

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 (¹), реакции, инициированные высоким давлением со сдвигом (²) 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. (³)).

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: GeO_2 (растворимая модификация, $S \approx 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), SnO_2 (техническая, $S \approx 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), Al_2O_3 (γ -модификация для хроматографии, $S \sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$), 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°K . Сорбцию газов в процессе измельчения измеряли объемным методом по падению давления в установке, состоящей из стеклянной микромельницы, герметично спаянной с вакуумной системой (⁴). Термолюминесценцию регистрировали сразу после измельчения образцов; скорость подъема температуры 15° в минуту, приемник излучения — фотоумножитель ФЭУ-13, $\lambda_{\text{max}} 410 \text{ м}\mu$. 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 GeO_2 при 80°K . Изотерма 1 получена сразу после измельчения образца при 80°K , т. е. соответствует уже сформированной поверхности GeO_2 . Кривая 2 измерена после многочасовой откачки того же образца при 80°K . Разность кривых характеризует необратимую при 80°K составляющую адсорбции кислорода на поверхности GeO_2 ; количество необратимо адсорбированного кислорода составляет $3 \div 4 \cdot 10^{13}$ молек/см², или примерно 5—7% от величины суммарной адсорбции. Кривая 3 — результаты измерений термодесорбции: весь необратимо адсорбированный кислород выделился после повышения температуры до 180°K , т. е. он сравнительно слабо связан с поверхностью. Адсорбция аргона при 80°K полностью обратима.

Кривая 1 на рис. 2 соответствует поглощению газов в процессе измельчения 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°K . При продолжительном измельчении рост поверхности (кривая 2) прекращает-

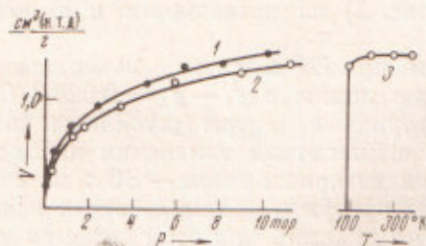


Рис. 1. Адсорбция кислорода на поверхности GeO_2 . 1 — сразу после измельчения (80°K), 2 — после откачки (6 час., 80°K) до равновесного давления 10^{-3} тор, 3 — термодесорбция

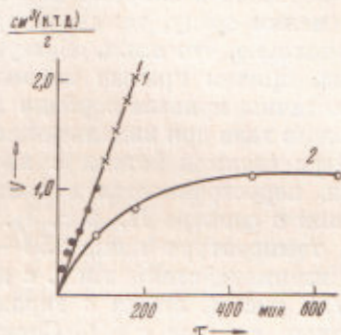


Рис. 2. Сорбция газов (аргон, кислород) в процессе измельчения GeO_2 (1) и адсорбция на сформированной поверхности (2)

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°K специфическую адсорбцию кислорода на сформированной поверхности и интенсивную объемную сорбцию газов в процессе разрушения твердых тел.

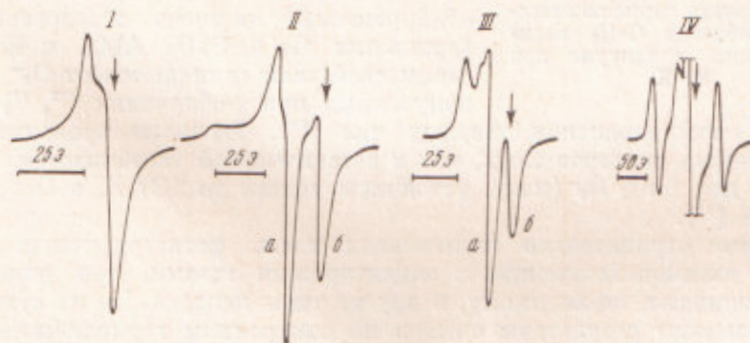


Рис. 3. Спектры э.п.р. образцов GeO_2 после измельчения в вакууме (I) и последующем взаимодействии с O_2 (II) и SO_2 (III); IV — измельчение в атмосфере N_2 . Стрелкой отмечено положение g -фактора свободного электрона

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 GeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 и 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°K).

На рис. 3 представлены спектры э.п.р. парамагнитных центров 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°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 — SO_2 : на спектре *III*, рис. 3, линия *a* характеризует продукты взаимодействия поверхностных центров с 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°K молекул O_2 на свежобразованной поверхности 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 O_2^- или SO_2^- .

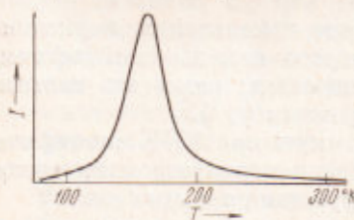


Рис. 4. Кривая термолюминесценции образца GeO_2 после измельчения в вакууме при 80°K

Характерно, что ион-радикалы O_2^- и SO_2^- , обнаруженные на вновь образованных поверхностях GeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 и BaSO_4 , по своим свойствам отличаются от O_2^- и SO_2^- , полученных при γ -облучении (¹², ¹³) или частичном восстановлении твердых тел (¹⁴). Различие проявляется как в параметрах спектров э.п.р., так и в термической устойчивости. Так, например, для SnO_2 O_2^- (мех), устойчивы только до 180°K , а O_2^- (терм) — до 300°K (¹⁵).

Помимо отрицательно заряженных п.м.д., регистрируемых методом э.п.р. и взаимодействующих с акцепторными газами, при измельчении 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 GeO_2 после измельчения образца в вакууме при 80°K и последующем его нагревании до 300°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 GeO_2 в вакууме при 80°K и последующем впуске различных газов (CH_4 , C_2H_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 GeO_2 в атмосфере соответствующего газа.

На рис. 3, *IV*, для примера, показан спектр э.п.р., возникающий при измельчении GeO_2 в атмосфере H_2 . В этом спектре, помимо интенсивной линии первичных п.м.д., наблюдается дополнительный сигнал, полная ши-

рина которого 120 ± 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 термолуминесценции.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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