

УДК 547.535.36

## ЭФФЕКТЫ ГАММА – АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ $ZrO_2$ - КАТАЛИЗАТОРОВ

И.Д. Федорец<sup>1</sup>, Н.П. Хлапова<sup>1</sup>, Н.П. Дикий<sup>2</sup>, Е.П. Медведева<sup>2</sup>, Д.В. Медведев<sup>2</sup>,  
В.Л. Уваров<sup>2</sup>, Д.С. Бакай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл.Свободы,4, 61022, г. Харьков, Украина

<sup>2</sup>Институт физики высоких энергий и ядерной физики ННЦ ХФТИ  
Ул. Академическая,1, 61108, г. Харьков, Украина

e-mail: [fedorets@univer.kharkov.ua](mailto:fedorets@univer.kharkov.ua)

Received 9 October, accepted 9 November 2012

На примере конверсии метанола исследовано влияние эффектов  $\gamma$ -активации нанофазных  $ZrO_2$ -катализаторов на их функциональные характеристики в процессах гетерогенного катализа. Влияние  $\gamma$ -активации  $ZrO_2$  на направление и выход реакции проверялось на серии опытов при комнатной температуре с номинально чистым  $ZrO_2$  и с  $ZrO_2$  с добавлением нано- $Fe_2O_3$  (~3%) в их исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии. Активация образцов осуществлялась тормозным  $\gamma$ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ при энергии электронов 22 МэВ и токе 500 мкА. Особенности структурных превращений в  $\gamma$ -активированном  $ZrO_2$  контролировались методом рентгеновской дифрактометрии. Показано, что в структуре  $ZrO_2$  не произошло существенных изменений и  $\gamma$ -активированные частицы оксида сохраняют монофазность и кристалличность исходного состояния. Каталитическая активность  $ZrO_2$  и  $ZrO_2/Fe_2O_3$  до и после их  $\gamma$ -активации оценивалась по оптической плотности продуктов конверсионной реакции метанола на спектрофотометре СФ-46. Обнаруженное резкое повышение активности  $ZrO_2$ -катализаторов после их  $\gamma$ -активации приписано синергизму факторов ионизирующего излучения – больших ионизационных потерь Оже-электронов у поверхности наночастиц  $ZrO_2$  от  $^{89}Zr$  - и воздействию высокорекреационных образований гетерогенного катализа.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** нанопорошок  $ZrO_2$ , ускоритель электронов,  $\gamma$ -активация, рентгеновская дифрактометрия, конверсия метанола, активность  $ZrO_2$ -катализаторов

## EFFECTS OF GAMMA-ACTIVATION AND FUNCTIONALITY CHARACTERISTICS OF SUPERDISPERSED $ZrO_2$ -CATALYSTES IN METHANOL CONVERSION

I.D. Fedorets<sup>1</sup>, N.P. Khlapova<sup>1</sup>, N.P. Dikiy<sup>2</sup>, E.P. Medvedeva<sup>2</sup>, D.V. Medvedev<sup>2</sup>, V.L. Uvarov<sup>2</sup>, D.S. Bakay<sup>2</sup>

<sup>1</sup>N.V.Karasin Kharkiv National University  
Svobody sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup>National Scientific Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology"  
Akademicheskaya st. 1, 61108, Kharkiv, Ukraine

On the example of a model system the methanol conversion influence of effects of  $\gamma$ -activation of nano  $ZrO_2$ -catalystes is investigated on their functional characteristics in the processes of heterogeneous catalysis. Influence of  $\gamma$ -activation nanopowder  $ZrO_2$  on direction and reaction yield was controled up on the series of experiments at room temperature with nominally clean  $ZrO_2$  and with  $ZrO_2$  with addition of nano- $Fe_2O_3$  (~3%) in their initial and the  $\gamma$ -activated state. Activating of samples was carried out by bremsstrahlung on high-current electronic accelerator in NSC KIPT at energy of electrons 22 MeV and a current 500  $\mu$ A. The features of structural transformations in  $\gamma$ -activated  $ZrO_2$  were researched the method of X-ray diffractometry. It was shown that in the structure of  $ZrO_2$  no essential changes and  $\gamma$ -activated particles of oxide keep monophas state and crystallinity of the initial state. Catalytic activity of  $ZrO_2$  and  $ZrO_2/Fe_2O_3$  before and after their  $\gamma$ -activated was estimated on the absorbency of products of conversion reaction of methanol on the spectrophotometer of SF-46. The found out the sharp increase of activity of  $ZrO_2$ -catalystes after their  $\gamma$ -activated is ascribed to *synergy* of factors of ionizing radiation - big ionization losses of Auger electrons near a surface  $ZrO_2$  nanoparticles from  $^{89}Zr$  - and influences of high-reactionary formations of heterogeneous catalysis.

**KEY WORDS:** nanopowder  $ZrO_2$ , electron accelerator, gamma-activation, X-ray diffractometry, methanol conversion, activity of  $ZrO_2$ -catalystes

## ЕФЕКТИ ГАММА - АКТИВАЦІЇ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $ZrO_2$ - КАТАЛІЗАТОРІВ В КАТАЛІТИЧНІЙ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ

І.Д. Федорець<sup>1</sup>, Н.П. Хлапова<sup>1</sup>, М.П. Дикий<sup>2</sup>, О.П. Медведева<sup>2</sup>, Д.В. Медведев<sup>2</sup>,  
В.Л. Уваров<sup>2</sup>, Д.С. Бакай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
пл. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна

<sup>2</sup>Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»  
вул. Академічна,1, 61108, Харків, Україна

На прикладі конверсії метанола досліджений вплив ефектів  $\gamma$ -активації нанофазних  $ZrO_2$ -катализаторів на їх функціональні характеристики в процесах гетерогенного каталізу. Вплив  $\gamma$ -активації  $ZrO_2$  на напрям і вихід реакції перевірявся на серії дослідів при кімнатній температурі з номінально чистим  $ZrO_2$  і з  $ZrO_2$  з додаванням нано- $Fe_2O_3$  (~3%) в їх початковому і  $\gamma$ -активованому стані. Активация зразків здійснювалася гальмівним  $\gamma$ -випромінюванням на потужнострумівому електронному прискорювачі ННЦ ХФТИ при енергії електронів 22 МеВ і струмі 500 мкА.. Особливості структурних перетворень в  $\gamma$ -активованому  $ZrO_2$  контролювалося методом рентгенівської дифрактометрії. Показано, що в структурі  $ZrO_2$  не сталос

істотних змін і  $\gamma$ -активовані частки оксиду зберігають монофазність і кристалічність вихідного стану. Каталітична активність  $ZrO_2$  і  $ZrO_2/Fe_2O_3$  до і після їх  $\gamma$ -активації оцінювалася по оптичній щільності продуктів конверсійної реакції метанолу на спектрофотометрі СФ-46. Виявлене різке підвищення активності  $ZrO_2$ -каталізаторів після їх  $\gamma$ -активації приписане синергізму чинників іонізуючого випромінювання – великих іонізаційних втрат Оже-електронів в поверхні наночастинок  $ZrO_2$  від  $^{89}Zr$  і дії високореакційних утворень гетерогенного каталізу.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** наночастинок оксиду цинку, прискорювач електронів,  $\gamma$ -активація, рентгенівська дифрактометрія, конверсія метанолу, активність  $ZrO_2$ -каталізаторів

Диоксид циркония благодаря отличным характеристикам - большой твердости, тугоплавкости, низкой теплопроводности, отличной износостойкости и высокому коэффициенту преломления - относится к числу широко исследуемых и чрезвычайно востребованных материалов. Композиции на основе  $ZrO_2$  широко применяются в качестве конструкционной и функциональной керамики (твердые электролиты и сенсоры), носителей катализаторов, пьезо- и диэлектрической керамики и т.п. [1-5]. Уникальное сочетание механических и электрических характеристик этого широкозонного оксида ( $E_g = 6$  эВ) обеспечивают его использование, практически, во всех технологических звеньях оптоэлектронной аппаратуры нового поколения. В принципе,  $ZrO_2$  рассматривают как потенциальную замену  $SiO_2$  в МОП – устройствах и полевых транзисторах [6], схемах пропускания [7] и запоминающих устройствах [8]. Высокая радиационная стойкость в сочетании с высоким показателем преломления позволяет использовать ультрадисперсные порошки  $ZrO_2$  в качестве эффективного пигмента для отражающих покрытий космических аппаратов [9]. Отличная биосовместимость и гипоаллергенность  $ZrO_2$  находят с каждым годом всё большее и большее применение в ортопедии и стоматологии [10]. К числу успешных применений  $ZrO_2$  относится его использование в качестве катализаторов или носителей катализаторов [11-13]. К примеру, значительные достижения в гетерогенном катализе за последние пять лет связаны как раз с применением низкотемпературных катализаторов нового типа на основе наноструктурированного  $ZrO_2$  [14].

Проявляемые  $ZrO_2$  ценные качества, сделали его не только одним из самых востребованных, но и широко изучаемым оксидным соединением. Полиморфизму, амфотерной природе  $ZrO_2$  и исследованию его структурных, электронных и оптических характеристик в термодинамически устойчивой моноклинной (m) и в метастабильных - тетрагональной (t) и кубической (c) фазах, посвящено огромное число работ [15-16]. При этом особое внимание уделяется процессам фазовой трансформации  $ZrO_2$   $m \rightarrow t \rightarrow c$  и стабилизации его высокотемпературных фаз (t- и c-фаз), обладающих наиболее высокими эксплуатационными свойствами. Используя новейшие технологии, с потенциальными элементами управления формой и свойствами синтезируемого наноматериала, исследуются возможности получения разнообразных наночастинок  $ZrO_2$  с заданной функциональностью [17]. Наконец, с привлечением современных квантово-механических методов исследуются возможности создания новых наноматериалов на основе  $ZrO_2$  и детально изучаются свойства и стабильность моделируемых наноструктур [18].

Что касается использования  $ZrO_2$  в качестве катализаторов, то это направление, как и использование других оксидов переходных металлов ( $ZnO$ ,  $TiO_2$  и др.), является достаточно хорошо освоенным. Традиционно  $ZrO_2$  применяется в таких реакциях, как гидрирование, дегидрогенизация, деградация и минерализация экологически загрязняющих веществ [19-21]. Особый интерес вызывает возможность использования  $ZrO_2$  в решении одной из важнейших экологических проблем - в элиминировании выбросов метана, определяющего фактора в усилении парникового эффекта. На практике для исключения эмиссии метана (из газовых двигателей, электростанций, в нефтехимической промышленности), как известно, необходимо осуществить процесс его полного окисления, например, путем его конверсионного превращения в этилен (окислительная конденсация метана) или путем прямого каталитического окисления в кислородсодержащие продукты (спирты, формальдегид и др.) [21]. В качестве катализаторов подобных реакций наиболее доступными и экономически выгодными, в отличие от катализаторов из благородных металлов [22], считаются недорогие оксиды металлов или их композиции [23]. К примеру, хорошо известно о высокой активности в окислении метана Mn-, Co-, и Fe-стабилизированных катализаторов  $ZrO_2$  [24], содержащих оксиды La, Mn и перовскиты  $LaMnO_3$  [25], а также смешанных (бинарных) катализаторов различного состава, таких как  $ZrO_2/SiO_2$  и др. [26]. Не менее важным, с точки зрения экологии, является использование  $ZrO_2$  в реакциях гетерогенной трансэтерификации растительного сырья - при получении биодизельного топлива [14]. Вообще биотопливо, благодаря положительному влиянию на окружающую среду – сжигание биотоплива, в отличие от природных энергоносителей, не приводит к выбросу парниковых газов ( $CO_2$ ) и твердых частиц, а также, вследствие экологической безопасности самого процесса трансэтерификации, привлекает к себе в последние годы огромное внимание и является предметом многочисленных исследований. В значительной мере это относится и к проблеме выбора подходящих для этого процесса оксидных катализаторов. Так, многие из твердотельных оксидов, включая оксиды щелочно-земельных металлов, оксиды переходных металлов и смешанные оксиды, с тем, чтобы оценить их потенциальные возможности в этом виде катализа, многократно тестировались при различных режимах реакции и при различных составах ее реагентов. По результатам проводимых экспериментов опубликовано множество работ и уже составлено общее представление о каталитическом поведении, часто используемых в гетерогенной трансэтерификации, оксидов металлов [14]. Согласно этим

данным, во многих случаях использование  $ZrO_2$ , благодаря его высокой кислотности, оказывалось более предпочтительным, чем использование оксидов других переходных металлов. К тому же было установлено, что кислотность и, следовательно, каталитическая активность  $ZrO_2$ , может быть существенно повышена, например, за счет адсорбированных анионов, подобных сульфатам или вольфраматам [14]. Более того, в последнее время во многих сообщениях речь идет о еще более значительном повышении активности  $ZrO_2$  в этой реакции, которого можно добиться, используя, вместо обычных коммерческих порошков  $ZrO_2$ , его нанокристаллические формы [14].

Вообще, исследования последних лет в области гетерогенного катализа с участием оксидов переходных металлов направлены, в основном, на то, как достичь максимальной активности уже существующих катализаторов. Большое внимание уделяется этапу приготовления оксидов - изучаются возможные эффекты морфологии и размеров частиц оксидов, легирующих добавок, смеси оксидов металлов и т.д. [28]. Наряду с этим всесторонне исследуются эффекты предварительной обработки (отжиг, вакуум, радиация и т.д.) и их влияние на структурные и функциональные характеристики оксида [29]. О принципиально новом подходе в решении этой проблемы сообщается в ряде недавних работ [30-33]. По мнению авторов, перспективной альтернативой традиционным методам представляется эффект взаимного усиления различных факторов – *synergia* - новейших развивающихся технологий. К примеру, весьма успешным считается суммарный результат от применяемых совместно таких технологий, как обработка ультразвуком и СВЧ-излучение, с одной стороны, и гетерогенный катализ, с другой стороны. По крайней мере, экспериментальное изучение оптимизации реакции трансэтерификации путем сочетания СВЧ-излучения соевого масла и  $SrO$  – катализатора показало, что такое сочетание приводит и к ускорению процесса и сопровождается высокой конверсией [31]. О значительном снижении времени каталитического процесса и о высоком выходе продуктов реакции сообщается и в других публикациях, где речь идет об использовании *in situ* ультразвуковой обработки [32-33].

Не менее перспективным направлением в решении проблемы модификации каталитических свойств оксидов металлов, является, на наш взгляд, использование возможностей ускорительной техники и современных ядерных технологий. Подходящим вариантом в этом отношении может быть гамма-активация оксида металла тормозным  $\gamma$ -излучением электронного ускорителя. Во-первых, при этом возможен выбор оптимальной энергии активационного  $\gamma$ -излучения, а во-вторых, возможно выполнение с большой точностью - методом  $\gamma$ -активационного анализа - идентификации и количественной оценки радионуклидов. До сих пор, в данном направлении каких-либо исследований, как нам известно, не проводилось. Однако можно ожидать, что разнообразные радиационные дефекты (электроны проводимости, междоузельные атомы и вакансии, катионы, анионы и др.), вызванные тормозным  $\gamma$ -излучением и Оже-электронами, испускаемыми в  $\gamma$ -активированном оксиде при распаде радионуклидов  $^{89}Zr$ , приведут к увеличению концентрации активных центров на поверхности оксида и, как следствие, к повышению его каталитической активности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния  $\gamma$ -активации ультрадисперсных  $ZrO_2$  катализаторов на их функциональные характеристики в процессах конверсионного превращения углеводородных соединений.

Для активации образцов  $ZrO_2$  использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ. Данные о фазовом составе и кристаллической структуре  $ZrO_2$  получены с помощью рентгеновской дифрактометрии. Каталитическая активность  $ZrO_2$  определялась по реакции дегградации метанола. Показано, что образцы  $\gamma$ -активированного  $ZrO_2$  сохраняют после воздействия тормозного  $\gamma$ -излучения высокий уровень кристалличности и монофазность и обнаруживают высокую активность в каталитической реакции превращения метанола.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Подготовка образцов.* В качестве исходного материала для  $ZrO_2$ -катализаторов использовался кристаллический порошок моноклинного диоксида циркония ТУ 95-2782-2001 (Россия) с максимальным размером частиц до 5 мкм. Затем исходный порошок (предварительно охлажденный) измельчался в агатовой ступке до более однородного и тонкодисперсного состояния. Для активации образцов  $ZrO_2$  использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА. Спектр  $\gamma$ -излучения регистрировался Ge(Li)-детектором с энергетическим разрешением 3,25 кэВ по линии 1333 кэВ. Активация образцов проводилась на воздухе, температура образцов в процессе активации не превышала 35°C. Максимальная поглощенная доза при  $\gamma$ -облучении ( $E_\gamma \sim 1,5-2$  МэВ)  $ZrO_2$  составила  $\sim 20$  МГр.

*Рентгеновская дифрактометрия.* Структурно-фазовый состав порошков  $ZrO_2$  контролировался рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометра ДРОН-2 с медным излучением ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) при напряжении 30 кВ и токе 10 мА. Спектры регистрировались в диапазоне от 20 до 80° со скоростью сканирования 1°/мин. В качестве стандарта при съёмке рентгенограмм использовали дифракционное отражение от плоскости (200) монокристалла NaCl. Полученные рентгенограммы анализировали с использованием базы данных ICDD PDF-2. Размеры кристаллитов ( $D$ ) вычислялись по уширению максимумов рентгенограмм, кристалличность - по сумме площадей выбранных пиков. Вызванные  $\gamma$ -активацией изменения в фазовом составе, структуре и размерах кристаллитов  $ZrO_2$ , определялись сравнительным анализом рентгенограмм

исходных и  $\gamma$ -активированных образцов. Рентгенограммы обрабатывались прямым методом по программе Fityk.

**Каталитическая активность.** Для определения каталитической активности  $ZrO_2$  в качестве модельной реакции рассматривалась конверсия метанола. Реакция осуществлялась при комнатной температуре в бюксе из кварцевого стекла емкостью 6 мл. Каталитическая активность  $ZrO_2$  проверялось на серии тестов с номинально чистым  $ZrO_2$  и с  $ZrO_2$  с добавлением нано- $Fe_2O_3$  (~3%) в их исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии и оценивалась по оптической плотности выделившихся продуктов на спектрофотометре СФ-46. Для каждого теста навеска исследуемого образца (100 мг) помещалась в  $CH_3OH$  (3 мл) в бюксе и по истечению определенных промежутков времени (1, 3, 26 и 98 часов) из смеси осуществлялся забор пробы - 0,5 мл. Объем взятой пробы доводили  $CH_3OH$  до 4 мл и помещали в кварцевые кюветы для измерения оптической плотности образовавшихся продуктов реакции в видимой и УФ-областях спектра ( $\lambda=200-600$  нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Гамма-активация.** На рис. 1 представлен  $\gamma$ -спектр диоксида циркония.

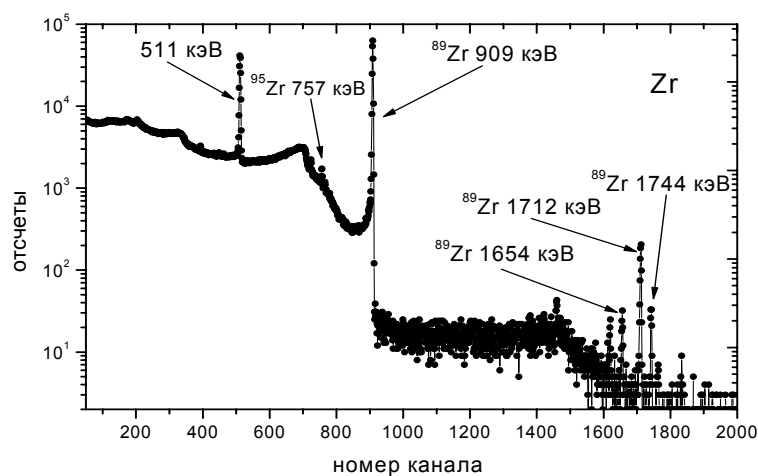


Рис. 1.  $\gamma$ -спектр диоксида циркония.

Как видно из рис. 1, в  $\gamma$ -спектре диоксида циркония наблюдались характерные для Zr  $\gamma$ -линии изотопов  $^{89}Zr$  и  $^{95}Zr$  из реакций  $^{90}Zr(\gamma, n)^{89}Zr$  и  $^{96}Zr(\gamma, n)^{95}Zr$ . Спектр  $\gamma$ -излучения регистрировался Ge(Li)-детектором с разрешением 3,25 кэВ по линии 1333 кэВ. Распаду  $^{89}Zr$  сопутствовали Оже-электроны с энергией 1,91 (78,6%) и 12,7 (19,2%) кэВ, и пробегами ~ 30 и 850 нм, соответственно.

**Рентгеновская дифрактометрия.** На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных и  $\gamma$ -активированных порошков  $ZrO_2$ . На обеих дифрактограммах наблюдаются крутые линии дифракции высокой интенсивности, характерные для диоксида циркония моноклинной сингонии. Линейчатая диаграмма вдоль оси X, взятая из справочных данных (PDF № 37-1484) для моноклинной фазы кристаллического диоксида циркония, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Никаких пиков, относящихся к какой-либо другой фазе  $ZrO_2$  или примеси, в исследуемых спектрах не наблюдалось. При сравнении спектров  $ZrO_2$  до и после  $\gamma$ -активации (рис. 2, кривая a и кривая b) в рентгенограмме  $\gamma$ -активированных образцов не обнаружено ни сдвигов максимумов, ни искажений их формы. Относительная интенсивность и ширина дифракционных пиков для  $\gamma$ -активированных образцов, в общем, были аналогичны их исходному состоянию. Замеченные различия были связаны, в основном, с изменениями интенсивности и интегральной площади главных пиков. Для  $\gamma$ -активированного  $ZrO_2$  несколько возростала интенсивность линий при  $2\theta$  равных 28,2; 31,5; 34,4; 35,4 и 50,2° и, в дополнение к этому, наблюдалось их сужение. Это указывало на то, что условия  $\gamma$ -активации порошков  $ZrO_2$ , с одной стороны, способствовали формированию более совершенной кристаллической структуры оксида, на что указывало усиление пиков, а с другой стороны, судя по сужению основных линий, привели к понижению его дисперсности. Вообще, сужение пиков на рентгенограммах может быть приписано увеличению размеров кристаллитов или уменьшению деформации кристаллической решетки, или действию обоих факторов. Размер кристаллитов (D) в образцах до и после  $\gamma$ -активации, так же как и решетчатая деформация ( $\eta$ ) вычислялись по уширению линий (рентгеновским методом), выполненным по различным отражениям  $m-ZrO_2$ , с использованием программного обеспечения, основанном на так называемом холловском уравнении [34]:

$$\beta \cos \theta = K\lambda / D + 2\eta \sin \theta, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения (1,54178 Å),  $\beta$  — физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан),  $\theta$  — положение дифракционного пика. Уширение дифракционной линии  $\beta$

вычислялось по формуле:

$$\beta = \beta_{\text{образца}} - \beta_{\text{стандарта}}, \quad (2)$$

где  $\beta_{\text{образца}}$  и  $\beta_{\text{стандарта}}$  – полуширина линии образца и стандарта (монокристалла NaCl). Для определения кристалличности образцов  $ZrO_2$  использовалось следующее уравнение:

$$C_{\text{изм.}} = C_{\text{ст.}} \cdot \eta_{\text{ст.}} / \eta_{\text{изм.}}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{изм.}}$  и  $C_{\text{ст.}}$  – кристалличность, а  $\eta_{\text{изм.}}$  и  $\eta_{\text{ст.}}$  – решетчатая деформация измеряемых и стандартных образцов. По результатам расчета увеличение размеров ОКР в порошке диоксида циркония после  $\gamma$ -активации составило около 15%, а снижение решетчатой деформации ( $\eta$ ) – не более 12%. Кристалличность для  $\gamma$ -активированных порошков  $ZrO_2$ , как и предполагалось, достигала почти 100%. Размеры кристаллитов для исходных порошков  $m$ - $ZrO_2$  варьировались от 50 до 140 нм, а после  $\gamma$ -активации – от 75 до 200 нм.

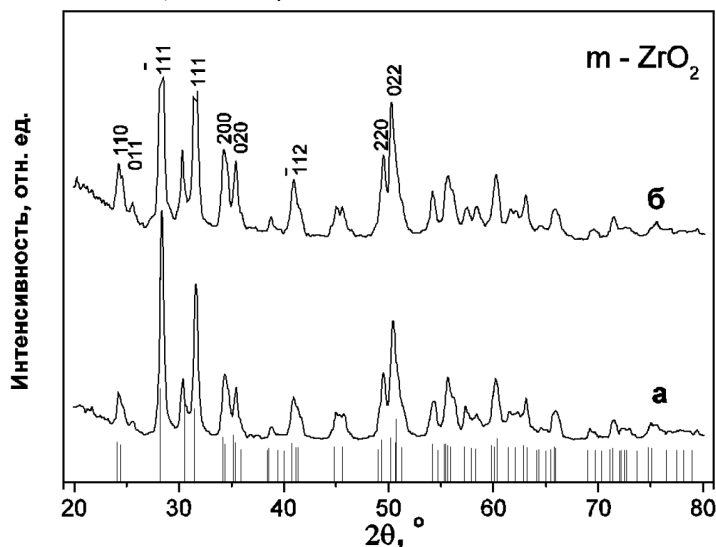


Рис. 2. Рентгенограммы  $ZrO_2$  до и после  $\gamma$ -активации (а – исходный образец, б –  $\gamma$ -активированный образец).

**Каталитическая активность.** Для выяснения влияния факторов  $\gamma$ -активации подготовленных  $ZrO_2$ -катализаторов на характер конверсионного превращения метанола проведено сравнительное исследование на нескольких образцах  $ZrO_2$  – с номинально чистым  $ZrO_2$  и с  $ZrO_2$  с добавлением нано- $Fe_2O_3$  (~3%) в их исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии. Активность  $ZrO_2$ -катализаторов оценивалась по оптической плотности выделившихся продуктов конверсионной реакции метанола. Наблюдения проводились при комнатной температуре.

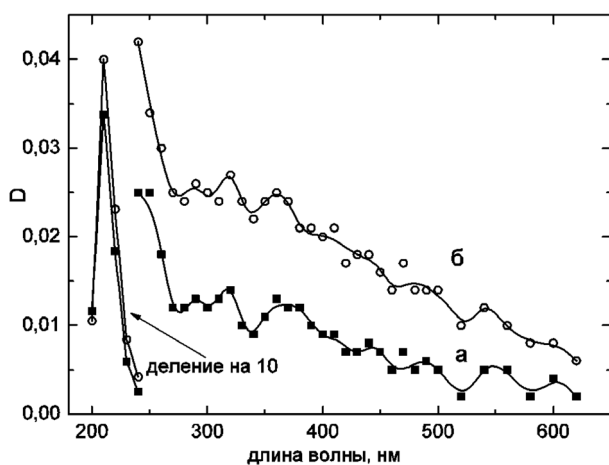


Рис. 3. Спектры поглощения продуктов конверсии метанола после 3 часов реакции на  $ZrO_2/Fe_2O_3$ - катализаторах до и после их  $\gamma$ -активации (а – исходный образец, б –  $\gamma$ -активированный образец)

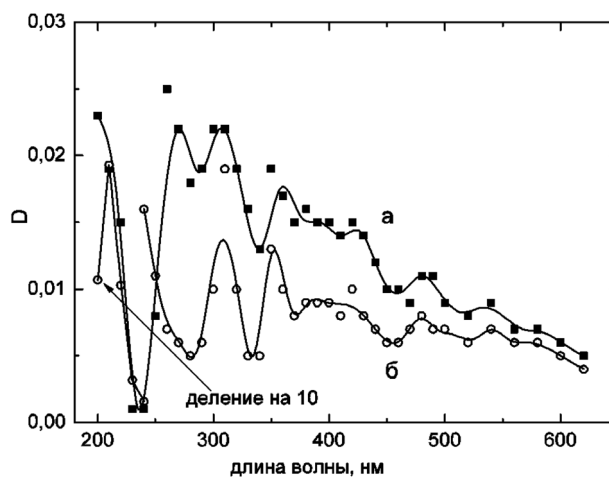


Рис. 4. Спектры поглощения продуктов конверсии метанола после 3 часов реакции на  $ZrO_2$ - катализаторах до и после их  $\gamma$ -активации (а – исходный образец, б –  $\gamma$ -активированный образец)

На рис. 3а,б и 4а,б показаны спектры поглощения продуктов конверсии метанола после 3 часов реакции на  $ZrO_2/Fe_2O_3$  и  $ZrO_2$ -катализаторах до и после их  $\gamma$ -активации, соответственно.

Как видно из рис. 3а,б и 4а,б, приведенные спектры демонстрируют при практически одинаковом профиле резкое различие в интенсивности полос поглощения. Однако во всех случаях форма пиков и их положение в спектральном диапазоне практически совпадают. Так, все спектры характеризуются наличием интенсивной полосы в коротковолновой области спектра с максимумом при 200 нм, приписываемой поглощению диенов [35]. Кроме этого в области 300-450 нм наблюдаются несколько широких полос: полоса с максимумом при 323 нм, обычно приписываемая поглощению димеризованных алкенированных карбениевых ионов [35], полоса около 360-370 нм - поглощению монодиеновых карбокатионов, а также полоса, ассоциируемая с поглощением малых ароматических катионов при 430 нм [35]. Положения пиков и их интенсивность в спектрах поглощения для всех проведенных тестов с участием  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -катализаторов суммированы и показаны таблице.

Таблица.

Интенсивность полос в спектрах поглощения продуктов реакции каталитического окисления метанола при участии  $ZrO_2/Fe_2O_3$  и  $ZrO_2$  до и после  $\gamma$ -активации

Полоса, $\lambda$ , нм	$ZrO_2/Fe_2O_3$ , до/после $\gamma$ -активации			$ZrO_2$ , до/после $\gamma$ -активации		
	1ч	3ч	26ч	1ч	3ч	98ч
210	0,196 / 0,351	0,338 / 0,4	0,552 / 0,611	0,057 / 0,157	0,020 / 0,193	0,021 / 0,236
323	0,005 / 0,022	0,014 / 0,027	0,013 / 0,108	0,25 / 0,15	0,01 / 0,018	0,003 / 0,012
360-370	0,004 / 0,018	0,013 / 0,025			0,04 / 0,01	
430	0,004 / 0,017	0,008 / 0,018			0,001 / 0,002	

Из приведенных в этой таблице данных отчетливо видно преимущество в каталитических свойствах  $\gamma$ -активированных тонкодисперсных порошков оксидов, по сравнению с их исходными образцами. Во всех реакциях и на всех ее стадиях обнаруживалось резкое повышение каталитической активности  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -частиц после их  $\gamma$ -активации. Причем в отдельных случаях, например, после 26 часов анализируемого времени реакции, выход её продуктов в присутствии  $\gamma$ -активированных  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -катализаторов более чем на порядок превышал их выход до проведения  $\gamma$ -активации материалов. Вообще образцы  $ZrO_2$ , смешанные с нанопорошком  $Fe_2O_3$ , как видно из рис. 3а,б и таблицы, обладали более высокой каталитической активностью, чем номинально чистые порошки  $ZrO_2$  (4а,б). Подобное различие в поведении  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -катализаторов можно отнести на счет более высокой удельной площади поверхности частиц  $ZrO_2/Fe_2O_3$ , по сравнению с частицами  $ZrO_2$ , и более высокой энергии активации каталитической реакции на  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -катализаторах, чем на  $ZrO_2$ -катализаторах. В принципе, этот факт указывает на то, что  $Fe_2O_3$  является активным соединением и может использоваться для  $ZrO_2$ -катализаторов в качестве эффективного дисперсионного агента.

Объяснением общего повышения каталитической активности  $\gamma$ -активированных  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -нанопорошков является, по всей видимости, резко возросшая, в результате воздействия тормозного  $\gamma$ -излучения и Оже-электронов от  $^{89}Zr$  и  $^{95}Zr$ , активность поверхности оксидов. Действительно, с одной стороны, можно ожидать, что облучение тормозным  $\gamma$ -излучением в процессе  $\gamma$  активации образцов приведет к появлению в объеме и на поверхности частиц оксида разнообразных радиационных дефектов - вакансий ионов кислорода, междоузельных ионов металла, электронов проводимости и др., способных эффективно влиять на его адсорбционные свойства. К примеру, часть электронов, находящихся в поверхностных анионных вакансиях, может быть захвачена молекулами атмосферного кислорода (из-за облучения на воздухе) и в результате чего будет образован  $O_2^-$  ads. Это повторяющийся во время облучения процесс и, следовательно, концентрация адсорбированного кислорода ( $O_2^-$  ads), выполняющего, как известно [29], важную роль в инициировании окисления углеводородных соединений, в случае  $\gamma$ -облученного  $ZrO_2$  будет более высокая, по сравнению с необлученным. С другой стороны, воздействие Оже-электронов от  $^{89}Zr$  с энергией 1,91 и 12,7 кэВ, обладающих высокой удельной тормозной способностью ( $\sim 25$  кэВ/мкм) и пробегами, сравнимыми с размерами частиц оксидов, приведет, из-за образования у поверхности частиц высоких концентраций дефектов, к еще большему изменению их поверхностной активности. Однако более значимым фактором в данном случае представляется сочетание *in statu nascend* воздействия высвобождающихся при распаде радионуклидов  $^{89}Zr$  в  $\gamma$ -активированных частицах Оже-электронов и гетерогенного катализа. Именно при таком непосредственном воздействии ионизирующего излучения - Оже-электронов, сопутствующих распаду  $^{89}Zr$  в процессе катализа, - на окружающую частицы оксида реакционную среду возможно образование высоких концентраций энергетически активных гидратированных электронов ( $e_{aq}^-$ ), гидроокисных радикалов ( $OH^\bullet$ ), пероксидов ( $H_2O_2$ ) и других высокореактивных групп, необходимых для направленного и ускоренного развития конверсионной реакции. Можно прийти к заключению, что наблюдаемое на опыте радикальное повышение каталитической активности  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -частиц после их  $\gamma$ -активации достигается в результате синергетического эффекта радиационно-индуцированных на поверхности оксида активных центров и образующихся в конверсионной среде высокореакционных соединений.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования мощных пучков электронов для активации нанопорошков  $ZrO_2$  тормозным  $\gamma$ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА.

2. Методом рентгеновской дифрактометрии проведен сравнительный анализ фазового состава и состояния кристаллической структуры исходного и  $\gamma$ -активированного  $ZrO_2$  и показано, что все исследуемые образцы представляют собой поликристаллический монофазный диоксид циркония моноклинной сингонии, с размерами кристаллитов от 50 до 140 нм в исходном и от 75 до 200 нм в  $\gamma$ -активированном состоянии.

3. Каталитическая активность нанопорошков  $ZrO_2$  - номинально чистого  $ZrO_2$  и  $ZrO_2$  с добавлением  $Fe_2O_3$  (~3%) - в их исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии оценивалась по оптической плотности выделившихся в процессе конверсии метанола продуктов реакции.

4. Показано, что концентрация всех идентифицированных продуктов каталитической реакции при использовании  $\gamma$ -активированных нанопорошков  $ZrO_2$  и  $ZrO_2/Fe_2O_3$  в несколько раз превышала выход этих же продуктов в случае неактивированных оксидов. По результатам анализа состава и концентрации продуктов конверсии метанола сделан вывод о взаимосвязи индивидуальных качеств  $ZrO_2$  и  $ZrO_2/Fe_2O_3$  и эффективностью каталитического процесса с их участием.

5. Высказано предположение, что наблюдаемое на опыте резкое повышение каталитической активности  $ZrO_2$ - и  $ZrO_2/Fe_2O_3$ -частиц после их  $\gamma$ -активации достигается в результате синергетического взаимодействия радиационно-индуцированных на поверхности оксида Оже-электронами активных центров и образующихся в процессе конверсии метанола высокорекреационных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gao Q. Fang X., Wu X. et al. Mesoporous zirconia nanobelts: Preparation, characterization and application in catalytical methane combustion // *Microp. Mesop. Mat.* -2011. – Vol. 143. – P.333-340.
- Li Y., He D.H., Cheng Z.X. et al. Effect of calcium salts on isosynthesis over  $ZrO_2$  catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol. 175. – P. 267-275.
- Murase Y., Kato E. Role Water Varop in Crystalline Growth and Tetragonal-Monocline Phase Transformation of  $ZrO_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1983. – Vol. 66. – P.196-200.
- Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Pilipenko N.P., Volkova G.K. Nanomaterials for SOFC electrolytes and anodes on the base of zirconia // *Electrochem. Soc. Proc.* – 2003. – Vol. 7. – P. 153-159.
- Xia C.R., Cao H.Q., Wang H. et al. Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide // *J. Membr. Sci.* –1992. – Vol.162. – P. 181-188.
- Lu Y., Bangsaruntip S., Wang X. et al. DNA Functionalization of Carbon Nanotubes for Ultrathin Atomic Layer Deposition of High Dielectrics for Nanotube Transistors with 60 mV/Decade Switching // *J. Am. Chem. Soc.* –2006. – Vol. 128. –P. 3518-3519.
- Wang S.J. Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics // *Appl. Phys. Lett.* –2001.– Vol. 78. – P.1604-1606.
- Patra A., Friend C., Kapoor R. Upconversion in  $Er^{3+}:ZrO_2$  Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.*–2002.– Vol. 106. – P.1909-1912.
- Mikhaylov M.M., Neshchimenko V.V., Skripka N.G. i dr. Opticheskie svoystva i radiatsionnaya stoykost' poroshkov dioksida tsirkoniya, modifitsirovannykh redkozemel'nymi elementami // *Perspektivnye materialy.* -2010.- № 3. – S. 14-20.
- Wang F. Banerjee D., Liu Y. et al. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy // *Analyst* – 2010. – Vol. 135. – P. 1839-1854.
- Hino M., Arata K. Synthesis of Solid Superacid of Tungsten Oxide Supported Zirconia and Its Catalytic Action of Reactions of Butane and Pentane // *Chem. Commun.* – 1998. – Vol.18. – P.1259-1260.
- Jason L.B., Alexis T.B. Mechanistic Studies of Methanol Oxidation to Formaldehyde on Isolated Vanadate Sites Supported on High Surface Area Zirconia // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 6404-6412.
- Iglesia E., Soled S.L., Kramer G.M. Isomerization of Alkanes on Sulfated Zirconia: Promotion by Pt and by Adamantyl Hydride Transfer Species // *J. Catal.* –1993. – Vol. 144. –P.238-253.
- Refaat A.A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts // *Int. J. Environ. Sci. Tech.*–2011.– Vol. 8. –P. 203-221.
- Kalinovich D.F., Kuznetsova L.I., Denisenko E.T. Dioksid tsirkoniya: svoystva i primeneniye // *Poroshkovaya metallurgiya.* - 1987. - № 11. - S. 98-103.
- Zavodinskiy V.G., Chibisov A.N. O stabil'nosti kubicheskogo dioksida tsirkoniya i stekhiometricheskikh nanochastits dioksida tsirkoniya // *FTT.* –2006. – T.48, vyp. 2. – S. 343-347.
- Cao H.Q., Qiu X.Q., Luo B., Y. et al. Synthesis and Room-Temperature Ultraviolet Photoluminescence Properties of Zirconia Nanowires. // *Adv. Funct. Mater.* –2004. –Vol. 14. – P. 243-246.
- Gracia F., Wolf E.E.. Monte Carlo simulations of the effect of crystallite size on the activity of a supported catalyst // *Chem. Eng. Jour.*– 2001.-Vol. 82.- P. 291-301.
- Hsu C., Heimbuch C., Armes C.T et al. A Highly Active Solid Superacid Catalyst for n-Butane Isomerization: A Sulfated Oxide Containing Iron, Manganese and Zirconium // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* –1992. – Issue 22. – P. 1645 - 1646.
- Tanabe K. Surface and catalytic properties of  $ZrO_2$  // *Mat. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 3. – P. 747-764.
- Sinev M.Yu. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: Kinetic and thermo-chemical aspects // *J. Catal.* – 2003. - Vol. 216 (1-2). - P. 468-476.
- Mouaddib N., Feumi-Jantou C., Garbowski E. et al. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Influence of the oxygen-to-methane ratio // *Appl. Catal. A.* – 1992.– Vol. 87. – P.129-144.
- Marti P.E., Maciejewski M., Baiker A. Methane combustion over  $LaO_8SrO_2MnO^{3+x}$  supported on  $MA_2O_4$  (M = Mg, Ni and

- Co) spinels // *Appl. Catal. B* – 1994. – Vol. 4. – P. 225-235.
24. Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G et al. Low-Temperature Complete Combustion of Methane over Mn-, Co-, and Fe-Stabilized ZrO<sub>2</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – Vol. 35. – P.2393-2395.
  25. Cimino S., Colonna S., Rossi S. et al. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO<sub>3</sub> Perovskite // *J. Catal.* – 2002. – Vol. 205. – P.309-317.
  26. Saad L., Riad M. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 73(6). – P.997-1009.
  27. Iglesia E., Soled S., Kramer G. Isomerization of Alkanes on Sulfated Zirconia: Promotion by Pt and by Adamantyl Hydride Transfer Species // *J. Catal.* – 1993. – Vol. 144. – P. 238-253.
  28. Huang F., Chen D., Zhou J. et al. Modifying the phase and controlling the size of monodisperse ZrO<sub>2</sub> nanocrystals by employing Gd<sup>3+</sup> as a nucleation agent // *Cryst. Eng.Comm.* – 2011. – Vol. 13. – P. 4500-4502.
  29. Sudhakar C., Rao V. and Kuriacose J. Influence of Irradiation on the Catalytic Properties of zinc oxide // *Radiat. Phys. Chem.* . – 1982. – Vol. 19. – P. 101-105.
  30. Zhang S., Zu Y., Fu Y. et al. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst // *Bioresour. Tech.* – 2010. – Vol. 101. – P. 931-936.
  31. Koberg M., Abu-Much R., Gedanken A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst // *Bioresour. Tech.* – 2010. – Vol. 99. – P. 3439-3443.
  32. Hsiao M., Lin C., Chang Y. et al. Ultrasonic mixing and closed microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil // *Fuel.* – 2009. – Vol. 89. – P. 3618-3622.
  33. Kumar D., Kumar G., Poonam C. et al. Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcus* oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub> // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2010. – Vol. 17. – P. 839-844.
  34. Klug H.P., Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials.*– New York, 1974.– 665p.
  35. Forster H. *UV/VIS Spectroscopy* // *Mol. Sieves.* – 2004. – Vol.4. – P. 337-426.