

В. Ю. БОРОВКОВ, П. Ю. БУТЯГИН

**ПРИРОДА И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ  
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ НЕКОТОРЫХ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 16 VII 1970)

Механо-химические процессы в твердых телах могут развиваться как на поверхности, включая тонкий приповерхностный слой, так и в объеме вещества. К чисто объемным реакциям относятся химические превращения под действием ударных волн (<sup>1</sup>), реакции, инициированные высоким давлением со сдвигом (<sup>2</sup>) и др. Поверхностные или гетерогенные механо-химические реакции характерны для различных видов механического разрушения и механической обработки твердых тел (трение, тонкое измельчение, соударение твердых частиц с поверхностью и т. п. (<sup>3</sup>)).

При механическом инициировании гетерогенных реакций могут возникать активные центры, природа которых зависит от свойств твердого тела. Носителями избыточной энергии могут быть различные искажения кристаллической решетки, в том числе дислокации, всевозможные заряженные состояния, свободные валентности, образующиеся на месте разрыва химических связей, и т. д. В каждом случае важно знать природу центров, их расположение (поверхность, поверхностный слой, объем), продолжительность жизни и другие свойства.

Мы изучали природу и свойства активных центров, возникающих при механическом разрушении (измельчении) твердых тел:  $\text{GeO}_2$  (растворимая модификация,  $S \approx 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{SnO}_2$  (техническая,  $S \approx 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -модификация для хроматографии,  $S \sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{BaSO}_4$  (марка х.ч.,  $S \sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Образцы измельчали в лабораторной стеклянной вибромельнице, как правило, в высоком вакууме или в инертной атмосфере при  $80^\circ \text{K}$ . Сорбцию газов в процессе измельчения измеряли объемным методом по падению давления в установке, состоящей из стеклянной микромельницы, герметично спаянной с вакуумной системой (<sup>4</sup>). Термолюминесценцию регистрировали сразу после измельчения образцов; скорость подъема температуры  $15^\circ$  в минуту, приемник излучения — фотоумножитель ФЭУ-13,  $\lambda_{\text{max}}$  410 мμ. Спектры электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) измеряли также сразу после измельчения, без размораживания и контакта образцов с атмосферой (радиоспектрометр ЭПР-2 ИФХ 3-сантиметрового диапазона).

На рис. 1 показаны результаты измерений адсорбции кислорода на образцах  $\text{GeO}_2$  при  $80^\circ \text{K}$ . Изотерма 1 получена сразу после измельчения образца при  $80^\circ \text{K}$ , т. е. соответствует уже сформированной поверхности  $\text{GeO}_2$ . Кривая 2 измерена после многочасовой откачки того же образца при  $80^\circ \text{K}$ . Разность кривых характеризует необратимую при  $80^\circ \text{K}$  составляющую адсорбции кислорода на поверхности  $\text{GeO}_2$ ; количество необратимо адсорбированного кислорода составляет  $3 \div 4 \cdot 10^{13}$  молек/см<sup>2</sup>, или примерно 5—7% от величины суммарной адсорбции. Кривая 3 — результаты измерений термодесорбции: весь необратимо адсорбированный кислород выделился после повышения температуры до  $180^\circ \text{K}$ , т. е. он сравнительно слабо связан с поверхностью. Адсорбция аргона при  $80^\circ \text{K}$  полностью обратима.

Кривая 1 на рис. 2 соответствует поглощению газов в процессе измельчения  $\text{GeO}_2$ , кривая 2 — адсорбции на сформированной поверхности (после выключения мельницы); разность кривых характеризует необратимое поглощение газа в процессе измельчения (всюду адсорбция измерена при равновесном давлении 10 тор). Необратимо адсорбированный газ полностью удаляется из образца после нагревания в вакууме до  $370^\circ\text{K}$ . При продолжительном измельчении рост поверхности (кривая 2) прекращает-

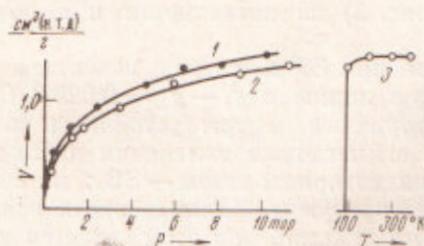


Рис. 1. Адсорбция кислорода на поверхности  $\text{GeO}_2$ . 1 — сразу после измельчения ( $80^\circ\text{K}$ ), 2 — после откачки (6 час.,  $80^\circ\text{K}$ ) до равновесного давления  $10^{-3}$  тор, 3 — термодесорбция

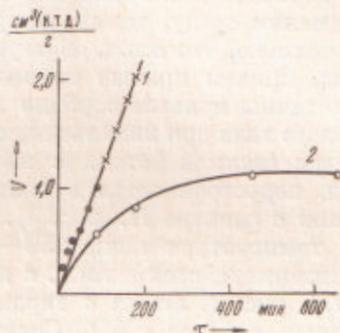


Рис. 2. Сорбция газов (аргон, кислород) в процессе измельчения  $\text{GeO}_2$  (1) и адсорбция на сформированной поверхности (2)

ся, а количество газа, поглощаемого в процессе измельчения, неуклонно растет. Интенсивное поглощение газов в процессе измельчения зафиксировано также в кварце, кремнии и других веществах; ранее это явление наблюдали также в полимерах (4) и карбиде кремния (3, 5).

Таким образом, следует различать необратимую при  $80^\circ\text{K}$  специфическую адсорбцию кислорода на сформированной поверхности и интенсивную объемную сорбцию газов в процессе разрушения твердых тел.

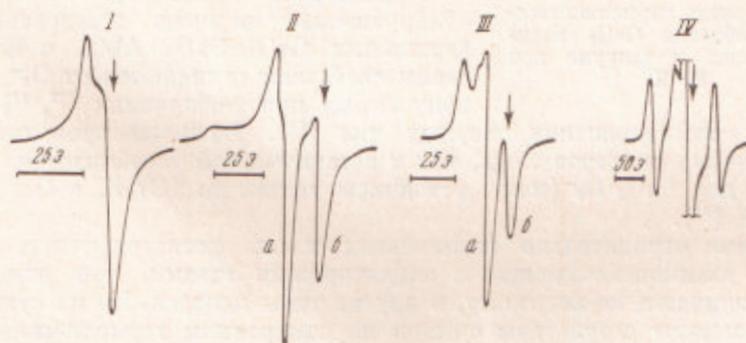


Рис. 3. Спектры э.п.р. образцов  $\text{GeO}_2$  после измельчения в вакууме (I) и последующем взаимодействии с  $\text{O}_2$  (II) и  $\text{SO}_2$  (III); IV — измельчение в атмосфере  $\text{N}_2$ . Стрелкой отмечено положение  $g$ -фактора свободного электрона

При механическом разрушении многих твердых тел возникают парамагнитные центры (п.м.ц.), регистрируемые методом э.п.р. В органических полимерах — это свободные радикалы, образующиеся на месте разрыва химических связей (6, 7), в графите (8, 9) это также, по-видимому, центры радикального типа. Природа п.м.ц. в других твердых телах (10, 11) пока однозначно не установлена.

При измельчении  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaSO}_4$  в стеклянной вибромельнице в вакууме или в инертной атмосфере возникают п.м.ц. Как правило,

сигнал э.п.р. этих центров представляет собой анизотропную одиночную линию с  $g$ -фактором близким к  $g$ -фактору свободного электрона. П.м.д. устойчивы только при низкой температуре (ниже  $250^\circ\text{K}$ ).

На рис. 3 представлены спектры э.п.р. парамагнитных центров  $\text{GeO}_2$ . Спектр I соответствует первичным центрам, возникающим при измельчении образцов в вакууме или в инертной атмосфере. Различными приемами (меняя среду, температуру, условия разрушения и измерений) было установлено, что п.м.д. образуются как на поверхности, так и в объеме образца, причем кривые накопления поверхностных и объемных центров аналогичны кривым сорбции газов (рис. 2) на поверхности и в объеме твердого тела при измельчении.

При взаимодействии с кислородом при  $80^\circ\text{K}$  спектр поверхностных п.м.д. перестраивается в анизотропную линию с  $g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,026 \div 0,029$  (линия *a* спектра II, рис. 3). Эти вторичные центры устойчивы только при температуре ниже  $150-180^\circ\text{K}$ ; аналогичные изменения наблюдали при взаимодействии п.м.д. с другим акцепторным газом —  $\text{SO}_2$ : на спектре III, рис. 3, линия *a* характеризует продукты взаимодействия поверхностных центров с  $\text{SO}_2$ . Спектр объемных п.м.д. при этом остается неизменным (линия *b* на спектрах II и III, рис. 3).

Концентрация поверхностных п.м.д. ( $1-2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) по порядку величины совпадает с количеством необратимо адсорбированных при  $80^\circ\text{K}$  молекул  $\text{O}_2$  на свежобразованной поверхности  $\text{GeO}_2$ . Температурный диапазон гибели «вторичных» центров по данным э.п.р. спектрометрии совпадает с температурной областью десорбции кислорода. На основании этих данных можно предполагать, что первичный сигнал э.п.р. соответствует отрицательно заряженным центрам, скорее всего электронам в неглубоких ловушках, на которых необратимо адсорбируются акцепторные газы с образованием ион-радикалов  $\text{O}_2^-$  или  $\text{SO}_2^-$ .

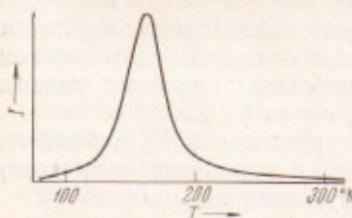


Рис. 4. Кривая термолюминесценции образца  $\text{GeO}_2$  после измельчения в вакууме при  $80^\circ\text{K}$

Характерно, что ион-радикалы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{SO}_2^-$ , обнаруженные на вновь образованных поверхностях  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaSO}_4$ , по своим свойствам отличаются от  $\text{O}_2^-$  и  $\text{SO}_2^-$ , полученных при  $\gamma$ -облучении (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>) или частичном восстановлении твердых тел (<sup>14</sup>). Различие проявляется как в параметрах спектров э.п.р., так и в термической устойчивости. Так, например, для  $\text{SnO}_2$   $\text{O}_2^-$  (мех), устойчивы только до  $180^\circ\text{K}$ , а  $\text{O}_2^-$  (терм) — до  $300^\circ\text{K}$  (<sup>15</sup>).

Помимо отрицательно заряженных п.м.д., регистрируемых методом э.п.р. и взаимодействующих с акцепторными газами, при измельчении  $\text{GeO}_2$  возникают, по-видимому, и другие типы центров. На их существование указывают результаты опытов по измерениям термолюминесценции.

На рис. 4 показана одна из кривых термолюминесценции  $\text{GeO}_2$  после измельчения образца в вакууме при  $80^\circ\text{K}$  и последующем его нагревании до  $300^\circ\text{K}$ . Высвечивание наблюдается при  $160-170^\circ\text{K}$ , причем положение максимума и интенсивность свечения практически не зависят от присутствия кислорода в системе. В области максимума свечения концентрация первичных п.м.д., регистрируемых методом э.п.р., сохраняется неизменной. Кроме того, после измельчения  $\text{GeO}_2$  в вакууме при  $80^\circ\text{K}$  и последующем впуске различных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и др.) возникает интенсивная, видимая на глаз, вспышка свечения, а в спектре э.п.р. появляются дополнительные линии, специфичные для каждого газа. Аналогичные спектры регистрируются и при измельчении  $\text{GeO}_2$  в атмосфере соответствующего газа.

На рис. 3, IV, для примера, показан спектр э.п.р., возникающий при измельчении  $\text{GeO}_2$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . В этом спектре, помимо интенсивной линии первичных п.м.д., наблюдается дополнительный сигнал, полная ши-

рина которого  $120 \pm 2$  э. Можно предположить, что появление дополнительных линий в спектрах э.п.р. при контакте газа со свежееобразованной поверхностью связано с возникновением разряда и ионизацией молекул газа.

Авторы искренне признательны А. Н. Стрелецкому за активное содействие и помощь при измерениях термолюминесценции.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
3 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов, Усп. хим. наук, 37, 898 (1968).  
<sup>2</sup> П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948.  
<sup>3</sup> P. A. Tiesson, K. Meyer, G. Heinicke, Grundlagen der Tribochemie, Berlin, 1967, <sup>4</sup> П. Ю. Бутягин, Высокомолекул. соед., 5, 1829 (1963). <sup>5</sup> Г. Хайнике, II Всесоюз. симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969. <sup>6</sup> С. Е. Бреслер, С. Н. Журков и др. ЖТФ, 29, 358 (1959).  
<sup>7</sup> П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин и др., Высокомолекул. соед., 1, 865 (1959).  
<sup>8</sup> S. Mrozowski, J. F. Andrew, Proc. of the IV Conference on Carbon, N. Y., 1960, p. 207. <sup>9</sup> В. Ф. Киселев, О. В. Никитина, ДАН, 171, 374 (1966).  
<sup>10</sup> G. K. Walters, T. L. Estle, J. Appl. Phys., 32, 1854 (1961). <sup>11</sup> M. F. Chung, D. Haneman, J. Appl. Phys., 37, 1879 (1966). <sup>12</sup> А. А. Гезалов, Г. М. Жаброва и др., Кинетика катализ, 9, 462 (1968). <sup>13</sup> Р. Н. Kasai, J. Chem. Phys., 43, 3322 (1965). <sup>14</sup> А. И. Машенко, Г. Б. Парийский, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 9, 151 (1968). <sup>15</sup> I. H. C. Vanhooff, J. F. Vanheldem, J. Catalysis, 8, 199 (1967).