сохранение положения ПП решеточных колебаний BeO и постоянство их интенсивностей – одно из основных критериев идентичности условий экспериментов.

В необлученной гетеросистеме после адсорбции воды на поверхности BeO в области валентных колебаний групп OH появляются ПП, что указывает на протекание молекулярной адсорбции (полосы с максимумами при 3238, 3300 и 3420 см^{-1}) и диссоциативной хемосорбции (сравнительно узкие полосы с максимумами при 3520 и 3488 см^{-1}) (рис. 1, спектр 2). Протекание двух видов адсорбции подтверждаются также появлением ПП в области деформационных колебаний OH с максимумами при 1642 и 1634 см^{-1} .

Облучение гетеросистемы BeO–адсорбированная вода γ -квантами при комнатной температуре ($T = 300\text{ К}$) приводит к радиационному разложению

воды и образованию промежуточных активных продуктов разложения. Среди этих продуктов наиболее интересными представляются поверхностные гидриды бериллия. Так, в спектре в области частот $\nu = 1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ появляются ПП с максимумами при 1780 и 1740 см^{-1} . Эти полосы поглощения относятся к валентному колебанию Be–H и указывает на образование поверхностных гидридов бериллия, среди которых наиболее стабильной формой является BeH₂ ($\nu = 1740\text{ см}^{-1}$). К сожалению, нам не удалось зарегистрировать ПП кислородсодержащих промежуточных активных продуктов [O₂(алс)⁻, O₂(алс)²⁻ и др.], так как эти ПП перекрываются с полосами поглощения валентных колебаний Be–O ($\nu = 1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$).

На рис. 1 видны изменения в области валентных колебаний групп OH, связанные с разложением воды в гетерогенной системе BeO–адсорбированная вода. В Фурье ИК спектрах поглощения образцов BeO с адсорбированной водой в области валентных колебаний групп OH и воды ($\nu = 4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы водородно-связанных групп с максимумами при 3520, 3488, 3440, 3420, 3330 см^{-1} , а также адсорбированных молекул воды при 3258 см^{-1} .

Радиационное разложение воды при комнатной температуре ($\tau = 30\text{ мин}$) сопровождается уменьшением интенсивности полосы молекулярной воды и образованием ряда ПП водородно-связанных групп OH при 3300, 3400, 3450 и 3500 см^{-1} (рис. 1, спектр 3). Появления в ИК спектрах оксидов нескольких полос, принадлежащих свободным гидроксильным группам поверхности, обусловлено различной функцией групп OH (концевые, μ_2 - и μ_3 -мостиковые). Образование координационной связи понижает частоту валентного колебания OH. Согласно рис. 1, в ИК спектре проявляются концевые и μ_3 -мостиковые группы OH; μ_2 -мостиковые группы OH в ИК спектре не проявляются [9].

С увеличением времени облучения τ от 30 до 450 мин (или же поглощенной дозы γ -облучения D_γ от 0.34 до 5.14 кГр) происходит полное разложение молекул воды и частичное разложение H-связанных групп OH с увеличением интенсивности полос изолированных групп OH ($\nu = 3720$ и 3630 см^{-1}) (спектр 5).

На рис. 2 показаны зависимости интенсивностей полос изолированных (3630 см^{-1}), водородно-связанных (3450 см^{-1}) групп OH и адсорбированных молекул воды (3330 см^{-1}) от времени облучения при радиационном разложении воды в гетерогенной системе BeO–адсорбированная вода ($d \leq 4\text{ мкм}$).

Сравнивая эти зависимости, отметим следующее. Увеличение времени облучения τ от 30 до 480 мин приводит к антибатным изменениям количества во-

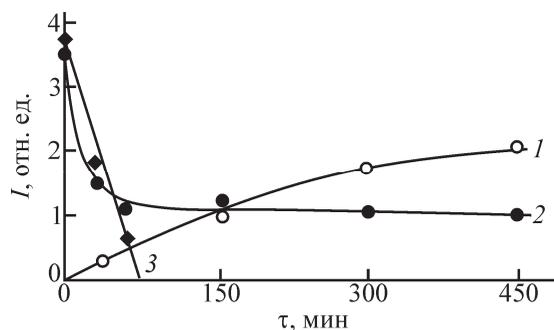


Рис. 2. Зависимости интенсивностей полос изолированных (1), водородно-связанных поверхностных групп OH (2) и адсорбированных молекул воды (3) от времени облучения при радиационном разложении воды в гетерогенной системе BeO–H₂O (300 К, dD_v/dt = 0.19 Гр/с, d ≤ 4 мкм).

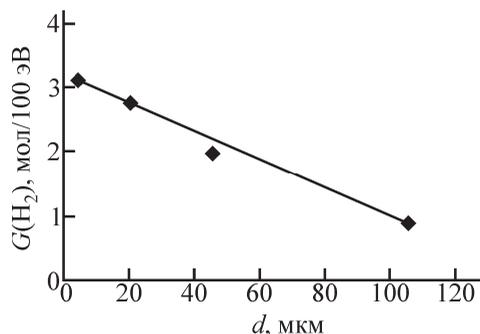


Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода G(H₂) от размера частиц BeO.

дородно-связанных и изолированных поверхностных групп OH, т.е. разложение водородно-связанных групп OH сопровождается накоплением изолированных групп OH. При этом происходит пол-

Экспериментальные значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода G_{экс}(H₂) в системе BeO–адсорбированная вода зависимости от размера частиц BeO

Размер частиц, мкм	G _{экс} (H ₂), молекул/100 эВ
≤4	3.1
4–32	2.6
32–53	1.83
53–75	1.4
75–106	0.92

ное разложение адсорбированных молекул воды.

В таблице приведены экспериментально полученные значения радиационно-химических выходов молекулярного водорода G(H₂) в зависимости от размера частиц BeO. Как видно из таблицы, наиболее высокое значение G(H₂) в указанной системе наблюдается при значении размера микрочастиц BeO d ≤ 4 мкм, что связано с наибольшей активностью поверхностно-активных центров типа Be²⁺. Не исключается и определенная роль возбужденных состояний, в частности поверхностных мод (колебаний) (поляритонов), в передаче поглощенной энергии от BeO к молекулам H₂O.

На рис. 3 приведена зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода G(H₂) от размера частиц BeO. Эта зависимость линейна. Увеличение размера частиц BeO приблизительно на порядок (от 4 до 100 мкм) сопровождается увеличением G(H₂) приблизительно в 3 раза, что обусловлено ростом удельной поверхности BeO. На основе исследований радиолитиза воды выявлено, что на поверхности нанопорошковых оксидов в качестве катализаторов (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и др.) значение G(H₂) иногда увеличивается на порядок [10].

Список литературы

- [1] Seino S., Fujimoto R., Yamamoto T. A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 608. P. 505.
- [2] Seino S., Yamamoto T. A., Fujimoto R. // J. Nucl. Sci. Technol. 2001. Vol. 33, N 8. P. 633.
- [3] Гезалов Х. Б., Гарибов А. А., Касумов Р. Д. и др. // ХВЭ. 1989. Т. 23, N 5. С. 472.
- [4] Гаджиева Н. Н., Абдуллаева Х. И., Гарибов А. А. и др. // ХВЭ. 1996. Т. 30, N 3. С. 176.
- [5] Гарибов А. А., Гезалов Х. Б., Велибекова Г. З. // ХВЭ. 1987. Т. 27, N 6. С. 505.
- [6] Miyata H., Fujii K., Imii S., Kubakawa Y. // Appl. Spectrosc. 1986. Vol. 40, N 8. P. 1177.
- [7] Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. С. 136.
- [8] Давыдов А. А. ИК спектроскопия в химии поверхности оксидов. Наука, Сиб. отделение. 1984. С. 27–30.
- [9] Цыганенко А. А., Филимонов В. Н. // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. Вып. 4. С. 51–54.
- [10] Гарибов А. А., Агаев Т. Н., Иманова Г. Т. и др. // ХВЭ. 2014. Т. 48, N 4. С. 281–286.