

УДК 535.378

**МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФАТА ЦЕРИЯ  
В АТМОСФЕРЕ СМЕСИ O<sub>2</sub> С БЛАГОРОДНЫМИ ГАЗАМИ**© А. А. Тухбатуллин<sup>2\*</sup>, Г. Л. Шарипов<sup>2</sup>, А. А. Галина<sup>1</sup>, А. Г. Мустафин<sup>1</sup><sup>1</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: adiska0501@gmail.com

Проведено исследование механолюминесценции сульфата церия во время напуска в рабочую ячейку смесей молекулярного кислорода и благородных (He, Ne, Ar, Kr) газов. В спектре свечения в видимой и ИК области в составе газовой люминесценции зарегистрированы линии атомов благородных газов и атома O\*, возникающего при механохимическом разложении O<sub>2</sub>. Обнаружено, что при увеличении содержания молекулярного кислорода в смеси, интенсивность линий благородных газов снижается. При этом интенсивность линии O\* сначала растет, а затем снижается. Максимум люминесценции соответствует содержанию O<sub>2</sub> в смеси 25–30%. Одной из причин этого эффекта, по-видимому, является достижение оптимальных составов смесей с наиболее эффективной генерацией электрических разрядов, ответственных за механолюминесценцию.

**Ключевые слова:** механолюминесценция, благородные газы, кислород, линии O, механохимия.

**Введение**

Способность различных твердотельных веществ к люминесценции при механическом воздействии на них (механолюминесценция, МЛ) в последние годы привлекает все больший интерес исследователей, что связано с перспективами практического применения данного явления [1–2]. В основном предлагается создавать устройства для прогнозирования и отслеживания разрушения различных объектов при помощи нанесенных механолюминесцентных составов [1]. Отметим, что спектр МЛ некоторых твердотельных веществ в атмосфере воздуха, помимо собственного свечения (совпадающего со спектром фотолюминесценции), может содержать также свечение молекулярного азота [1–3], спектр которого содержит линии N<sub>2</sub>\* и N<sub>2</sub><sup>+</sup>\*, наблюдаемые в электрическом разряде в атмосфере молекулярного азота. Источником возбуждения N<sub>2</sub> при МЛ являются разряды, возникающие между разноименно заряженными стенками трещин или поверхностями кристаллов вследствие их электризации во время разрушения. Совпадение со спектром разрядов позволяет предположить возможность возбуждения различных газов, присутствующих в окружающей кристаллы атмосфере, или намеренно введенных в нее во время МЛ. Действительно, в работах [4–9] были проведены исследования МЛ кристаллов с изменением состава газовой атмосферы. Зарегистрировано свечение атомов благородных газов (He, Ar, Ne, Kr, Xe) [5–7; 10], а также продуктов механохимического разложения некоторых многоатомных газов (углеводороды, кислород) [4–5; 8–10]. Показано, что некоторые многоатомные газы оказывают тушащее действие на свечение N<sub>2</sub> и на собственное свечение кристаллов при МЛ.

Наличие газовой фазы свечения в спектре МЛ и эффектов его тушения открывают возможность использовать влияние атмосферы различных газов на МЛ для спектроскопического анализа газов и их смесей [11]. Для этого необходимо изучить МЛ в атмосфере более широкого круга газов и их смесей. В рамках этих исследований в настоящей работе рассмотрена механолюминесценция сульфата церия во время введения в кристаллический слой смеси газов O<sub>2</sub> с He, Ne, Ar и Kr для выявления закономерностей действия смеси этих газов на спектральный состав и интенсивность газовой фазы свечения при МЛ.

**Экспериментальная часть**

Для экспериментов использовали кристаллогидрат Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (99.99%, Lanhit) с интенсивной МЛ [1–2]. Для возбуждения механолюминесценции использовали установку, ранее описанную в работе [12]. Кристаллы (200–250 мг) помещали в кювету, которые подвергали механическому воздействию с помощью 4-хлопастной мешалки (1000 об/мин), изготовленной из фторопластовой трубки. Во время регистрации спектров МЛ производился напуск молекулярного кислорода и благородных газов (He, Ne, Ar и Kr), а также их смесей. В плотно закрытую кювету газ подавался с помощью трубки, подведенной к слою кристаллов со скоростью подачи до 10 мл/сек. При исследовании МЛ в смесях газов рабочую смесь предварительно подготавливали путем смешивания точно отобранных с помощью шприца индивидуальных газов в один специальный объем. Перед проведением измерений проводился напуск газов в течение 5 мин. МЛ проводили при комнатной температуре. Регистрация

спектров МЛ осуществлялась на спектрофлуориметрах Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon), с детектором света Hamamatsu R928P и Aminco-Bowman с Hamamatsu R3896.

### Результаты и их обсуждение

Перед регистрацией свечения в смесях газов на спектрофлуориметрах вначале были проведены предварительные эксперименты по МЛ сульфата церия во время напуска в рабочую ячейку индивидуальных газов для определения базовых линий, по которым будет осуществлена идентификация газовой компоненты в этих смесях. В атмосфере одноатомных благородных (He, Ne, Ar и Kr) газов, как было показано ранее [5; 7; 10], в спектре МЛ с хорошей интенсивностью регистрируются линии атомов этих газов, к тому же наблюдается общий рост интенсивности МЛ. Напротив, во время напуска молекулярного кислорода люминесценция  $N_2$  полностью подавляется, однако в спектре МЛ в ИК области регистрируется свечение атома кислорода (образующегося в результате механохимического разложения  $O_2$ ) [5]. Аналогичное тушащее действие кислород, как и следовало ожидать, оказывает и на люминесценцию атомов благородных газов. В тоже время, в спектре МЛ при деструкции сульфата церия в атмосфере смеси благородных газов и молекулярного кислорода, наблюдается совместное свечение атома благородного газа и атома кислорода. К примеру, на *рис. 1* приведены спектры МЛ сульфата церия при напуске криптона, молекулярного кислорода и их смеси. Как можно заметить, в смеси  $O_2/Kr$  (1:1) в спектре в области 740–800 нм наблюдаются два максимума, соответствующие линиям атома Kr (~760 нм) и атома O (~777 нм). В тоже время, постепенное увеличение содержания  $O_2$  в смеси с благородным газом приводит к заметному снижению интенсивности линий атомов исследованных газов (He, Ne, Ar, Kr) в спектрах МЛ.

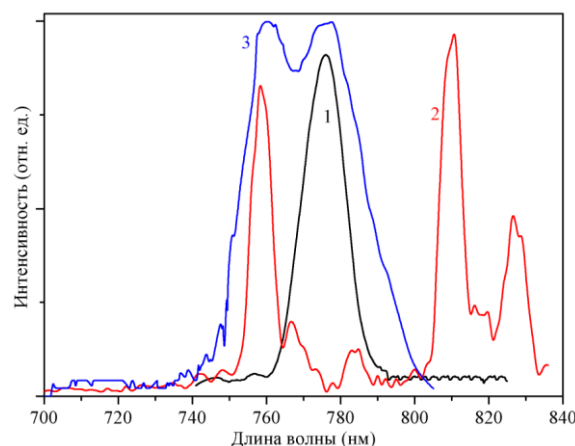


Рис. 1. Спектры МЛ  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  в ИК области при напуске  $O_2$  (1), Kr (2) и смеси  $O_2/Kr$  (3).

Например, из приведенных зависимостей интенсивностей свечения атомов Ar и Kr от содержания молекулярного кислорода в смеси (*рис. 2*) можно заметить, что при увеличении содержания  $O_2$  интенсивность линий атомов благородных газов уменьшается. Подобное тушащее действие добавок различных молекулярных газов на люминесценцию в плазме благородных газов хорошо известный эффект. В частности, подавление свечения атома аргона многоатомными газами, в том числе  $O_2$ , наблюдали в работах [13–16]. Тушение люминесценции, по-видимому, обусловлено резонансным переносом энергии от возбужденных атомов Ar на молекулы  $O_2$ . Отметим также другую особенность, которая наблюдается при МЛ в смесях  $O_2$ /благородный газ, а именно, зависимость интенсивности линии атома кислорода от содержания  $O_2$  в смеси. Из *рис. 2* видно, что интенсивность линии светоизлучающего продукта механохимического разложения  $O_2$  ( $O^*$ , 777 нм) сначала растет по мере увеличения содержания молекулярного кислорода в смесях, а затем уменьшается. Максимум ее интенсивности достигается при 25–30% об. содержания  $O_2$  в благородном газе.

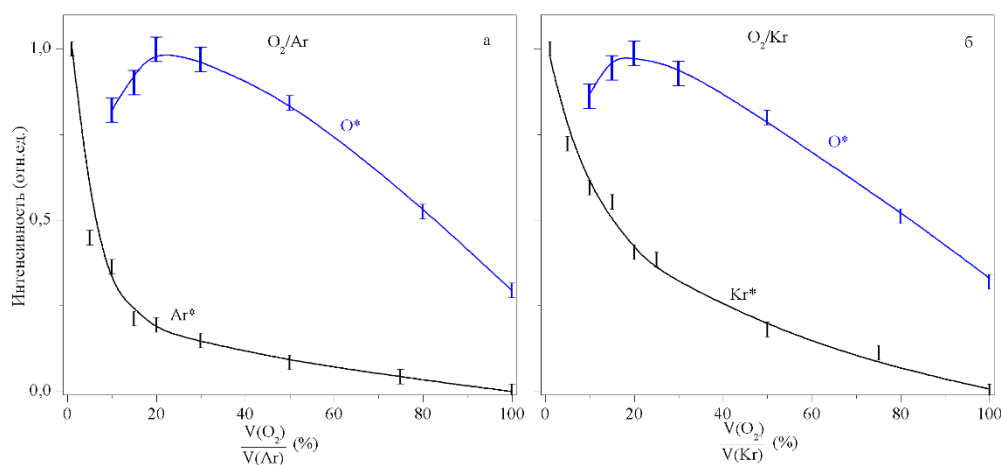


Рис. 2. Зависимости интенсивностей свечения  $Ar^*$ ,  $Kr^*$  и  $O^*$  от содержания молекулярного кислорода в смеси  $O_2/Ar$  (а) и  $O_2/Kr$  (б) во время МЛ сульфата церия.

Так как люминесценция в ходе механодеструкции (особенно для газовой компоненты спектра МЛ) возникает в основном в результате электризации и возникновения сильных локальных электрических полей [17–18], по-видимому, рост интенсивности линии  $O^*$  происходит из-за достижения оптимальных значений содержания  $O_2$  в благородном газе. В этой области концентраций  $O_2$  в смесях с благородными газами, вероятно, имеет место наиболее эффективное накопление электрических зарядов во время механического воздействия на кристаллы сульфата церия, вследствие чего поддерживается стабильный газовый разряд, а также снижается пробивное напряжение. В результате в микротрещинах увеличивается вероятность последующего электрического пробоя, и соответственно, наблюдается интенсивная линия  $O^*$ .

Так, например, ранее были рассмотрены различные электрофизические особенности разрядов в бинарных смесях углеводородных газов с благородными газами [19–20], где обнаружено, снижение пробивного напряжения при варьировании состава смеси. Подобное уменьшение пробивного напряжения наблюдается также в смесях  $O_2$  с благородными газами [21–23]. По мере увеличения содержания благородного газа, например, Ag в смеси с  $O_2$  от 0 до 90% пробивное напряжение снижается с 400 до ~300 В [22–23]. Данный факт указывает на наличие в смеси эффекта Пеннинга [24].

Помимо снижения пробивного напряжения, возбужденные атомы благородных газов также могут ускорять диссоциацию молекулярного кислорода, за счет переноса энергии с высоколежащих уровней возбужденного состояния атомов на молекулу  $O_2$  [15].

Эффект непрерывного снижения интенсивности люминесценции благородных газов в присутствии кислорода в бинарных смесях, по-видимому, обусловлен совокупным действием нескольких факторов: падением концентрации благородных газов, тушением их возбужденных атомов молекулами и/или атомами кислорода и изменением электрофизических параметров смесей. Процессы тушения атомов благородных газов кислородом могут вносить свой вклад и в увеличение интенсивности люминесценции атома O на начальном участке концентрационной зависимости, вследствие сенсibilизации его свечения.

### Выводы

Таким образом, при МЛ сульфата церия, во время напуска смеси молекулярного кислорода и благородных газов, в спектрах МЛ в составе газовой компоненты зарегистрировано совместное свечение атомов благородных газов, а также продукта механохимического разложения  $O_2$  – атома  $O^*$ . Обнаружено тушение свечения атомов He, Ne, Ar и Kr при увеличении содержания  $O_2$  в смеси. К тому же наблюдается сильная зависимость интенсивности

люминесценции  $O^*$  от содержания молекулярного кислорода в благородном газе. Постепенное увеличение концентрации молекулярного кислорода в смеси приводит к росту интенсивности линии атома  $O^*$ , которая достигает максимума при 25–30% об. содержания  $O_2$  в благородном газе. Наблюдаемый рост интенсивности свечения  $O^*$ , по-видимому, связан с изменением электрофизических свойств газовой среды, в которой происходит МЛ сульфата церия: эффективное накопление электрических зарядов, снижение пробивного напряжения. Вследствие этого происходит поддержание стабильного газового разряда за счет увеличения вероятности электрического пробоя в микротрещинах, и соответственно, наблюдается рост интенсивности люминесценции  $O^*$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках научного проекта №17-42-020200.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Olawale D. O., Okoli O. O. I., Fontenot R. S., Hollerman W. A. (eds.). In Triboluminescence: theory, synthesis, and application. Springer International Publishing: Switzerland, 2016. 454 p.
2. Bünzli J. C. G., Wong K. L. Lanthanide mechanoluminescence // J. Rare Earth. 2018. V. 36. P. 1–41.
3. Sage I., Bourhill G. Triboluminescent materials for structural damage monitoring // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 231–245.
4. Nakayama K., Nevshupa R. A. Characteristics and pattern of plasma generated at sliding contact. // J. Tribol. 2003. V.125. P. 780–787.
5. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Abdрахманов A. M. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 175–177.
6. Alexander A. J. Interfacial ion-transfer mechanism for the intense luminescence observed when opening self-seal envelopes // Langmuir. 2012. V. 28. P. 13294–13299.
7. Тухбатуллин А. А., Шарипов Г. Л., Абдрахманов А. М., Муфтахутдинов М. Р. Механолюминесценция сульфатов тербия и церия в атмосфере благородных газов // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. №5. С. 747–750.
8. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Bagautdinova A. R. New triboluminescence emitters of inorganic lanthanide salts in  $CH_4$  and  $C_2H_2$  atmosphere // J. Lumin. 2016. V. 173. P. 127–129.
9. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Gerasimov D. N. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons  $C_xH_y$  during tribodestruction of cerium and terbium salts // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 335–338.
10. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Galina A. A. Mechanoluminescence of Ce/Tb inorganic salts in methane–acetylene mixtures with inert gases // Luminescence. 2018. URL: <https://doi.org/10.1002/bio.3533>
11. Шарипов Г. Л., Тухбатуллин А. А., Багаутдинова А. Р., Джемилев У. М. Способ определения углеводородных газов в газовых смесях // Патент РФ №2639580. 2017. Бюл. №36. 13 с.
12. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Bagautdinova A. R. Quenching of the electronically excited  $N_2$  molecules and  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  ions by polyatomic sulfur-containing gases upon triboluminescence of inorganic lanthanide salts // Luminescence. 2017. V. 32. P. 824–828.
13. Zhu W., Inspektor A., Badzian A. R., McKenna T., Messier R. Effects of noble gases on diamond deposition from methane-hydrogen microwave plasmas // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 1489–1496.
14. Yanguas-Gil A., Focke K., Benedikt J., Von Keudell A. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure

- microplasma jet for Ar/CH<sub>4</sub> Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Ar/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixtures // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 103307.
15. Rauf S., Kushner M. J. Argon metastable densities in radio frequency Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/CF<sub>4</sub> electrical discharges // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 2805–2813.
  16. Chung T. H., Ra Kang H., Keun Bae M. Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled Ar/O<sub>2</sub>/Ar-O<sub>2</sub> plasmas // Phys. Plasma. 2012. V. 19. P. 113502.
  17. Heinicke G. Tribochemistry. Akademie-Verlag, Berlin 1984. 495 p.
  18. Collins A. L., Camara C. G., Van Cleve E., Putterman S. J. Simultaneous measurement of triboelectrification and triboluminescence of crystalline materials // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 013901.
  19. Liu Y. H., Li J., Liu D. P., Ma T. C., Benstetter G. Properties and deposition processes of a-C:H films from CH<sub>4</sub>/Ar dielectric barrier discharge plasmas // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5819–5822.
  20. Nakamura Y. Electron swarm parameters in pure C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar mixtures and electron collision cross sections for the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecule // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 365201.
  21. Wei L. S., Yuan D. K., Zhang Y. F., Hu Z. J., Dong G. P. Influence of inert gas addition on electric breakdown using dielectric barrier discharge in oxygen // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2014. V. 67. P. 10802.
  22. Khalaf M. K., Agool I. R., Muslim S. H. A. Electrical characteristics and plasma diagnostics of (Ar/O<sub>2</sub>) gas mixture glow discharge // IJAIEEM. 2014. V. 3. №8. P. 113–119.
  23. Khalaf M. K., Agool I. R., Muslim S. H. A. Influence of inter-electrode distance, gas mixing, magnetic field and cathode material on breakdown voltage of lab-made DC magnetron sputtering device // IJAP. 2014. V. 10. №4. P. 21–25.
  24. Penning F.M. Ionization by metastable atoms // Naturwissenschaften. 1927. V. 15. P. 818.

*Поступила в редакцию 03.09.2018 г.*

## MECHANOLUMINESCENCE OF CERIUM SULFATE IN THE MEDIA OF O<sub>2</sub> MIXED WITH DIFFERENT NOBLE GASES

© A. A. Tukhbatullin<sup>2\*</sup>, G. L. Sharipov<sup>2</sup>, A. A. Galina<sup>1</sup>, A. G. Mustafin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup>Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, RAS  
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: adiska0501@gmail.com

Mechanoluminescence of cerium sulfate during injection of mixtures of molecular oxygen and different noble gases (He, Ne, Ar, and Kr) into a working cell was studied. The spectrum of gas-phase luminescence contains the lines of noble gases and O\* atom (which is the result of mechanochemical decomposition of O<sub>2</sub>) in visible and IR regions. The quenching of glow was observed for He, Ne, Ar, and Kr atoms with an increase in the amount of O<sub>2</sub> in the mixture. In addition, there was a strong correlation between intensity of O\* line and amount of molecular oxygen in noble gas. A gradual increase in concentration of O<sub>2</sub> in the mixture leads to an increase in intensity of O\* line, being maximum at 25–30 vol% of the O<sub>2</sub> content in the noble gas. An increase in intensity of O\* is probably due to a change in electrophysical properties of the gaseous medium, in which mechanoluminescence of cerium sulfate occurs (the effective accumulation of electric charges, and a decrease in the breakdown voltage). As a result, a stable gas discharge is maintained due to an increase in probability of electrical breakdown in microcracks. In addition, the excited atoms of noble gases can also accelerate the dissociation of O<sub>2</sub> due to energy transfer from the high-lying levels of the excited state of atoms to O<sub>2</sub>. Moreover continuous decrease in intensity of noble gases lines in the presence of O<sub>2</sub> in binary mixtures is apparently due to several factors: a decrease in concentration of noble gases, a quenching of their excited atoms with O<sub>2</sub> and/or O, and a change in electrophysical parameters of the mixtures.

**Keywords:** mechanoluminescence, noble gases, oxygen, O lines, mechanochemistry.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Olawale D. O., Okoli O. O. I., Fontenot R. S., Hollerman W. A. (eds.). In Triboluminescence: theory, synthesis, and application. Springer International Publishing: Switzerland, 2016.
2. Bünzli J. C. G., Wong K. L. J. Rare Earth. 2018. Vol. 36. Pp. 1–41.
3. Sage I., Bourhill G. J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. Pp. 231–245.
4. Nakayama K., Nevshupa R. A. J. Tribol. 2003. V.125. Pp. 780–787.
5. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Abdрахманов A. M. J. Lumin. 2012. Vol. 132. Pp. 175–177.
6. Alexander A. J. Langmuir. 2012. Vol. 28. Pp. 13294–13299.
7. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Abdрахманов A. M. Optika i spektroskopiya. 2014. Vol. 116. No. 5. Pp. 747–750.
8. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Bagautdinova A. R. J. Lumin. 2016. Vol. 173. Pp. 127–129.
9. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Gerasimov D. N. J. Lumin. 2018. Vol. 197. Pp. 335–338.
10. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L., Galina A. A. Luminescence. 2018. URL: <https://doi.org/10.1002/bio.3533>
11. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Bagautdinova A. R., Dzhemilev U. M. Patent RF No. 2639580. 2017. Byul. No. 36.
12. Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A., Bagautdinova A. R. Luminescence. 2017. Vol. 32. Pp. 824–828.
13. Zhu W., Inspektor A., Badzian A. R., McKenna T., Messier R. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. Pp. 1489–1496.
14. Yanguas-Gil A., Focke K., Benedikt J., Von Keudell A. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. Pp. 103307.
15. Rauf S., Kushner M. J. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. Pp. 2805–2813.
16. Chung T. H., Ra Kang H., Keun Bae M. Phys. Plasma. 2012. Vol. 19. Pp. 113502.
17. Heinicke G. Tribochemistry. Akademie-Verlag, Berlin 1984.
18. Collins A. L., Camara C. G., Van Cleve E., Putterman S. J. Rev. Sci. Instrum. 2018. Vol. 89. Pp. 013901.
19. Liu Y. H., Li J., Liu D. P., Ma T. C., Benstetter G. Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 200. Pp. 5819–5822.
20. Nakamura Y. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. Vol. 43. Pp. 365201.
21. Wei L. S., Yuan D. K., Zhang Y. F., Hu Z. J., Dong G. P. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2014. Vol. 67. Pp. 10802.
22. Khalaf M. K., Agool I. R., Muslim S. H. A. IJAIEM. 2014. Vol. 3. No. 8. Pp. 113–119.
23. Khalaf M. K., Agool I. R., Muslim S. H. A. IJAP. 2014. Vol. 10. No. 4. Pp. 21–25.
24. Penning F.M. Naturwissenschaften. 1927. Vol. 15. Pp. 818.

Received 03.09.2018.