

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
RADIASIYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**GÜNEL TƏLƏT qızı İMANOVA**

**NANOÖLÇÜLÜ  $ZrO_2+H_2O$  SİSTEMİNDƏ GEDƏN RADIASİON -  
HETEROGEN PROSESLƏRİN QANUNAUYĞUNLUQLARI**

**2225.01-Radiasiya materialşünaslığı**

fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKI-2018**

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbərlər:**

Akademik

**Adil Abdulxalq oğlu Qəribov**

Kimya elmləri doktoru, professor

**Teymur Nəmətulla oğlu Ağayev**

**Rəsmi opponentlər:**

Fizika- riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Rəhim Səlim oğlu Mədətov**

Fizika- riyaziyyat elmləri doktoru, professor **Barxal Şaban oğlu Barxalov**

**Aparıcı təşkilat:**

Bakı Dövlət Universitetinin Fizika Problemləri  
Elmi Tədqiqat İnstitutu

Dissertasiyanın müdafiəsi " \_\_ " \_\_\_\_\_ 2018-ci il tarixində saat " \_\_ " -da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində D.01.221 İxtisaslaşdırılmış Şurasının iclasında, Az 1143, Bakı ş. B.Vahabzadə küçəsi, 9 ünvanında keçiriləcəkdir.

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan MEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat " \_\_ " \_\_\_\_\_ 2018-ci ildə göndərilmişdir.

D.01.221 İxtisaslaşdırılmış  
Şurasının Elmi Katibi  
fizika-riyaziyyat elmləri  
doktoru, professor

**Əsgərli Qulam oğlu Abiyev**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

*Mövzunun aktuallığı.* Nano-materiallar və onların əsasında müxtəlif istiqamətdə texnologiyalara maraq son zamanlarda durmadan artmaqdadır. Nano-materialların ölçülərinin daha da kiçildilməsi ilə bərk materiallarda qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları və elektron həyacanlanmaların sərbəst qaçış məsafələri ilə müqayisə olunacaq səviyyələrə çatmaq imkanı əldə edilib. Bu isə onu göstərir ki, istənilən faktorların təsiri ilə nano-hissəcik həcmində yaranan yük və enerji daşıyıcıları vasitəsi ilə onların səthi səviyyələrə və oradan da məqsədə uyğun istifadəsinə nail olmaq olar. Məhz odur ki, nano-materiallar bu kimi xüsusiyyətlərinə görə elm və texnikanın bütün sahələrində, xüsusən də nüvə texnologiyaları, nüvə fizikası və kimyası istiqamətlərində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Nüvə fizikası və kimyası istiqamətlərində radiasiyaya, temperatura və mühit təzyiqinə davamlılığına görə nano-sirkonium və ona bənzər oksid dielektriklər böyük maraq kəsb edir.

Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi keçən əsrin 60-cı illərindən qlobal energetik problemlərin həlli aspektlərində əsas diqqət mərkəzində olub və yüksək tempi inkişaf yolu keçib. Bu gün artıq nüvə enerjisi dünyanın enerji təminatında əsas alternativ enerji mənbələrindən biri kimi qəbul edilib və əsas enerji mənbələrinin tükənməsi və qlobal ekoloji problemlərlə əlaqədar böyük perspektiv və aktuallığı ilə xarakterizə olunur.

Son dövrdə nüvə energetik texnoloji sistemlərdə baş vermiş qəza hadisələri və nüvə reaktor fizikası sahəsində əldə edilmiş nailiyyətlər nüvə enerjisi əsasında istilik və elektrik enerjisinin alınma sistemlərində inqilabi dəyişikliklər aparılmasına zəmin yaradıb. Artıq III və IV tip nüvə energetik reaktorları elmi əsasları işlənilib və stend sınaqlarını keçib. Bu reaktorlar əsasən yüksək temperaturlu, sürətli neytronlu modul və böyük güclü olurlar. Yeni tip reaktorlarında alınan istilik enerjisinin birbaşa elektrik enerjisinə çevrilməsi həm enerji çevirmə proseslərinin faydalı iş əmsalı, həm də iqtisadi nöqteyi nəzərdən əhəmiyyətli deyildir. Odur ki, IV nəsil nüvə energetik reaktorların istilik enerjisini əsasən ilkin olaraq hidrogen enerjisinə çevirib, ondan isə həm enerji istehsalı, həm də digər məqsədli texnologiyalarda istifadəsi ən səmərəli və aktual elmi texniki problem kimi qarşıya qoyulub.

Odur ki, son illərdə atom-hidrogen energetikasına maraq yenidən artmış və bu sahədə dünya miqyasında qlobal elmi-texniki lahiyələr həyata keçirilir. Məhz odur ki, təqdim edilmiş dissertasiya işində nüvə enerjisinin

radiasion və istilik tərkib hissələrinin hidrogenin kimyəvi enerjisinə effektiv çevrilmə üsullarının elmi əsasları və gələcəkdə texnologiyaların yaranması məqsədi güdülüb. Bu məqsədlə İnstitutumuzda əsas qoyulmuş və artıq ənənəvi elmi tədqiqat istiqamətinə çevrilmiş mənbəyin enerjisinin istifadəsi və enerji çevrilməsinin faydalı iş əmsalı nöqtəyi nəzərdən əhəmiyyətli olan nano-oksidlər əsasında radiasion-heterogen proseslər istifadə olunub.

Radiasion-heterogen hidrogen alınma proseslərində xarakterik xüsusiyyətini istilik və ionlaşdırıcı şüa enerjisini bərk materiallarda daha effektiv formaya çevirərək səthi səviyyəyə ötürülməsinə sonda isə onların iştirakı ilə fiziki-kimyəvi mərhələdə əsas enerji daşıyıcısı hidrogenin alınması təşkil edir. Göründüyü kimi radiasion-heterogen proseslərdə əsasən üç mərhələ enerji udulması, çevrilməsi və daşınması kimi fiziki proseslər əsas rol oynayır.

Radiasion-heterogen proseslərin tədqiqi üzrə aparılmış elmi-tədqiqatların ümumiləşdirilməsi əsasında bu etapların xarakterik parametrlərinin müəyyən hissələri aşkar olunub və qiymətləndirilmələr aparılıb. Lakin, əldə edilmiş nəticələr bu proseslərin texnologiyasının işlənilməsi və nüvə reaktorları ilə kompleksləşdirilməsinə imkan vermir.

Odur ki, təqdim olunmuş dissertasiya işində konkret olaraq nüvə texnologiyalarında radiasion və termik davamlılığına görə geniş tətbiq tapmış zirkonium oksidinin nano ölçülü halında iştirakı ilə suyun radiasion-heterogen çevrilməsi əsasında enerji udulması, çevrilməsi, səthi səviyyəyə ötürülməsi və fiziki-kimyəvi mərhələdə suyun parçalanmasında molekulyar hidrogenin alınmasının qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi prosesləri tədqiq olunub.

**Disertasiya işinin məqsədi:** Nano-sirkonium oksidinin iştirakı ilə suyun radiasion-termik və termik parçalanma proseslərinin kinetika və mexanizminin aşkar edilməsidir.

**Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:**

- nano-sirkonium oksidinin ilkin termik işləmə və səthi səviyyəyə adsorbsiya rejimlərinin işlənilməsi;
- nano-sirkonium oksidinin və müxtəlif rejimlərdə radiasion-heterogen işləmələrin səthi konfigurasiyasına təsirinin SEM üsulu ilə işlənilməsi;
- nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində radiasion-termik və termik heterogen proseslərinin xüsusi şüalanma qurğusunda və eyni rejimdə termik tədqiqat qurğularında həyata keçirilməsi;

- nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində suyun radiasion-termik və termik parçalanma məhsulu kimi molekulyar hidrogenin alınması proseslərinin kinetikalarının tədqiqi və kinetik parametrlərin təyini;
- nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində suyun radiasion-heterogen parçalanması proseslərində radiasiya və termik tərkib hissələrin rollarının aşkar edilməsi.

### **Elmi yeniliklər:**

- T=300÷673K temperatur intervalında nano-ZrO<sub>2</sub> səthində su buxarı və maye su ilə təmasında gedən termiki və radiasiya-termiki proseslər nəticəsində molekulyar hidrogenin alınmasının kinetik qanunauyğunluqları aşkar olunub.
- radiasiya-termiki və termiki proseslərə məruz qalmış nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin DTA (“Perlin Elmer” STA 6000), SEM (Zeiss Sigma NP elektron) metodları ilə termik effektlərin və paramaqnit hissəciklərin əmələgəlmə qanunauyğunluqları aşkar olunub.
- radiasiya-termik və termik işlənməyə məruz qalmış nano-ZrO<sub>2</sub> səthində suyun parçalanması nəticəsində əmələgələn oksigen və hidrogen mənşəli səthi hidrosil və hidrid qrupları İQ-spektroskopik metodu ilə aşkar edilib.
- nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində radiasiya-heterogen proseslərə temperaturun təsiri qanunauyğunluqları aşkar olunub və radiasion-heterogen proseslərdə radiasiya və temperatur faktorunun payı təyin edilib.

### **Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:**

- müxtəlif temperatur oblastında nano-ZrO<sub>2</sub> səthində suyun parçalanması nəticəsində radiasiya-termik və termik proseslərinin kinetikasının öyrənilməsi;
- radiasiya-termik və termik oksidləşmiş nano-ZrO<sub>2</sub> səth prosesləri və relyefinin DTA (“Perlin Elmer” STA 6000), SEM (Zeiss Sigma NP elektron) mikroskopları vasitəsi ilə tədqiqi;
- radiasiya-termik və termik işlənmiş nano-ZrO<sub>2</sub> səthində adsorbsiya olunmuş suyun parçalanması nəticəsində əmələgələn oksigen və hidrogen mənşəli qrupların İQ-spektroskopiya metodu ilə tədqiqi;
- radiasiya-termik və termik işlənmiş nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin EPR metodu ilə tədqiqi;
- nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin radiolizi zamanı əmələgələn molekulyar hidrogenin kinetika və mexanizminin tədqiqi və eləcə də hidrogenin energetik çıxımının temperaturdan asılı olaraq

hesablanması.

**İşin elmi və praktiki əhəmiyyəti.** Alınmış nəticələr atom energetikası, radiasion kataliz və radiasiya materialşünaslığı kimi sahələrdə böyük maraq kəsb edir. Alınan nəticələr aşağıdakı hallarda istifadə oluna bilər:

- xüsusi şəraitdə, müxtəlif radiasion texnologiyalar üçün daha davamlı materalların hazırlanması zamanı;
- su ilə soyudulan nüvə reaktorlarının və digər qurğuların hidrogen təhlükəsizliyi sahəsində;
- atom-hidrogen energetikası sahəsində, yeni üsulların işlənməsində;
- radiasiyaya həssas və davamlı materialların alınmasında istifadə üçün tövsiyyə oluna bilər.

**İşin aprobeasiyası.** Dissertasiya işinin ayrı-ayrı materialları və nəticələri bir neçə beynəlxalq və ölkə daxili konfranslarda məruzə olunmuş və müzakirə edilmişdir. İşdə alınmış nəticələr respublika və beynəlxalq konfranslarda aşağıda qeyd olunan məruzələr ilə müxtəlif illərdə müzakirə edilmişdir: Актуальные проблемы химии высоких энергий V Всероссийская конференция, Москва 2012, с.182-183, Международная конференция молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы мирного использования атомной энергии», 6-8 июня 2012г., Алматы, Республика Казахстан, с.20-21, International Conference “Nuclear science and its application”, Samarkand, Uzbekistan, September 25-28, 2012, p.372-373, The V international conference perspectives of peaceful Use of nuclear energy, November 21-23, 2012-Azerbaijan, p.136, 9-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 24-27 сентября 2013г., Алмать Казахстан, с. 190-191, II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2-5 октября 2014, Самара, с.63-64, The seventh eurasian conference nuclear science and its applications, November 21-24, 2014-Azerbaijan, p.69, Актуальные проблемы химии высоких энергий VI Российская конференция, Москва, 20-22 октября, 2015, Akademiyanın 70 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans, Elm Həftəliyi, 2015, “XXI Əsrdə Dünya Elminin Inteqrasiya Prosesləri” Gənclərin Beynəlxalq Elmi Forumu 10-14 oktyabr, 2016-cı il GƏNCƏ/AZƏRBAJCAN, МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «Новые Тенденции Развития Фундаментальной И Прикладной Физики: Проблемы, Достижения И Перспективы» Ташкент, 10-11 ноября, 2016 г., Сборник статей научно-практической конференции с международным участием 11-15 сентября 2017г., Севастополь, ст. 35-

36, 11-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 12-15 сентября 2017г., Алматы Казахстан, с. 253, III International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures, Yaroslavl, Russia, 9-11 october 2017, pp.36, Микро-и нанотехнологии в электронике, Материалы X Международной научно-технической конференции, 28 мая -2 июня Нальчик-2018, ст. 127-129.

**Nəşrlər.** Tədqiqat işinin nəticələri xarici, respublika elmi jurnallarında və konfrans materiallarında çap olunmuş 21 (9 məqalə, 12 tezis) elmi əsərlərdə öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işi 2012-2018-ci illərdə AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**İşin strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, nəticə və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 144 səhifə, 29 şəkil, 8 cədvəldən ibarətdir. İstifadə olunmuş ədəbiyyatların sayı 183-dür.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Girişdə** həll edilən problemin aktuallığı və müasir elmdə onun yeri əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi və qoyulan məsələlər qısaca və dürüst ifadə edilmiş, işin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir. Dissertasiyanın fəsillərinin qısa məzmunu şərh edilmişdir.

**Birinci fəsil** ədəbiyyat xülasəsinə həsr olunmuşdur, burada nanooksid əsaslı birləşmələrdə baş verən fiziki və fiziki-kimyəvi proseslər geniş təhlil edilmişdir. Nüvə energetikasında nanosturuktur materiallardan biri olan nano-ZrO<sub>2</sub>-in tətbiq sahələri geniş şəkildə izah edilmişdir. Nano-Me və Me-oksidlərdə termiki, radiasiya effektləri oksidləşmə prosesləri, bu proseslərə xarici amillərin o cümlədən, temperatur və qamma şüaların təsiri təhlil edilmiş, proseslərinin kinetika və mexanizimləri araşdırılmışdır. nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminə müxtəlif ionlaşdırıcı şüaların təsiri müqayisəli şəkildə analiz edilmiş və bu təsir nəticəsində nano-oksidin səthində baş verən proseslərin mexanizimdəki dəyişikliklər, həmin dəyişikliklərin nüvə energetikasında rolu ətraflı araşdırılaraq nano-ZrO<sub>2</sub>-in reaktor materialı kimi xususyyətləri tam təhlil edilmişdir.

**İkinci fəsildə** dissertasiyanın eksperimental hissəsi verilmişdir. Bu hissədə tədqiqat obyektləri olan su və nano-ZrO<sub>2</sub> nümunələrinin əsas fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri göstərilmişdir. Alınmış nano-ZrO<sub>2</sub> nümunələrinin quruluş xususyyətlərinin öyrənilməsi məqsədi ilə, XRD-rentgen difraksiyası, infraqırmızı (İQ-) spektroskopiya, Fureye-Raman

spektroskopiya, differensial termik analiz (DTA), skanedici elektron mikroskop (SEM) və elektron paramaqnit rezonans (EPR) metodlarından geniş istifadə edilmişdir. Bu sistemlərdə radiasiya defektlərinin təbiətinin fiziki mexanizminin öyrənilməsi məqsədi ilə heterogen proseslərdən istifadə metodikası verilmişdir.

Nümunələrin differensial termik analizi (DTA) Perkin Elmer STA 6000 (Amerika) cihazında aparılmışdır. Ölçmə zamanı nümunələr  $5^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$  sürəti ilə qızdırılmış və sistemin birincinsliyinin saxlanılması üçün arqon qazının sürəti  $20\text{ml}/\text{dəq}$  götürülmüşdür. Alınmış endo- və ekzo- effektlərin enerjilərinin hesablanma metodikası verilmiş və temperaturdan asılı olaraq nümunənin kütləsinin müxtəlif temperatur intervalında dəyişməsinin metodikası verilmişdir.

Nümunələrin struktur əlaqələrini öyrənmək məqsədi ilə İQ-spektroskopiya metodundan istifadə edilmişdir. nano-ZrO<sub>2</sub> nümunələrində İQ-udulma spektrlərinin “Varian 640-İR” (Avstriya) spektrometrində  $4000\text{--}400\text{ sm}^{-1}$  tezlik diapazonunda çəkilmə metodikası verilmişdir.

Nano-ZrO<sub>2</sub>-in nümunələri dalğa uzunluğu  $\lambda=1064\text{ nm}$  olan həyəcanlandırıcı lazerli MultiRAM və Santerra dispersion mikroskopu ( $\lambda=532$  və  $785\text{ nm}$  həyəcanlandırıcı dalğa uzunluqlu) (Bruker) ilə Furrye-Raman spektrometrik metodu tədqiq edilmişdir.

Nanomaterialın ölçülərini, strukturunu ilkin halda müəyyən etmək məqsədi ilə skanedici elektron mikroskop metodundan istifadə edilmişdir. Burada nisbətən kiçik nano miqyaslarda nümunələrin səthini müşahidə etmək üçün SEM cihazında səth şəkili çəkilmişdir.

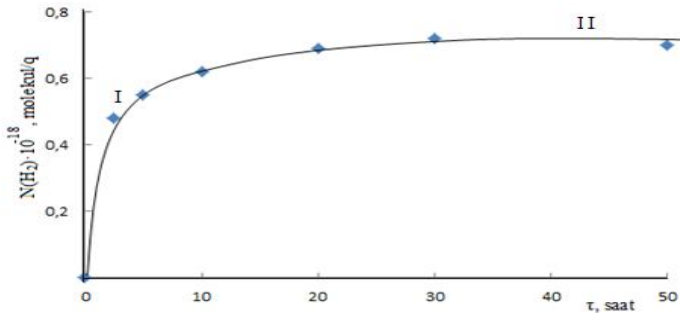
Qamma şüalanmaya məruz qalmış nano-ZrO<sub>2</sub>-in su ilə qarşılıqlı təsirinə spektrlərinin analizi elektron paramaqnit rezonans metodu ilə öyrənilmişdir. Burada geniş diapazonda iki halda g-faktorunun qiyməti məlum olmuşdur. 1-ci Zr<sup>3+</sup> paramaqnit mərkəzi üçün  $g=1,9597$ , 2-ci O<sub>2</sub><sup>2-</sup> super oksid paramaqnit mərkəzi üçün isə  $g=2,0024$ -ə bərabər olmuşdur. Qamma şüalarının təsirinə məruz qalmış ZrO<sub>2</sub> nanoooksidinin doyma həddinə qədər aparılan digər EPR spektrlərinin müqayisəli analizi elektronların qeyri-paramaqnit formada lokallaşmasını göstərir.

Daxili və xarici qamma kvantların təsiri altında nano-ZrO<sub>2</sub> nümunələrində yaranan paramaqnit mərkəzlərin tədqiqi EMX plus Bruker markalı elektron paramaqnit rezonans spektrometrində aparılmışdır. Nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində qamma-şüaların təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələgəlməsi və səthi səviyyələrə miqrasiyası haqqında məlumat əldə etmək üçün bu birləşmənin səthi səviyyələrinə suyun adsorbsiyası və müxtəlif temperaturalarda qamma şüaların təsiri altında

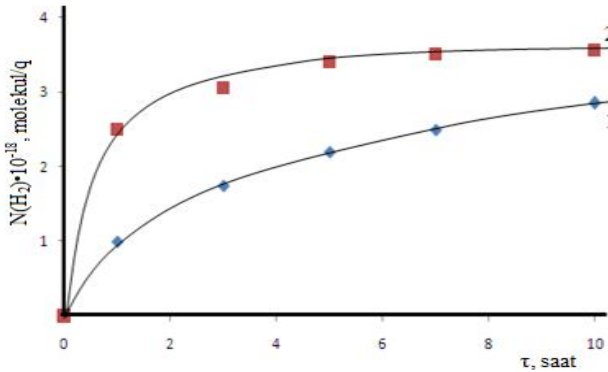


radiation-heterogen prosesləri nəticəsində yaranan qaz məhsullarının xromatoqrafik analizi «ИБЕТ -102» və “Qazoxrom” – 3101 markalı xromatoqraflarında aparılmışdır. Təcrübi xətlər təyin olunub. Tədqiq olunmuş nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin dozimetriyası, elektron sıxlıqları əsasında udulan doza qiymətləri ilə təyin olunmuşdur.

**Üçüncü fəsilə** nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthində suyun parçalanması prosesinə təsirinin aşkar edilməsi məqsədi ilə, eləcə də nanohissəciklərin ölçüsündən asılı olaraq suyun radiolitik parçalanması zamanı nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində T=300÷673K olduqda molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi və mexanizmi öyrənilmişdir (Şəkil 1-2).



Şəkil 1. nano-ZrO<sub>2</sub> səthində adsorbsiya olunmuş suyun radiolizi prosesini nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi  
 T=300K, ρ=5 mq/sm<sup>3</sup>, d<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>=20÷30nm, D=0,30 Qr/s, m<sub>ZrO<sub>2</sub></sub>=3·10<sup>-2</sup>q



Şəkil 2. nano-ZrO<sub>2</sub> səthində suyun parçalanması nəticəsində termiki (1) və radiasiya-termiki (2) proseslərdə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi T=673 K, ρ<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=5mq/sm<sup>3</sup>, D=0,26 Qr/s

Müəyyən edilib ki, nano-ZrO<sub>2</sub>-nin suda asılqan vəziyyətdə olduğu nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminə molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürəti (molekul/q<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) və 100 eV-da udulmuş qamma-şüaların enerjisinə düşən hidrogenin (molekul/100eV) çıxımı adsorbsiya olunmuş vəziyyətlə ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminə nisbətən 6,0÷6,5 dəfə yüksəkdir.

Bu isə onu göstərir ki, nano-ZrO<sub>2</sub> su ilə əhatə olunduqda nano-ZrO<sub>2</sub>-də qamma-kvantların təsiri altında yaranan enerji daşıyıcılarının (elektron, deşik, həyacanlanmış hallar-eksitonlar) həm səthi səviyyələrdə, həm də təmas mühitində su molekullarının radiolitik parçalanma proseslərini aparırlar. Suyun nano-ZrO<sub>2</sub> iştirakı ilə radiolitik parçalanmasının həyata keçirilməsi üçün effektiv üsul kimi su+asılqan nano-ZrO<sub>2</sub> sistemi təklif oluna bilər.

nano-ZrO<sub>2</sub>-nin iştirakı ilə suyun hər iki halda radiolizində müşahidə olunmuş G(H<sub>2</sub>)=0,45 molekul/100eV-da çox olması göstərir ki, nano-ZrO<sub>2</sub> tərəfindən qamma-kvantların enerjiləri enerji daşıyıcıları vasitəsi ilə su molekullarına verilir və əlavə parçalanma prosesləri baş verir. Enerji daşıyıcılarının çıxımının nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcik ölçüsündən asılılığı üçün  $G_i = G_0(1 - \lambda/R)^3$  ifadəsi alınmışdır. Bu ifadə təcrübə alınmış nəticələri yaxşı izah edir. Belə ki, nano-ZrO<sub>2</sub>-nin hissəcik ölçüləri enerji daşıyıcılarının sərbəst qaçış məsafəsi tərtibində  $\lambda \sim R$  olduqda molekulyar hidrogenin hissəcik ölçülərindən asılılığı müşahidə olunur.

Enerji daşıyıcılarının səthə diffuziya və səthi termik prosesləri stimullaşdırmaq üçün nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> sisteminə temperaturun T=300÷673K oblastında təsiri tədqiq olunub.

Alınmış nəticələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin qamma-şüaların və temperaturun birləşmə təsiri altında molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının (G(H<sub>2</sub>)=2,14÷25,7 molekul/100eV) temperaturdan asılılığı (T=300÷673K) şəkil 3.-də verilmişdir.

Alınmış nəticələr heterogen radiolizinin fiziki mərhələsinin xarakteristikası üzrə nəticələr əsasında izah olunur. Belə ki, ZrO<sub>2</sub>-in qadağan olunmuş zonasının eni E<sub>g</sub>=5,4 eV-dur. Bir elektron cütünün əmələgəlməsi üçün E<sub>h</sub>=2E<sub>g</sub>, G<sub>q.t.y.d.</sub>=10<sup>2</sup>/E<sub>h</sub>=10÷12 hissəcik/100eV götürülür.

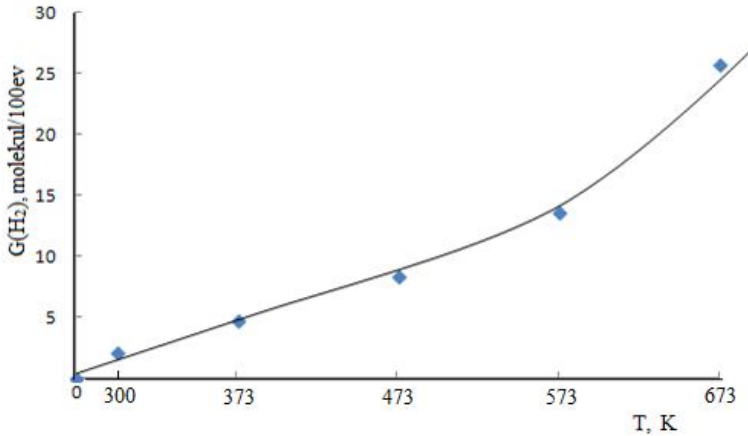
Görünür ki, nano-katalizatorlarda əmələgələn bütün enerji daşıyıcıları R<sub>0</sub> ≤ λ olduğundan səthi səviyyəyə çıxıb çıxmadığı və səth ilə təmasda olan su molekullarının elektrofiziki model üzrə parçalanmasında iştirak edir.

Suyun nano-ZrO<sub>2</sub>-in səthində parçalanması nəticəsində alınan proseslərin sürətləri və molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımları aşağıdakı cədvəl 1.-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Müxtəlif temperaturalarda nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sisteminin səthində radiasiya-termiki, termiki və radiasiya prosesləri nəticəsində molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətləri

T, K	W <sub>i</sub> (H <sub>2</sub> ) · 10 <sup>-14</sup> , molekul / q · san			G(H <sub>2</sub> ), molekul/100eV
	W <sub>RT</sub>	W <sub>T</sub>	W <sub>R</sub>	
300	-	-	0,44	2,14
373	0,91	0,13	0,78	4,8
423	1,67	0,44	1,23	6,2
473	2,08	0,55	1,52	8,35
573	3,33	1,11	2,22	13,6
673	6,94	2,78	4,16	25,7

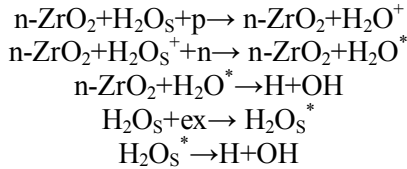


Şəkil 3. nano-ZrO<sub>2</sub>-in səthində suyun parçalanması nəticəsində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının temperaturdan asılılığı

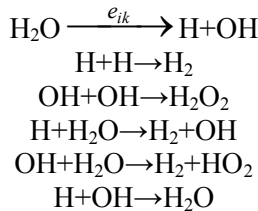
Su molekulları oksidin səthində adsorbsiya olunmuş halda səthi akseptor mərkəzlərin səthində yerləşir. Prosesi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



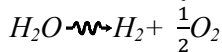
Qamma-kvantların təsiri altında enerji daşıyıcıları olan qeyri-tarazlı yük daşıyıcılar və eksitonların  $n\text{-ZrO}_2$  hissəciklərində əmələ gəlməsi bunları səthi səviyyəyə və təmas mühitinə çıxımı üçün  $\lambda \geq R$  olmalıdır. Nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}_s$  sistemində  $n$ ,  $p$  və eksitonların iştirakı ilə aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



$\text{H}_2\text{O}+\text{ZrO}_2$  sistemində isə bu proseslərlə bərabər təmas mühitinə çıxan ikinci elektron şüalarının iştirakı ilə suyun plazmo-kimyəvi mexanizm ilə parçalama prosesində gedən reaksiyalardır:



Termiki proseslər zamanı nano- $\text{ZrO}_2$  mühitində suyun parçalanması səthin aktiv mərkəzlərinin iştirakı ilə gedir. Bu mərkəzlərin energetik halları termik və radiasiya-termiki proseslərdə fərqlidir. Tədqiq olunan temperatur oblastlarında suyun termolizi getmir, buna görə də suyun parçalanmasına səthin aralıq aktiv kompleksləri ( $\text{S}^*-\text{H}_2\text{O}$ ) şərait yaradır. Digər tərəfdən sistemdə su molekulunun birbaşa radiolizi gedə bilər:

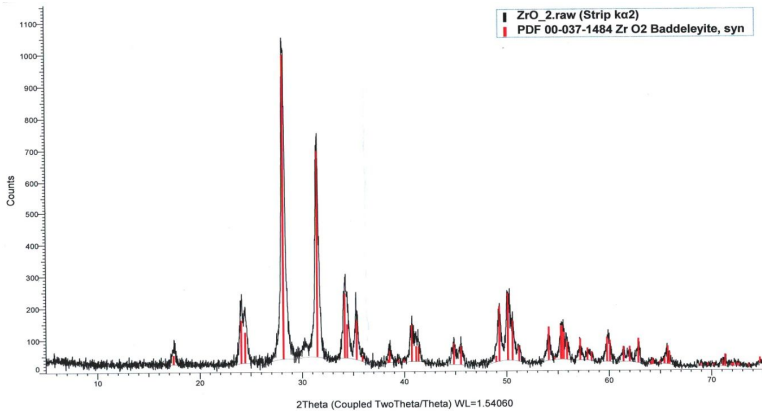


Əgər tədqiq olunan sistemlərdə hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının ionlaşdırıcı şüalanmanın su tərəfindən adsorbsiya olunan enerjisinin qiymətini hesablasaq, onda görərik ki, yuxarıdakı tənliyə əsasən hidrogenin payı  $T=300\text{K}$  olduqda 10% olur və temperaturun artması ilə bu pay sabit qalır. Suyun parçalanması, bu komplekslərin yaranması yuxarıda qeyd olunan mərhələlərdən keçir. Hidrogenin əmələgəlməsi prosesinin aktivləşmə enerjisi  $E-E_0$  və  $E-E_1$  fərqləri ilə xarakterizə olunacaqdır.

Beləliklə demək olar ki, nano-ZrO<sub>2</sub>-in səthində suyun termiki və radiasiya-termiki parçalanması nəticəsində alınan nəticələr radiasiya materialşünaslığında, nüvə təhlükəsizliyi məsələlərində və ekoloji problemlərin həllində tövsiyyə oluna bilər.

**Dördüncü fəsildə** nano-ZrO<sub>2</sub> səthində adsorbsiya olunmuş radiasiya-katalitik tədqiqatlarının nəticələrindən görünür ki,  $\gamma$ -şüalanmanın təsiri ilə Me-, MeO- oksidlərin səthindən su molekullarına enerji ötürülməsi prosesləri baş verir. Kinetik tədqiqatlar yalnız bu proseslərə suyun səthi konsentrasiyasının və temperaturun təsirini, enerji ötürülməsi faktını dəqiqləşdirməyə imkan verir, lakin bu sistemlərdə enerji ötürülməsi mexanizmi haqqında fikir yürütməyə imkan vermir.

Oksid birləşmələrdə ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri zamanı əsas proseslərdən biri onlarda həyacanlaşmış hallarda qeyri-taraz yükdaşıyıcıların yaranmasıdır. Bir çox hallarda müxtəlif Me-oksidlərin çevrilməsi prosesində oksid birləşmələrinin radiasiya-katalitik təsiri radiolizə məruz qalmış maddəyə katalizatorun enerjisinin ötürülməsi ilə izah olunur. Ona görə də radiasiya-katalitik proseslərin mexanizminin izahı zamanı ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında baş verən proseslərin mexanizminin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. nano-ZrO<sub>2</sub>-də defekt əmələgəlmə proseslərinin mexanizmini aşkarlamaq məqsədi ilə nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthində suyun parçalanması və defektlərin əmələgəlmə prosesləri tədqiq edilmişdir.



Şəkil 4. nano - ZrO<sub>2</sub>-in difraktoqramması

Nanohissəcikli  $ZrO_2$ -də faza keçidləri rentgen-qrafik metodlarla tədqiq olunmuş, və şəkil 4.-də göstərilmişdir. Tədqiqatlar göstərir ki, monoklin strukturun tetraqonal struktura polimorf çevrilməsi birinci tip faza keçidləri üçün xarakterik olan sabit temperaturda deyil, müxtəlif temperatur oblastında aparılmışdır.

Rentgen-faza metodu ilə təyin olunmuşdur ki, istifadə olunan nümunələr monoklin mərkəzi simmetrik kristallik quruluşa malikdir.

Furye-İQ spektroskopiya metodu ilə hidrosil örtük və nano sirkonium oksidin səthində elektron-akseptor xassələri öyrənilmişdir. Lakin nano- $ZrO_2+H_2O$  sistemində suyun parçalanmasının radiasiya-heterogen proseslərinin Furye-İQ spektroskopiya metodu ilə öyrənilməsinə dair məlumat yoxdur.

Buna görə də bu fəsilə aralıq məhsulların rolunu və bu proseslərdə adsorbsiya-aktiv hidrosil qruplarının qanunauyğunluqlarını aşkarlamaq məqsədi ilə  $T=300\div 673K$  temperatur oblastında qamma kvantların təsiri ilə nano- $ZrO_2+H_2O$  heterogen sistemində suyun radiasiya-termik parçalanmasının Furye-İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiqatlarının nəticələri göstərilmişdir.

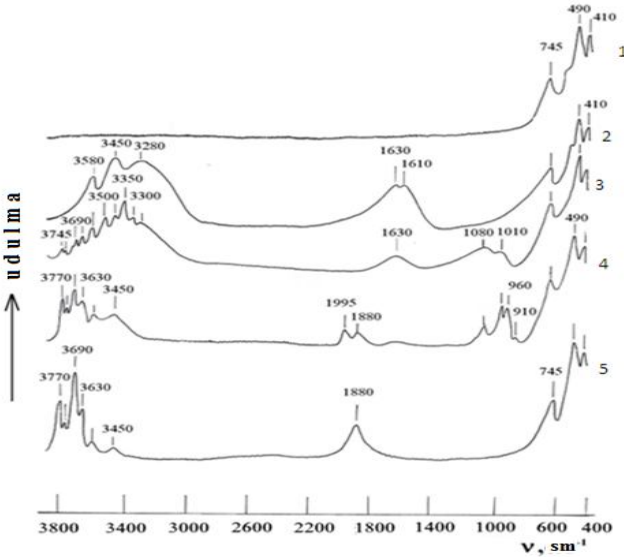
Şəkil 5.-də ilkin (əyri 1) suyun adsorbsiyasından sonra (nano- $ZrO_2+H_2O$ ) (əyri 2) nano- $ZrO_2$ -nin İQ-spektrləri göstərilmişdir. nano- $ZrO_2+H_2O$  sistemində  $T=300K$  (əyri 3),  $T=473K$  (əyri 4) və  $T=673K$ -də (əyri 5) qamma şüalarla  $D=3kQr$  dozada şüalandırılmış əyriilər göstərilmişdir.

Şəkil 5-dən göründüyü kimi (əyri 1), termovakuum işlənməyə məruz qalmış nano- $ZrO_2$ -nin səthi təmizdir, karbohidrogenlərin çirklənməsi və suyu şərtləndirən udulma zolaqları (UZ) yoxdur. Nano- $ZrO_2$ -in ( $\nu=800-400\text{ sm}^{-1}$ ) qəfəs rəqsləri oblastının spektrlərində 745, 490 və  $410\text{ sm}^{-1}$  maksimumlu udulma zolaqları müşahidə olunur.

Şüalanmış heterosistemdə nanohissəcikli sirkonium dioksidin səthinə suyun adsorbsiyasından sonra hidrosil qruplarının (OH) valent rəqsləri oblastında udulma zolaqları əmələ gəlir ki, bu da molekulyar və dissosiativ adsorbsiyanın baş verməsini göstərir.

Adsorbsiyanın molekulyar forması ( $3500-3000\text{ sm}^{-1}$  oblastında  $3280\text{ sm}^{-1}$  -də maksimum olan intensiv geniş zolaq) və dissosiativ xemosorbsiya ( $3580$  və  $3450\text{ sm}^{-1}$ -də ensiz zolaqlar) şəkil 5-də əyri 2-də verilmişdir. Adsorbsiyanın iki növünün baş verməsini deformasiya rəqsləri oblastında  $1630$  və  $1600\text{ sm}^{-1}$  maksimumlu udulma zolaqlarının əmələgəlməsi sübut edir. Otaq temperaturunda ( $T=300K$ ) isə nano- $ZrO_2+H_2O$  heterosistemində  $\gamma$ -kvantlarla şüalanması nəticəsində  $1000-800$

$\text{sm}^{-1}$  oblastında 1080 və 1020  $\text{sm}^{-1}$  maksimumlu yeni zolaqların əmələgəlməsinə səbəb olur.



Şəkil 5. İlkin (1),  $T=673\text{K}$ -də işlənmiş (2) və qamma şüalanmadan sonra (300 (3), 473 (4) və  $673\text{K}$  (5)) nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  sistemində nano- $\text{ZrO}_2$ -nin Furiye-İQ-spektrləri

Temperaturun  $T=473\text{K}$ -ə qədər artması ilə Furiye-İQ spektrində suyun radiolizinin digər məhsullarının da udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur. Bu nümunələrdə 960 və 910  $\text{sm}^{-1}$  müşahidə olunan hidrogen peroksid  $\text{O}_2^{2-}$  ilə əlaqədardır.

Radioliz prosesində temperaturun  $T=473\div 673\text{K}$ -ə qədər artması ilə bu udulma zolaqlarının intensivliyi azalır və  $T=673\text{K}$ -də tamamilə itir.  $\pi\text{-O}_2^-$  və  $\text{O}_2^{2-}$  -nin temperaturdan asılı olaraq müşahidə olunan vəziyyəti desorbsiya prosesləri ilə yaxşı uzlaşır. Beləliklə, Furiye-İQ spektroskopiyaya nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  heterosistemində suyun radiasiya-termik parçalanmasının aralıq məhsullarını qeydə almağa imkan verir.

Bu məhsullar arasında səthdə əmələgələn sirkonium hidridi ( $\text{ZrH}$ ) daha çox maraq kəsb edir.  $T=373\text{K}$ -dən başlayaraq spektrin 2000-1700  $\text{sm}^{-1}$  oblastında 1995 və 1880  $\text{sm}^{-1}$  maksimumlu udulma zolaqları əmələ gəlir. Bunların intensivlikləri temperaturun artımı ilə paylanır. Bu udulma

zolaqları Zr-H valent rəqslərinə aid olub, Zr-H və ZrH<sub>2</sub> tip səthi sirkonium hidridlərinin yaranmasını göstərir.

nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O heterosistemində suyun radiasiya-termik parçalanması ilə hidrosil qruplarının (OH) valent rəqsləri oblastında dəyişikliklər şəkil 5-də göstərilmişdir. nano-ZrO<sub>2</sub>-in səthində adsorbsiya olmuş su nümunələrin Furye-İQ –udulma spektrlərində suyun və OH-qruplarının valent rəqsləri oblastında ( $\nu=4000-3000 \text{ sm}^{-1}$ ) 3580 və 3450  $\text{sm}^{-1}$  maksimumlu hidrogen rabitəli qruplar, eləcə də 3280  $\text{sm}^{-1}$ - də suyun adsorbsiya olmuş molekulları müşahidə olunur (şəkil 5, əyri 2). Otaq temperaturunda (T=300K) suyun radiasiya-termik parçalanması 3300, 3350 və 3500  $\text{sm}^{-1}$  hidrogen rabitəli hidrosil qruplarının yeni 3630 və 3690  $\text{sm}^{-1}$  zolaqlarının yaranması ilə müşayət olunur.

Temperaturun T=473K qədər artması H-rabitəli zolaqların intensivliklərini azaldır, 3630 və 3690  $\text{sm}^{-1}$ -də izolə olunmuş OH-qruplarının intensivliklərini artırır.

Temperaturun T=673K-ə qədər artması molekulyar suyun tamamilə, H-rabitəli OH-qruplarının isə qismən parçalanmasına gətirib çıxarır (əyri 3-5). T=473K-də Furye-İQ spektrometrdə yeni 3745 və 3770  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqları müşahidə olunur.

Müşahidə olunan udulma zolaqları koordinasiya ədədi ilə fərqlənən hidrosil qruplarına, terminal, yəni I tip izolə olunmuş OH –qruplarına, Zr kationlarında (3770  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolağı), iki koordinasiyalı II tip (3745  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolağı) və III tip üç koordinasiyalı (3630 və 3690  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolağı) qruplara uyğundurlar.

Udulma zolaqlarının (UZ) ZrO<sub>2</sub>-in flüoritabənzər modifikasiyanın (111) və (110) quruluşlu səthlərində olan hidrosil qruplarına aid etmək olar. Qeyd edək ki, mikroölçülü zərrəcikli dispers ZrO<sub>2</sub> tozlarının Furye-İQ spektrlərində yalnız I və II tip izolə olunmuş OH qrupları müşahidə olunur. Müəyyən şüalanma dozasında suyun parçalanmasının radiasiya-termiki prosesinin temperaturundan asılı olaraq izolə olunmuş və H-rabitəli hidrosil qruplarının molekulyar suyun udulma zolaqlarının intensivliklərinin dəyişməsi onlar arasında antibat asılılığın olduğunu göstərir.

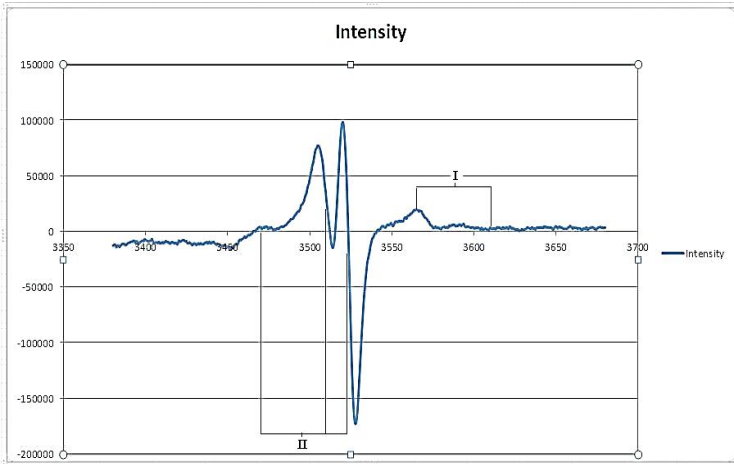
Beləliklə, temperaturun T=300÷673K-ə qədər artması molekulyar suyun, H-rabitəli OH-qruplarının tam və qismən parçalanması və izolə olunmuş OH-qruplarının yaranması ilə müşayət olunur. Bu da H-rabitəli OH-qruplarının intensivliklərin azalmasına, əksinə izolə olunmuş hidrosil qruplarının artmasına gətirib çıxarır. Qeyd etmək lazımdır ki, nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O heterosistemlərinin spektrlərində analoji proseslər suyun



parçalanmasının termiki prosesində də müşahidə olunur. Radiasiya-termiki proseslərdən fərqli olaraq, suyun termiki parçalanmasının Furiye-İQ spektrlərində molekulyar suyun ( $H_2O$ ), H-rabitəli izolə olunmuş OH-qruplarının intensivlikləri zəifdir.

Furiye İQ- spektroskopiya üsulu ilə nano- $ZrO_2+H_2O_s$  sisteminin tədqiqi nəticəsində suyun nano- $ZrO_2$  səthinə həm molekulyar, həm də dissosiativ adsorbsiya olmasını göstərir. Bu isə nano- $ZrO_2$  səthində suyun  $T \geq 373K$  oblastında termik parçalanmasında molekulyar hidrogenin alınması proseslərinin mexnizminin ifadə edilməsində çox əhəmiyyətlidir. Tədqiqat nəticəsində OH, H ( $ZrH$ ,  $ZrH_2$ ),  $\pi$ -  $O_2^{2-}$  və  $O_2^{2-}$  ion radikallarının aşkar olunması isə nano- $ZrO_2+H_2O_s$  sistemində radiasion-heterogen proseslərinin ümumi mexnizminin verilməsinə imkan verir.

Elektron paramaqnit rezonans (EPR) metodu son illər ərzində metal oksid nanohissəciklərinin öyrənilməsində geniş istifadə olunur. Təqdim olunan işdə  $ZrO_2$  nanohissəciklərinin EPR tədqiqatlarına baxılmışdır. EPR spektri əvvəlcə 77K-də sonra isə otaq temperaturunda çəkilmişdir. Elektron paramaqnit rezonans metodunun ölçmələri göstərir ki, bütün nümunələrdə EPR siqnalı mövcuddur. Tipik spektrlər şəkil 6.-də verilmişdir.



Şəkil 6.  $\gamma$ - şüalanmış nano- $ZrO_2+H_2O$  sistemində 77K-də EPR spektri  $D=0,15$  Qr/san

Nano-ZrO<sub>2</sub>-də iki növ EPR siqnalı müşahidə olunur və onlar da müvafiq olaraq Zr<sup>3+</sup> və F-paramaqnit mərkəzləridir. Aşkar olunmuşdur ki, Zr<sup>3+</sup> siqnalı həcm təbiətli, F-paramaqnit siqnallar isə səthi təbiətli xassəyə malikdirlər. Eksperimental təcrübələr əsasında aydın olmuşdur ki, xüsusi səthin artması ilə F-paramaqnit siqnalların intensivliyi artır və Zr<sup>3+</sup> siqnalların intensivliyi isə azalır.

Elektron paramaqnit rezonans (EPR) spektrometrində alınmış spektrlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, burada 2 müstəqil spektr müxtəlif kimyəvi mənbələrdən yaranmış paramaqnit mərkəzlər olub, (şəkil 6.) həmin spektrlər I və II ilə işarə olunurlar. Yüksək maqnit sahəsində I spektrinin g faktoru  $g_{II}=1,9765$ , zəif maqnit sahəsində g faktoru isə  $g_{I}=1,9590$  komponent qiyməti ilə aşkar şəkildə qeyd olunur.

Alınmış I spektri Zr<sup>3+</sup> paramaqnit mərkəzlərinə aid edilir və burada Zr<sup>4+</sup> paramaqnit mərkəzi reduksiya olunur. I spektr elə Zr<sup>3+</sup> paramaqnit mərkəzlərinə aid olunur ki, onlar koordinasiya olaraq doymuş haldadırlar.

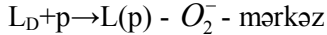
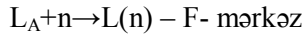
Alınmış II spektri isə O<sub>2</sub><sup>-</sup> super oksid paramaqnit mərkəzinə aid olunur. Bu spektrdə şəkildən görüldüyü kimi g faktorunun hər üç diaqonal elementi (1-kiçik sahə, 2-otra sahə, 3-böyük sahə) reallaşmışdır. Ən kiçik sahədəki g faktorunun qiyməti  $g_{zz}=2,0336$ , orta sahə üçün  $g_{yy}=2,0096$  və ən böyük sahədə isə  $g_{xx}=2,0024$  qeyd olunmuşdur. Bu spektrdə şəkildən görüldüyü kimi hər üç istiqamətdə g faktorunun anizotropiyası aşkar olunmuşdur. Nano-ZrO<sub>2</sub>-də bu mərkəzlərdən başqa bir qayda olaraq lokallaşmış elektronlar (sərbəst elektronlar) müşahidə olunur.

Bunları bəzən F-mərkəzləridə adlandırırlar. Bu mərkəzlər şüalanma prosesində yaranmış qeyri tarazlı yük daşıyıcıların (elektronların), oksidin əmələgəlməsi prosesində meydana çıxmış nöqtəvi defektlərdə mənfi yüklü ionların, oksigen vakansiyaların olduğu yerdə lokallaşmış elektronlardır. F-mərkəzində g faktorunun qiyməti  $g=2,0023$  olduğuna görə onlar II spektrin ən yüksək paramaqnit sahəsində olan komponenti ilə üst-üstə düşürlər və ona görə də həmin spektrlər müşahidə olunmurlar. Yəni II spektri həmin spektri tamamilə örtür. Bu da O<sub>2</sub><sup>-</sup> siqnalının intensivliyinin daha böyük olması ilə izah olunur.

Beləliklə, nano-ZrO<sub>2</sub>-ə  $\gamma$ - kvantların təsiri altında T=77K-də qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının əmələ gəlməsini birbaşa sübut edir:



Yaranmış elektronlar nano-ZrO<sub>2</sub>-nin anion vakansiyasında (L<sub>A</sub>), p isə kation vakansiyalarında (L<sub>D</sub>) lokallaşır və əksər hallarda O<sub>2</sub><sup>-</sup> deşik, F- elektron mərkəzi kimi EPR spektrdə müşahidə olunur:



Bu m\text{e}rk\text{e}zl\text{e}rin \text{e}m\text{e}l\text{e}g\text{e}lm\text{e} kinetikaları \text{e}sasında onların 100eV udulmuş enerjiy\text{e} d\text{u}ş\text{e}n \text{c}ıxımları  $G(q.t.y.d.)=8,4$  hiss\text{e}cik/100eV-a b\text{e}rab\text{e}rdir. Alınmış n\text{e}tic\text{e}l\text{e}r nano-ZrO<sub>2</sub> iştirakı il\text{e} radiasion-heterogen par\text{c}alanma prosesl\text{e}rinin elektrofiziki model \text{c}\text{e}r\text{c}iv\text{e}sində mexanizmini verm\text{e}y\text{e} imkan verir.

## ƏSAS ELMİ NƏTİCƏLƏR

1. Su molekullarının nano-ZrO<sub>2</sub> səthində adsorbsiya olduđu nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub>-nin suda asılqan (H<sub>2</sub>O+n-ZrO<sub>2</sub>) vəziyyətli nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> sistemin\text{e} qamma-kvantların təsiri altında ged\text{e}n radiasion-heterogen prosesl\text{e}rin molekulyar m\text{e}hsulu olan hidrogenin \text{e}m\text{e}l\text{e} g\text{e}lm\text{e}sinin kinetik qanunauyğunluqları t\text{e}dqiq olunub. M\text{u}\text{e}yy\text{e}n edilib ki, nano-ZrO<sub>2</sub>-nin suda asılqan vəziyyətd\text{e} olduđu nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemində molekulyar hidrogenin \text{e}m\text{e}l\text{e}g\text{e}lm\text{e} s\text{u}r\text{e}ti (molekul/q<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) və 100 eV udulmuş qamma-şuaların enerjisinə d\text{u}ş\text{e}n hidrogenin (molekul/100eV) \text{c}ıxımı adsorbsiya olunmuş vəziyyətl\text{e} ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sistemin\text{e} nisb\text{e}t\text{e}n 6,0÷6,5 d\text{e}f\text{e} y\text{u}ks\text{e}kdir. Bu is\text{e} onu g\text{o}st\text{e}rir ki, nano-ZrO<sub>2</sub> su il\text{e} \text{e}hat\text{e} olunduqda nano-ZrO<sub>2</sub>-d\text{e} qamma-kvantların təsiri altında yaranan enerji daşıyıcılarının (elektron, deşik, h\text{e}yacanlanmış hallar-eksitonlar) h\text{e}m səthi s\text{e}viyy\text{e}lərd\text{e}, h\text{e}m d\text{e} t\text{e}mas m\text{u}hitində su molekullarının radiolitik par\text{c}alanma prosesl\text{e}rini aparırlar. Suyun nano-ZrO<sub>2</sub> iştirakı il\text{e} radiolitik par\text{c}alanmasının h\text{e}yata ke\text{c}rilm\text{e}si \text{u}ç\text{u}n effektiv \text{u}sul kimi su+asılqan nano-ZrO<sub>2</sub> sistemi t\text{e}klif oluna bil\text{e}r.
2. M\text{u}\text{e}yy\text{e}n edilib ki, h\text{e}m nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub>, h\text{e}m d\text{e} (H<sub>2</sub>O<sub>m</sub>+nano-ZrO<sub>2</sub>) sisteml\text{e}rində radiasion-heterogen proseslərd\text{e} molekulyar hidrogenin energetik \text{c}ıxımı nano-ZrO<sub>2</sub>-in hiss\text{e}cik \text{o}l\text{c}\text{u}l\text{e}ri ki\text{c}ildikc\text{e} artır. Bu is\text{e} onu g\text{o}st\text{e}rir ki, t\text{e}dqiq olunmuş nano-ZrO<sub>2</sub> hiss\text{e}cikl\text{e}rinin \text{o}l\text{c}\text{u}l\text{e}ri radiasion prosesl\text{e}r n\text{e}tic\text{e}sində nano-ZrO<sub>2</sub>-d\text{e} yaranan enerji daşıyıcılarının s\text{e}rb\text{e}st qa\text{c}ış m\text{e}saf\text{e}si il\text{e} m\text{u}qayis\text{e} olunma t\text{e}rtibd\text{e}dir. Odur ki, h\text{e}r iki sistemd\text{e} ged\text{e}n radiasion-heterogen proseslərd\text{e} \text{o}l\text{c}\text{u} effekti m\text{u}şahid\text{e} olunur.
3. Nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> sistemi timsalında temperaturun radiasiya-heterogen prosesl\text{e}rin gedişinə təsiri t\text{e}dqiq olunub. M\text{u}\text{e}yy\text{e}n olunub ki, temperaturun  $T \geq 373K$ -d\text{e}n y\text{u}ks\text{e}k qiym\text{e}tl\text{e}rd\text{e} nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthi potensial aktiv m\text{e}rk\text{e}zl\text{e}r (koordinasion doymamış  $\equiv Zr\cdot$ ,  $=ZrO\cdot$ ,  $=ZrO^*$

və s.) aktivləşir və onların iştirakı ilə su molekullarının molekulyar hidrogen yaranmaqla termiki parçalanma prosesləri gedir. Identik şəraitdə nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> sistemində radiasion-termik və termik heterogen suyun parçalanma proseslərindən hidrogenin alınma kinetikaları tədqiq olunub, proseslərin radiasion tərkib hissələri təyin edilib və  $G(H_2)=f(T)$  asılılığı əldə edilib. Arrenius koordinatlarında  $W(H_2)=f(T)$  asılılıqları əsasında proseslərin aktivləşmə enerjiləri təyin edilib. Müəyyən edilib ki, radiasion-heterogen proseslərin aktivləşmə enerjisi ( $E_{RT}=25,2$  kC/mol), termiki proseslərdən ( $E_T=38,5$  kC/mol) aşağıdır. Temperaturun artması ilə nano-ZrO<sub>2</sub>-də həm termiki aktiv mərkəzlər aktivləşir, həm də radiasion-heterogen proseslərdə enerji daşıyıcılarının təmas mühitinə nəqli prosesləri sürətləndiyində suyun parçalanma məhsulu olan hidrogenin çıxımı artır. Alınmış nəticələr əsasında nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> və H<sub>2</sub>O+nano-ZrO<sub>2</sub> sistemlərdə radiasion-heterogen suyun parçalanması proseslərin elektrofiziki model çərçivəsində mexanizmi verilib.

4. Nano-ZrO<sub>2</sub>-nin iştirakı ilə suyun radiasion, radiasion-termik və termik parçalanma proseslərinin mexanizmləri aşkar etmək üçün Furye-İQ spektroskopiyaya usulu ilə sistem tədqiq olunub. Nano-ZrO<sub>2</sub>-nin səthinə suyun həm molekulyar, həm də dissosiativ adsorbsiya olunması aşkar olunub. Müəyyən olunub ki, nano-ZrO<sub>2</sub> iştirakı suyun parçalanması nəticəsində aralıq məhsullar kimi hidroksil (OH), H atomar hidrogen və sirkonium ilə qarşılıqlı təsirindən hidridlər (ZrH, ZrH<sub>2</sub>) və oksigen mənşəli ( $\pi-O_2^{2-}$  və  $O_2^{2-}$ ) ion radikalları alınır. Səthi su örtüyünün OH qrupları və digər aralıq məhsullarının çıxımına temperaturun  $T=300\div 673K$  oblastında təsiri mexanizmləri aşkar olunub.
5. Nano-ZrO<sub>2</sub> nüvə və digər sahələrdə əsasən yüksək temperaturlarda tətbiq olunduğundan quruluşu, faza keçidləri, səthi morfologiyası müxtəlif temperaturlarda ( $T=300\div 2750$  K) rentgen difraktometr, DTA və SEM üsulları ilə tədqiq olunub, burada istifadə olunmuş nümunələrin monoklinik kristallik quruluşa malik olması və yüksək temperaturlarda faza keçidləri müşahidə olunub. Dissertasiya işində istifadə olunmuş fiziki tədqiqat üsulları ilə alınmış nəticələr əsasında nano-ZrO<sub>2</sub>-nin iştirakı ilə suyun radiasion-heterogen parçalanmasının elektrofiziki modelə uyğun gələn və təcrübi nəticələri izah edən mexanizmlər verilib.
6. Nano-ZrO<sub>2</sub>-nin iştirakı ilə suyun radiasion-heterogen parçalanma proseslərində enerji daşıyıcı rolu oynayan qeyri-tarzalılıq yük daşıyıcılarının rolunu aşkar etmək üçün nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>s</sub>

sistemlərində qamma-kvantların təsiri altında paramaqnit mərkəzlər, onların mənşəyi və alınma kinetikaları EPR metodu ilə tədqiq olunub. Müəyyən olunub ki, qamma-şüaların təsiri altında  $T=77\text{K}$ -də nano- $\text{ZrO}_2$ -də üç tip paramaqnit  $\text{Zr}^{+3}$ ,  $\text{O}_2^-$ -deşik və F-elektron mərkəzləri yaranır. Onlardan  $\text{O}_2^-$ -deşik və F-elektron mərkəzlər səthi səviyyələrdə,  $\text{Zr}^{+3}$  isə n- $\text{ZrO}_2$  hissəciklərinin həcmində lokallaşır. Sistemin temperaturunun  $T=77\text{K}$ -dən  $300\text{K}$ -nə qədər artırılması dəşik və elektronların lokallaşma mərkəzləri baryerlərini aşaraq rekombinasiyaya uğrayırlar,  $\text{Zr}^{+3}$  mərkəzi isə həcmdə nisbətən stabil vəziyyətdə lokallaşır. Spekrtdə  $\text{O}_2^-$  siqnalının yüksək sahədəki komponenti  $g_{xx}=2,0024$ , F-mərkəzin g-faktorunun  $g=2,0023$  qiyməti ilə üst-üstə düşdüyündən onların kinetik qanunauyğunluqları birgə tədqiq olunub və əmələgəlmə kinetik əyrisi əsasında qeyri-tarazlı yük daşıyıcılarının energetik çıxımı  $G(\text{q.t.y.d.})=8,4$  hissəcik/100eV təyin edilib.

## **DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI NƏŞRLƏRDƏ DƏRC OLUNMUŞDUR**

1. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Радиационно-гетерогенные процессы в системе nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  / Актуальные проблемы химии высоких энергий V Всероссийская конференция, Москва 2012, с.182-183
2. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Гетерогенный тамма-радиолиз воды в присутствии наночастиц диоксида циркония / Международная конференция молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы мирного использования атомной энергии», 6-8 июня 2012г., Алматы, Республика Казахстан, с.20-21.
3. Agayev T.N., Imanova G.T., Alasgerov A.A., Rzayev A.A. Radiation heterogeneous processes in the system nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  / The V international conference perspectives of peaceful Use of nuclear energy, November 21-23, 2012-Azerbaijan, p.136
4. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Применение наноструктурных материалов в ядерной энергетике // Ж. Химические Проблемы, №2, Азербайджан -2013. с.162-170
5. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Гаджиева Н.Н. ИК-спектроскопическое изучение радиационно-термического процесса в системе nano- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$  / 9-я международная

- конференция «Ядерная и радиационная физика», 24-27 сентября 2013г., Алматы Казахстан, с. 190-191
6. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Применение наноструктурные материалы в ядерной энергетике // *Gənc Alimlərin Əsərləri*, №8, 2013, s. 19-21
  7. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Меликова С.З., Гаджиева Н.Н. Изучение радиационно-термического разложения воды на  $\text{nano-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  методом ИК-спектоскопии // *Ж. Химия высоких энергий*, 2014, том 48, №3, Москва, с.281-285.
  8. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Кинетика радиационно-каталитического разложения молекул воды в присутствии  $\text{nano-ZrO}_2$  / II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2-5 октября 2014, Самара, с.63-64
  9. Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T. Study of radiation-thermal decomposition of water on  $\text{nano ZrO}_2$  by IR spectroscopy method / The sventh eurasian conference nuclear science and its applications, November 21-24, 2014-Azerbaijan, p.69
  10. Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T. Nanostructured materials based on  $\text{nano- ZrO}_2$  in the nuclear – power engineering // *Journal of radiation researches* , vol.1, №1, 2014-Baku, p.49-55
  11. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Мамедярова И.А. Исследование фазовые переходы в  $\text{nano-диоксиде циркония}$  АМЕА j. Xəbərլər “Fizika və Astronomiya, №5, 2015, s.55-60
  12. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Кинетика радиационно-каталитического разложения воды в присутствии  $\text{nano - диоксида циркония}$ , Журнал вопросы атомной науки и техники (ВАНТ), 2015, с.48-52
  13. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из воды в присутствии  $\text{nano-ZrO}_2$ , Актуальные проблемы химии высоких энергий VI Российская конференция, Москва, 20-22 октября, 2015
  14. Imanova G.T. Radiation-Heterogeneous Processes On The Surface Of *Nano - Zirconium Dioxide* In Contact With Water, Akademiyanın 70 illik yubleyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans, Elm Həftəliyi, 2015
  15. Imanova G.T.  $\text{nano-ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sisteminin EPR xassələrinin tədqiqi, “XXI Əsrdə Dünya Elminin Inteqrasiya Prosesləri” Gənclərin Beynəlxalq Elmi Forumu 10-14 oktyabr, 2016-cı il

16. Imanova G.T. Kinetic regularities of radiation and heterogeneous decomposition of water molecules in the presence of  $n\text{-ZrO}_2+n\text{-Al}_2\text{O}_3$ , МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «Новые Тенденции Развития Фундаментальной И Прикладной Физики: Проблемы, Достижения И Перспективы» *Ташкент, 10-11 ноября, 2016 г.*
17. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Изучение механизма разложения воды на поверхности нано-  $\text{ZrO}_2$  методом ЭПР / 11-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 12-15 сентября 2017г., Алматы Казахстан, с. 253
18. Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T., Melikova S.Z., Faradjzade I.A. Radiation and catalytic properties on the  $n\text{-ZrO}_2+n\text{-Al}_2\text{O}_3$  systems in the process of hydrogen production from water // *J. Nanotechnologies in Russia, 2017, vol.12, № 5-6, pp.252-257*
19. Imanova G.T., Agayev T.N. Radiation and catalytic properties of the  $n\text{-ZrO}_2+n\text{-Al}_2\text{O}_3$  systems in the process of hydrogen production from water / III International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures, Yaroslavl, Russia 9-11 october 2017, pp.36
20. Garibov A.A., Agayev T.N., Melikova S.Z., Imanova G.T. Radiation-induced heterogeneous processes of water decomposition in the presence of mixtures of silica and zirconia nanoparticles // *J. High Energy Chemistry, 2018, Vol. 52, No. 2, pp. 145–151*
21. Агаев Т.Н., Иманова Г.Т. Влияние гамма излучения на выход водорода при радиолизе воды в присутствии  $n\text{-ZrO}_2$  / Микро-и нанотехнологии в электронике, Материалы X Международной научно-технической конференции, 28 мая-2 июня Нальчик-2018, ст. 127-129

**ГЮНЕЛЬ ТАЛАТ кызы ИМАНОВА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННО-  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОРАЗМЕРНОМ  
СИСТЕМЕ  $ZrO_2+H_2O$**

**Резюме**

В диссертационном работе исследовано кинетика процессов радиолиза воды на поверхности нано-  $ZrO_2$  под воздействием гамма излучения при различных температурах. Установлено, что при одновременном воздействии гамма излучений и температуры при  $T=673K$  радиационно-химический выход водорода происходит в цепном режиме. Изучено процессы радиационно-каталитическом разложении жидкой и паров воды на поверхности нано- $ZrO_2$  при  $T=300K$ . Выявлено, что при полном покрытии поверхности нано- $ZrO_2$  с водой в процессе разложения воды участвуют не только энергоносители зона-зона переходов, а также  $\delta$ -электроны с малой энергией, эмитированные электроны которые в результате радиационно-химический выход, молекулярного водорода увеличивается в 4-5 раза по сравнению с чистой воды. С целью выявления механизма процессов происходящий в системе нано- $ZrO_2+H_2O$  было использованы методы ИК- и ЭПР- спектроскопии. Методом Фурье-ИК-спектроскопии исследована процессы радиационно-термического и термического разложения воды на поверхности нано- $ZrO_2$  в интервале температур  $T=300\div 673K$ . При этом установлено, что на поверхности нано- $ZrO_2$  адсорбция воды происходит по молекулярному и диссоциативному механизму. Методом ЭПР в системе  $ZrO_2+H_2O$  изучено кинетика образования парамагнитных радиационных дефектов и выход дырочных центров составляло  $G(ДЦ)=8,4$  частиц/100эВ. Отсутствие электронных центров в спектрах ЭПР показывает, что при  $T=77K$  под воздействием гамма излучения образовавшейся электроны на поверхности нано- $ZrO_2$  локализуется в непарамагнитной форме. Предложен механизм радиационно-каталитического действия нано диоксида циркония в процессе разложения воды, заключающийся в переносе энергии посредством неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний. Это зависит от поверхностного состояния, структурных особенностей нано- $ZrO_2$ , концентрации сильных центров адсорбции, температуры и содержания веществ в реакционной среде.



GUNEL TALAT IMANOVA

**REGULARITIES OF THE RADIATION-  
HETEROGENEOUS PROCESSES OCCURRING IN  
NANOSCALE  $ZrO_2+H_2O$  SYSTEMS**

**Abstract**

In the dissertation work the kinetics of the water radiolysis processes were investigated at various temperatures and gamma radiation on the nano- $ZrO_2$  surface. It has been established that the radiation-chemical yield of hydrogen  $G(H_2)$ , which is the reaction product produced during radiation-thermal decomposition of water under the combined effect of gamma rays and temperature occurs in chain mode. The radiation-catalytic decomposition of water vapor and liquid water on the surface of nano- $ZrO_2$  was investigated at room temperature. It was revealed that when nano- $ZrO_2$  is completely surrounded by surface water, not only the energy carriers generated by zone-zone transitions, but also small energy- $\delta$ -electrons, emitted electrons are also involved in water decomposition processes, and ultimately the radiation-chemical yield of molecular hydrogen  $G(H_2)$  was 4÷5 times more than for pure water. IR and ESR-spectroscopy methods were used to clarify the mechanism of processes in nano- $ZrO_2+H_2O$  system. The water adsorption on surface nano- $ZrO_2$  at temperature range of  $T = 300 \div 673K$  with Fourier-IG spectroscopy occurs on molecular and dissociative mechanisms. The formation kinetics of paramagnetic radiation defects in nano- $ZrO_2+H_2O$  system were investigated and the yield of the hole centers was equal to  $G(DM)=8,4$  particle/100V. The absence of electronic centers in the ESR spectra shows that at the  $T=77K$  the electrons formed on the surface of nano- $ZrO_2$  are localized in the non-paramagnetic form. The mechanism of radiation-catalytic effect of the water decomposition processes of energy transfer through excited states and non equilibrium charge carriers in the nano- $ZrO_2+H_2O$  system are given. This is in turn, depends on the surface states of nano- $ZrO_2$ , structural properties, concentration of strong adsorption centres, temperature and reaction medium.

Format 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub> .  
AMEA-nın mətbəəsində çap olunub.  
Sayı: 100 nüsxə.



**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА**  
**ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

---

*На правах рукописи*

**ГЮНЕЛЬ ТАЛАТ кызы ИМАНОВА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННО-  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОРАЗМЕРНОМ  
СИСТЕМЕ  $ZrO_2+H_2O$**

2225.01 - Радиационное материаловедение

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по физике

**БАКУ - 2018**