

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ И РАДИОЛИЗА ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ОАС

Н.Н.ГАДЖИЕВА, А.Н.РИМИХАНОВА, А.А.ГАРИБОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, просп.Г.Джавида 31а*

Методом ИК отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС) изучены закономерности адсорбции и радиационно-гетерогенного превращения воды на поверхности алюминия. Установлено, что при действии γ -квантов центры адсорбции H_2O на поверхности алюминия при комнатной температуре возникают по молекулярному и диссоциативному механизмам. Показано, что радиолиз воды в гетеросистеме Al-адс. H_2O сопровождается образованием поверхностных гидроксидов, гидридов и молекулярного водорода, а также формированием оксидной пленки на поверхности Al. Предложены возможные схемы радиационно-гетерогенного превращения H_2O в системе Al-адс. H_2O .

ВВЕДЕНИЕ

Изучение контакта и взаимодействия воды с металлами представляет научный и практический интерес в радиационном материаловедении и гетерогенном катализе [1,2]. Известно, что алюминий и его сплавы широко применяются в ядерных реакторах в качестве реакторных материалов и обычно контактируют с теплоносителем–водой. Для исследования радиационной коррозии и процессов пассивации немаловажное значение имеет поверхностная диссоциация воды. Алюминий также является эффективным катализатором при получении водорода экологически чистым способом радиолиза воды. При этом поверхностная адсорбция воды существенно влияет на ход радиационно–гетерогенного процесса разложения и тем самым на выход молекулярного водорода. Некоторые особенности взаимодействия молекул воды с поверхностью металлического алюминия рассмотрены в ряде теоретических и экспериментальных работах [3-5]. Однако до настоящего времени, вопросы, связанные с протеканием радиационных процессов в гетерогенной системе алюминий-вода изучены недостаточно, имеющиеся сведения об этих процессах получены лишь применением электрофизических и химических методов исследования [5-6]. Однако специфичность используемых методик не позволяет раскрыть всей последовательности радиационных процессов, ответственных за разложение воды, и получить полную и непосредственную информацию о них.

Такую информацию можно получить методом ИК отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС), уже зарекомендовавшим себя как перспективный метод зондирования при изучении адсорбатов на поверхности металлов [7-8]. Поэтому в настоящей работе закономерности радиационно-стимулированной адсорбции и радиационно-гетерогенного превращения воды на поверхности алюминия изучены методом ОАС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы металлические пластинки Al(111) марки АД-00, имеющие гладкую полированную поверхность с отражательной способностью $R=0,95$ в ИК диапазоне длин волн ($\lambda=15\div 2,2\mu\text{м}$). Поверхность образцов была очищена термовакuumной обработкой при $T=673\text{K}$ и $P=10^{-5}\text{Па}$ в течение 6 часов. В качестве адсорбата использовали спектроскопически чистую воду (где чистота составляла

99,98%). Адсорбция H_2O изучалась манометрически на объемно-адсорбционной установке при давлениях $P = (0,1-1,0) \times 10^2$ Па по методике, описанной в [9].

Образцы облучали γ -квантами ^{60}Co мощностью дозы $D = 1,03$ Гр $^{-1}$. Поглощенную дозу (D) в системе Al-адс. H_2O рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [9].

Выход молекулярного водорода (H_2) при гетерогенном радиолизе H_2O в присутствии Al определяли хроматографически ("Газохром 3101").

ИК спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом $\varphi = 10^\circ$ измеряли на спектрофотометре "Specord 71 IR" в диапазоне $4200-650$ см $^{-1}$ с помощью специального отражательного устройства ("Shimadzu", Япония). Для этого нами была разработана и изготовлена кварцевая ячейка с окнами из CaF_2 , позволяющая получить спектры адсорбированной воды в результате ее разложения под действием γ -излучения [10].

При перекрывании полос проведено разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике, описанной в [11]. Оптические плотности полос поглощения определялись как

$$D = -\lg(R/R_0), \quad (1)$$

где R и R_0 – коэффициенты отражения от чистого металла и металла с адсорбатом, соответственно.

Рассчитаны по формуле (1) оптические плотности D и D_0 и определены их соотношения как для полос адсорбированного H_2O , так и полос, появляющихся в спектре в результате радиолиза системы Al-адс. H_2O (D_0 – оптическая плотность в исходном образце, D – в обработанных образцах).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 (кривая а) представлены ИК спектры отражения H_2O , адсорбированной на дегидроксилированную γ -облученную поверхность алюминия при комнатной температуре.

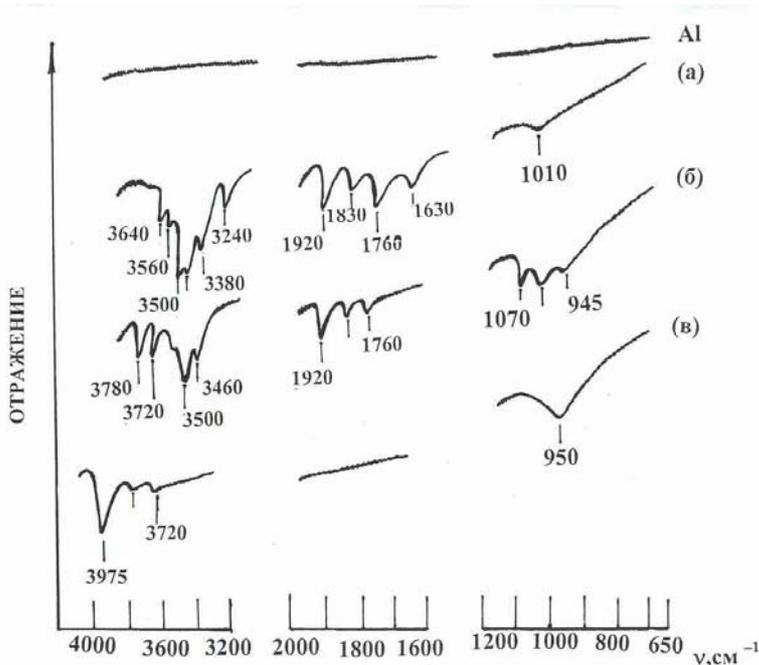


Рис.1.

ИК спектры отражения системы Al-адс. H_2O до облучения (кривая а) и после него при $D=10$ и 20 кГр (кривая б и в).

Как видно из рисунка, при радиационно-стимулированной адсорбции H_2O на поверхности Al в спектре появляется ряд полос поглощения в областях 4000-3000, 2000-1500 и 1200-650 cm^{-1} . Полосы 4000-3000 cm^{-1} относятся к поверхностным гидроксильным OH -группам (гидроксил ионам OH^-), характерным для оксида алюминия [12]. Благодаря высокой чувствительности ОАС удалось получить четко разрешенные полосы валентных колебаний водородно-связанных (3640-3380 cm^{-1}) OH -групп, а также молекул H_2O (3460, 3280 cm^{-1}).

Появление в ИК спектре в области 2000-1500 cm^{-1} полос с частотами 1920, 1830 и 1760 cm^{-1} может рассматриваться как доказательство образования на поверхности алюминия $Al-H$ связей, которые относятся к поверхностным гидридам алюминия. Согласно работе [13], частоты валентных колебаний $Al-H_3$ лежат в области 1850-1770 cm^{-1} .

Образование гидридов и гидроксидов при адсорбции воды на предварительно γ -облученной поверхности алюминия свидетельствует о частичной диссоциации H_2O по схеме:



Это утверждает гидридный механизм взаимодействия металлов с водой [13], согласно которому в первой стадии реакции после ориентации молекул воды на поверхности металла и взаимной поляризации молекулярных и атомных слоев на границе раздела металл-вода происходит образование новых химических связей металл-водород и металл-кислород, и на поверхности металла возникают два новых химических соединений- гидрид и гидроксид.

С увеличением дозы γ -облучения адсорбция H_2O на поверхности Al сопровождается также образованием полос поглощения в области 1200-650 cm^{-1} с максимумами 1070 и 945 cm^{-1} , которые следует отнести к валентному колебанию $M-OH$, где в роли M выступает несколько атомов алюминия.

С целью изучения влияния γ -радиации на адсорбционную способность образца по отношению к H_2O изучали ИК спектры отражения исходных и, предварительно γ -облученных Al после адсорбции H_2O при комнатной температуре в условиях наступления равновесия в адсорбционных процессах. Зависимость изменений относительных плотностей D/D_0 полос H -связанных OH -групп ($\nu_{max}=3500cm^{-1}$), адсорбированных молекул H_2O ($\nu_{max}=3460cm^{-1}$) и $Al-H$ групп ($\nu_{max}=1920cm^{-1}$) от поглощенной дозы при предварительном γ -облучении приведена на Рис.2 (кривые 1-3). Как видно, кинетические особенности состоят из линейной области при $D \leq 15kGr$, обусловленной, в основном, образованием и генерацией поверхностных активных центров и адсорбцией на этих центрах дополнительных молекул H_2O и стационарной области насыщения при $D > 15kGr$ для H_2O . По видимому, под действием γ -излучения на поверхности образуются активные состояния (Al^+ , Al^{3+} и т.д.) для адсорбции воды. С увеличением дозы γ -облучения плотность этих поверхностных состояний растет, увеличивается и вероятность взаимодействия их с адсорбированными молекулами H_2O , что обуславливает ее диссоциацию.

Для изучения закономерностей радиационно-гетерогенных процессов превращения H_2O в контакте с Al и изменений при этом поверхностных состояний, получены ИК спектры гетерогенной системы Al - адс. H_2O после γ -облучения (Рис.1, кривая б). Результаты ИК спектроскопического исследования этой системы позволяют сделать заключение о том, что под действием γ -излучения в нем происходит радиационно-гетерогенное разложение H_2O . С увеличением поглощенной дозы в гетеросистеме Al -адс. H_2O интенсивности полос, характеризующих поверхностные гидроксильные OH и гидридные $Al-H$ группы, а также молекул H_2O уменьшаются. При этом интенсивности полос изолированных

ОН-групп с максимумами $\nu_{\max}=3780, 3720\text{см}^{-1}$ сначала увеличиваются, затем эти полосы распадаются (рис.1, кривая в), одновременно появляется полоса поглощения при $\nu_{\max}=1010\text{см}^{-1}$ валентного колебания Al-O связи оксидной пленки на поверхности Al.

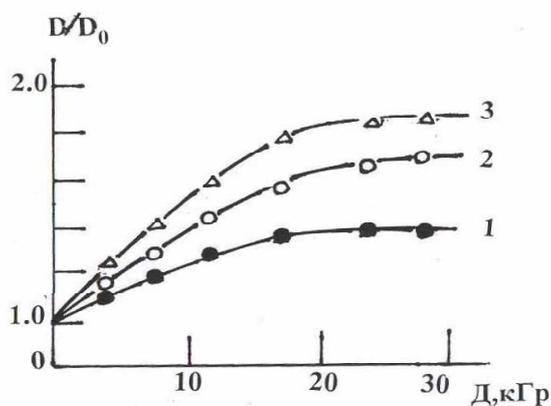


Рис.2.

Зависимость относительных оптических плотностей полос поверхностных гидридных Al-H (1) и гидроксильных OH (2) групп и адсорбированных молекул H_2O (3) от поглощенной дозы в предварительно γ -облученных Al после адсорбции H_2O .

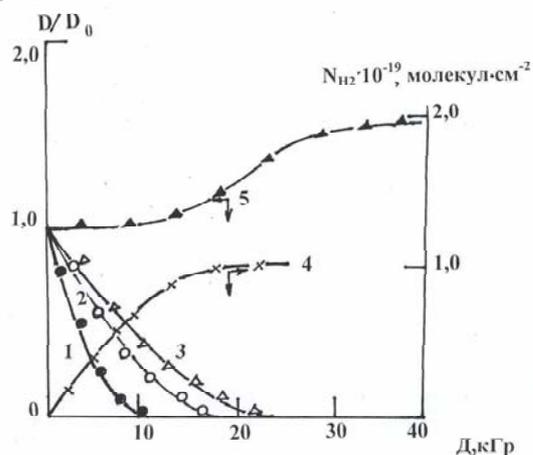


Рис. 3.

Зависимость относительных оптических плотностей полос поверхностных гидридных Al-H (1) и гидроксильных OH (2) групп и адсорбированных молекул H_2O (3) от поглощенной дозы в гетерогенной облученной системе Al-адс. H_2O ; $\nu_{\max}=1920(1), 3500(2)$ и $3460 \text{см}^{-1}(3)$. 4 и 5 – кинетические кривые накопления молекулярного H_2 и образования оксидной пленки на поверхности Al при $T=300\text{K}$, $P=10\text{Па}$, $D=6,67\text{Гр/с}$, соответственно.

Кинетические закономерности изменения распада OH, Al-H-групп и молекул H_2O (кривая 1-3) и кривые накопления продукта радиолитического молекулярного водорода, и образования оксидной пленки (кривые 4,5) приведены на Рис.3. Как показывают эти кинетические закономерности радиационное разложение H_2O в гетеросистеме Al-адс. H_2O сопровождается полным разложением промежуточных продуктов: гидроксидов, гидридов, образованием конечного продукта разложения - газообразного молекулярного H_2 и формированием оксидной пленки на поверхности Al. Образование молекулярного H_2 , наряду с хроматографическим анализом, подтверждается также ИК методом, т.к. в спектре обнаруживается полоса поглощения при $\nu=3975\text{см}^{-1}$, которая относится к адсорбированному в молекулярной форме H_2 на поверхности оксида алюминия при комнатной температуре [14].

При гетерогенном радиолитическом разложении воды в контакте с алюминием воздействию γ -квантов подвергаются как вода, так и алюминий. Под действием γ -излучения на поверхности алюминия могут образовываться активные состояния. Их взаимодействие с водой и продуктами ее радиолитического разложения приводит к увеличению скорости разложения воды и образования H_2 . Механизмы процессов можно представить по схеме



где $(H_2O)_s$ – адсорбированное состояние молекул H_2O .

Промежуточные активные продукты гетерогенного радиолиза воды могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями $\equiv Al$



Рекомбинация локализованных Н-атомов приводит к образованию молекулярного водорода



Расчет выхода молекулярного H_2 $G(H_2)$ в гетеросистеме $Al - адс. H_2O$ с учетом общей поглощенной дозы изучения γ -квантов в условиях нашего эксперимента равен $G(H_2)=2,25$ молекул/100эВ. Следует отметить, что выход водорода для гомогенной фазы составляет $G(H_2)=0,40$ молекул/100эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения метода ОАС при изучении радиационно-гетерогенных процессов в системе $Al-адс. H_2O$. Установлено, что радиационно-стимулированная адсорбция при комнатной температуре происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Выявлено, что радиационное разложение воды в гетеросистеме $Al-адс. H_2O$ сопровождается на начальной стадии образованием поверхностных гидроксидов и гидридов, в конечной стадии - газообразного молекулярного H_2 , а также формированием оксидной пленки на поверхности Al .

1. С.Т.Конобеевский, *Введение в радиационное материаловедение*. М.: Атомиздат, (1967) 401.
2. Ю.Ф.Жуковский, Е.П.Смирнов, А.К.Локенбах, *ЖФХ*, **64** №7 (1990) 18.
3. В.В.Герасимов, *Коррозия реакторных материалов*. М.:Атомиздат, (1980) 185.
4. А.М. Кузнецов, *Соросовский образ. журнал «Химия»*, **6** №5 (2000) 45.
5. С.А.Кабакчи, М.А.Будаев, О.М.Ковалевич, *ХВЭ*, **22** (1988) 295.
6. А.А.Гарибов, Н.Н.Гаджиева, Г.З.Велибекова и др., *ХВЭ*, **26** (1992) 235.
7. P.Hollins, J.Pritchard, *Reflection absorption infrared spectroscopy; application to carbon monoxide on copper. In vibration spectroscopy of adsorbates, Ed. R.F.Willis. Berlin – Heidelberg – New York; Springer – Verlag*, (1980) 125.
8. Г.Н.Жижин, В.С.Банников, М.Москалева, А.А.Сигарев, В.А.Яковлев, *Поверхность. Физика, химия, механика*, **10** (1985) 5.
9. Н.Н.Гаджиева, Х.И.Абдуллаева, А.А.Гарибов, А.М.Гасанов, М.М.Алиев, *ХВЭ*, **30** (1996) 176.
10. Н.Н.Гаджиева, А.А.Гарибов, *ЖПС*, **65**№1 (1998) 34.
11. Н.Miyata, Y.Fujii, Y.Kabakawa, *Appl. Spectroscopy*, **40** (1986) 1177.
12. В.В.Платонов, Н.Е.Третьяков, В.Н.Филимонов, *Успехи фотоники, ЛГУ*, **2** (1971), 92
13. У.А.Корсакс, В.Н.Филимонов, А.К.Локенбах, Л.К.Лепинь, *Изв.АН Латв. ССР. Сер.хим.*, **2** (1978) 245.
14. В.Ю.Боровков, И.С.Музыка, *ДАН СССР*, **286** №1 (1982).109.

**UDULMA-ƏKSOLUNMA SPEKTROSKOPİYA METODU İLƏ ALÜMİNİUM
SƏTHİNDƏ SUYUN RADİASIYA-STİMULAŞDIRILMIŞ ADSORBSİYASININ
VƏ RADİOLİZİNİN TƏDQIQI**

N.N.HACIYEVA, A.N.RİMİXANOVA, A.A.QƏRİBOV

Suyun alüminium səthində radiasiya-stimulaşdırılmış adsorbsiyası və radiasiya-heterogen çevrilməsi prosesləri infraqırmızı udulma-əksolunma spektroskopiyaya metodu ilə tətqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda γ -kvantların təsiri altında alüminium səthində suyun adsorbsiyası molekulyar və dissosiativ mexanizmlərlə baş verir. Qöstərilmişdir ki, Al-ads.H₂O heterosistemində suyun radiolizi səthi hidrosidlərin, hidridlərin və molekulyar hidrogenin yaranması, eyni zamanda oksid təbəqəsinin formalaşması ilə müşayiət olunur. Al-ads.H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanmasının mümkün sxemləri verilmişdir.

**IRRAS STUDY OF RADIATION-STIMULATED ADSORPTION AND
RADIOLYSIS OF WATER ON THE SURFACE OF ALUMINUM**

N.N.GADZHIEVA, A.N.RIMIKHANOVA, A.A. GARIBOV

Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) was applied to study the radiation-stimulated adsorption and radiation-heterogeneous conversion of water on the surface of aluminum. It was established that the adsorption centers of H₂O on the surface of aluminum under action of γ -quanta arise on the bases of molecular and dissociative mechanism at the room temperature. It was shown that the radiolysis of water in heterosystem Al-ads.H₂O leads to the formation of surface hydroxides, hydrides and molecular hydrogen, as well as a formation oxide layers on the surface Al. A possible scheme of radiation-heterogeneous conversion H₂O was proposed in the system of Al-ads.H₂O.

Редактор: М.Алиев