

## СВЯЗЬ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО $\text{MoO}_3$ С ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ МАЭК $\text{ME}/\text{MoO}_3$ \*

М. В. Сивак<sup>1</sup>, А. Н. Стрелецкий<sup>2</sup>, И. В. Колбанев<sup>2</sup>, Е. Н. Дегтярев<sup>3</sup>

**Аннотация:** Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), комбинационного рассеивания, рентгеноструктурного анализа и адсорбции/десорбции изучены особенности образования и термической релаксации дефектной структуры парамагнитных центров (ПМЦ), микроискажения, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), внешняя поверхность) механически активированного (МА)  $\text{MoO}_3$ . Механическую активацию можно разделить на две стадии. На стадии раскола наблюдается измельчение частиц  $\text{MoO}_3$  до наноразмерного состояния (60 нм). На стадии трения происходит накопление микроискажений и ПМЦ, а также фазовый переход из орторомбической в моноклинную фазу. Обнаружено, что отжиг МА  $\text{MoO}_3$  сопровождается выделением молекулярного кислорода. Показано, что выделение кислорода из МА образцов начинается при той же температуре (230–250 °С), что и гибель ПМЦ и микроискажений, накопленных при механической активации. В том же температурном диапазоне наблюдается группировка кислородных вакансий в протяженные структуры — прекурсоры кристаллического сдвига. Высказано предположение, что молекулярный кислород образуется за счет мостиковых атомов кислорода из искаженных механической активацией цепочек  $\text{Mo}(\text{O}_2)\text{—O—Mo}(\text{O}_2)$ . При температурах выше 450 °С происходит рекристаллизация, обратный переход из моноклинной в орторомбическую фазу, а также выделение фазы  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

**Ключевые слова:** механическая активация, механохимия, МАЭК,  $\text{MoO}_3$ , дефектная структура

### Литература

1. Dreizin E. Metal-based reactive nanomaterials // Prog. Energ. Combust. Sci., 2009. Vol. 35. P. 141–167.
2. Долгобородов А. Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель–горючее // ФГВ, 2015. Т. 51. № 1. С. 102–116.
3. Долгобородов А. Ю., Стрелецкий А. Н., Махов М. Н., Теселкин В. А., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А., Форттов В. Е. Перспективные энергетические материалы на основе наноразмерных частиц кремния и твердых окислителей // Хим. физика, 2012. Т. 31. № 8. С. 37–44.
4. Py M. A., Schmid Ph. E., Vallin J. T. Raman scattering and structural properties of  $\text{MoO}_3$  // Il Nuovo Cimento, 1976. Vol. 38B. P. 271.
5. Сивак М. В., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Леонов А. В., Дегтярев Е. Н., Перменов Д. Г. Дефектная структура наноразмерного механически активированного  $\text{MoO}_3$  // Коллоидный ж., 2015. Т. 77. № 3. С. 355–363.
6. Dyrek K., Labanowska M. Electron paramagnetic resonance investigation of the paramagnetic centres in polycrystalline  $\text{MoO}_3$  // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991. Vol. 87. No. 7. P. 1003.
7. Mestl G., Verbruggen N. F. D., Knozinger H. Mechanically activated  $\text{MoO}_3$ . 2. Characterization of defect structures // Langmuir, 1995. Vol. 11. P. 3035, 3795.

Поступила в редакцию 29.12.16

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00178а и № 16-29-01030а) и программы № 14П Президиума РАН.

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, chayok1988@gmail.com

<sup>2</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, str@center.chph.ras.ru

<sup>3</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, degen@chph.ras.ru