

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Ш. МОШКОВСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКИСИ ЦИНКА
НА ЕЕ СПЕКАНИЕ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VI 1951)

Хорошо известно, что нагревание кристаллического высокодисперсного порошка при достаточно высоких температурах вызывает процесс спекания, заключающийся в том, что маленькие зерна постепенно срастаются в компактный поликристаллический агрегат.

Тамманн и Зворыкин (1), исследуя спекание различных веществ, установили, что для веществ одного и того же типа температура начала спекания зависит от температуры плавления. У окислов температура начала спекания равна обычно $0,8 t_{пл}$. Из этих исследований можно было сделать вывод, что только химическая природа вещества определяет процесс спекания, а метод приготовления не должен оказывать существенного влияния на спекание.

Мы исследовали влияние метода приготовления на спекание окиси цинка. Изучению подверглись два образца окиси цинка, из которых один был получен разложением карбоната цинка при 350° («пиrolитический» образец), а другой — путем испарения металлического цинка в электрической дуге («дуговой» образец). Подробнее методика приготовления этих двух образцов описана в другом месте (2). Исследование показало, что в то время как в пиrolитическом образце спекание начинается уже при температуре 500° , у дуговой окиси цинка размеры кристалликов не изменяются даже при нагревании до 1000° .

Такое различие в поведении двух образцов окиси цинка можно объяснить следующим механизмом спекания. Нагревание окиси цинка в вакууме приводит к образованию некоторой концентрации междуузельных ионов цинка и дырок, образовавшихся в результате испарения атомов кислорода (4). Испарение каждого атома кислорода приводит к появлению двух электронов в кристаллической решетке, которые могут, с одной стороны, улавливаться по соседству с междуузельными ионами цинка или вакантными анионными местами, а с другой, — на энергетических уровнях нарушений кристаллической решетки.

Опытами Вергунас (5) было показано, что в окиси цинка существуют разные энергетические уровни нарушений. При спекании, благодаря повышенной температуре происходит диффузия междуузельных ионов цинка из одного кристаллика через близко соприкасающиеся поверхности в другой кристалл и, кроме того, диффузия кислорода, которая осуществляется перескакиванием атома кислорода в дырку с уловленными двумя электронами.

Если нарушения кристаллической решетки велики, то они имеют наиболее глубокие энергетические уровни порядка 1,4 эв, которые прочно удерживают электроны. В этом случае не происходит захвата элект-

трона дыркой, оставшейся после испарения кислорода, и перенос вещества, необходимый для осуществления спекания, затрудняется. Наоборот, если кристалл имеет небольшие дефекты, соответствующие энергетическим уровням 0,4—0,6 эв, то электроны могут оставаться после испарения кислорода в вакантных анионных местах, и диффузия ионов кислорода, оставшихся в решетке, будет способствовать спеканию.

Согласно предлагаемой схеме можно ожидать, что пиролитическая окись цинка должна обладать менее глубокими энергетическими уровнями, чем дуговой образец. Качественно это подтверждается цветом люминесценции: при возбуждении ультрафиолетовым светом пиролитическая окись цинка светится красным светом, а дуговая — голубовато-зеленоватым⁽³⁾.

Нам кажется вероятным, что действие промоторов (например небольших добавок окиси хрома к окиси цинка) в отношении придания термической устойчивости катализаторам связано с тем, что небольшая примесь промотора создает в кристаллической решетке катализатора столь глубокие энергетические уровни, что процесс спекания резко замедляется.

В заключение отметим, что из электронного механизма катализа, развиваемого С. З. Рогинским и Ф. Ф. Волькенштейном⁽⁶⁾, следует, что качество активных центров у пиролитического и дугового образца должно быть различно. И действительно, величина энергии активации по отношению к реакции разложения метилового спирта равна 28 000 кал/моль, а у дуговой окиси цинка — около 50 000 кал/моль⁽³⁾.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
8 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Тамманн и A. Sworykin, *Zs. anorg. u. allg. Chem.*, **178**, 46 (1928).
² А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 4, 354 (1949).
³ А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, *АН*, **72**, 339 (1950).
⁴ Ваутбаш и Вагнер, *Zs. phys. Chem.*, **22 B**, 181 (1933).
⁵ Вергунас, *Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та*, в. 24, 184 (1947).
⁶ С. З. Рогинский и Ф. Ф. Волькенштейн, *Катализ. Тр. Всес. совещ. по гетерогенному катализу при АН УССР*, Изд. АН УССР, 1950.