

УДК 541.124-13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ЛОГАЧЕВ, А. С. ДМИТРИЕВ, [П. Ф. ПОХИЛ]

## О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 IX 1973)

В последнее время в работах, касающихся горения и разложения перхлората аммония (ПХА) (1-5), было показано, что катализаторы в основном оказывают влияние на ранние стадии разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Однако механизм реакций ввиду их сложности еще недостаточно выяснен (6-12).

В настоящей работе действие катализаторов рассматривается на основании механизма разложения ПХА, который нами предложен в (10, 11). Как было показано (10), в начальной стадии разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  на поверхности кристаллов происходит образование заряженного (дебаевского) слоя. Разность потенциалов между поверхностью и объемом кристалла достигает  $\sim 0,3$ — $0,6$  в, а энергия, затрачиваемая на создание этого слоя, может составить 8—10 ккал/моль. Один из возможных механизмов действия катализаторов заключается в том, что заряженный слой образуется не за счет диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  к поверхности (недавно Овеном с сотрудниками (13) было показано, что, наиболее вероятно, электропроводность в кристаллах  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  ионная и определяется подвижностью иона  $\text{NH}_4^+$ ), а в результате контакта ПХА — катализатор. Это может привести к уменьшению энергии активации разложения ПХА, а следовательно к увеличению скорости разложения. (Предполагается, что диффузия иона  $\text{ClO}_4^-$  на поверхность кристалла лимитирует скорость разложения ПХА.)

Процесс рекомбинации электронов и дырок полупроводника с положительными и отрицательными ионами можно представить реакциями:



здесь ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  на поверхности кристалла ПХА обозначены через  $\text{M}_{\text{M},\text{s}}^+$  и  $\text{X}_{\text{x},\text{s}}^+$ ;  $\text{M}_{\text{M},\text{s}}$  и  $\text{X}_{\text{x},\text{s}}$  — радикалы;  $e'$  — электроны;  $h$  — дырки. В уравнениях (1) и (2) принимается, что ваканции  $V_{\text{M}'}$  и  $V_{\text{x}}^{\cdot}$  соответствующих ионов перемещаются с поверхности контакта ПХА — полупроводник внутрь объема ПХА.

Для любой реакции при равновесии сумма электрохимических потенциалов участвующих реагентов должна быть равна нулю. Согласно Ланге (14), электрохимический потенциал есть  $\eta_i = \mu_i + Z\epsilon\varphi$ , где  $\mu_i = \mu_i^0 + +kT \ln [i]$  — химический потенциал;  $\mu_i^0$  — энергия образования соответствующего реагента;  $[i]$  — доля мест данного типа, занятых рассматриваемым реагентом;  $\varphi$  — электрический потенциал. Для отрицательных зарядов  $Z = -1$ , для положительных  $Z = 1$ .

Так как величина дебаевского объемного заряда  $l$  тем больше, чем меньше концентрация носителей заряда, то и контактное поле проникает на большую глубину в том веществе, где концентрация носителей меньше. Для полупроводников  $l \approx 10^{-2}$ — $10^{-5}$  см, для диэлектриков (в частности, ПХА)  $l$  может достигать нескольких миллиметров (15). Следовательно, при контакте двух тел в веществе, обладающем намного меньшей проводимостью

димостью, будет лежать практически весь заряженный (объемный) слой и падение напряжения в нем будет равно контактной разности потенциалов.

Поэтому, если принять потенциал внутри кристалла ПХА равным  $\varphi=0$ , на границе контакта ПХА — полупроводник установится значение потенциала  $\varphi=\varphi_s$ . Подставляя электрохимические потенциалы в уравнения (1) и (2) и вычитая первое уравнение из второго, можно записать (для незаряженных реагентов электрохимический потенциал совпадает с химическим):

$$-\mu(M_{M,S}) + \mu(M_{M,S}^+) + \mu(X_{X,S}) - \mu_0(X_{X,S}^-) + \mu^0(V_{X^0}) - \mu^0(V_{M'}) + kT \ln \frac{[V_{X^+}]}{[V_{M'}]} - 4\sigma + 2u - 2e\varphi_s = 0, \quad (3)$$

где  $\sigma$  и  $u$  — уровень Ферми и ширина запрещенной зоны полупроводника. Учитывая равенства  $\mu(M_{M,S}) = \mu(M_{M,S}^+)$ ,  $\mu(X_{X,S}) = \mu(X_{X,S}^-)$ ;  $[V_{M'}] = [V_{X^+}]$  — разупорядочение по Шоттки (16), получаем

$$2e\varphi_s = \mu^0(V_{X^+}) - \mu^0(V_{M'}) - (4\sigma - 2u). \quad (4)$$

Если принять, что потенциал поверхности ПХА при отсутствии контакта ПХА — полупроводник определяется выражением

$$2e\varphi_0 \approx \mu^0(V_{X^+}) - \mu^0(V_{M'}), \quad (5)$$

то, как видим, значение потенциала  $\varphi_s = \varphi_0 - (2\sigma - u)/e$  зависит от параметров контактирующего с ПХА полупроводника. Следовательно, вещество будет: 1) катализатором, если потенциал  $\varphi_s < \varphi_0$  (полупроводник в этом случае заряжается положительно и как бы берет на себя функцию создания положительного поверхностного заряда, который без него возникал за счет разделения зарядов ионов самого кристалла ПХА); 2) нейтральным  $\varphi_s = \varphi_0$ ; 3) ингибитором  $\varphi_s > \varphi_0$ . Этим трем случаям будут соответствовать неравенства:  $2\sigma > u$ ,  $2\sigma \approx u$ ,  $2\sigma < u$ .

Уровень Ферми  $\sigma$  в значительной мере определяет работу выхода  $\xi$ , поэтому, исходя из данных табл. 1 для  $\xi$  и  $u$  (7), можно условно разделить вещества на катализаторы, нейтральные и ингибиторы. Так как табличные данные  $\xi$  и  $u$  в различных работах несколько расходятся, то мы взяли отношение величин  $2\xi/u$  и отнесли вещества к катализаторам, если  $2\xi/u > 1$ , к нейтральным  $2\xi/u \approx 1$  и ингибиторам  $2\xi/u < 1$  (табл. 1).

Полученное подразделение веществ находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными по разложению перхлората аммония.

Таблица 1

Катализаторы									
	C	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Cu <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$2\xi/u$	48	11	10	7,6	6,2	5,7	5,5	3,9	4
$2\xi$	4,8	9,8	13	10,6	11,8	11,1	10,4	8,2	7,8
$u$	0,1	0,9	1,25	1,4	1,9	1,95	1,9	2,1	1,9
Нейтральные									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Салмаз	CaO	BeO	LiF	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	MgO
$2\xi/u$	1,3	1,2	1,0	1,2	0,3	0,7	0,7	0,7	0,8
$2\xi$	9,4	10	0,94	8,8	4	7,6	8	10	7
$u$	7,3	8	9	7	15	10,4	11,5	14	8,7

Действие катализатора будет зависеть от качества контакта и степени покрытия кристаллов ПХА частицами катализатора. Поэтому должна наблюдаться зависимость действия катализатора на скорость разложения (горения) перхлората аммония как от размера частиц, так и от процента добавки катализатора, но в определенных пределах. Это отмечается в экспериментальных работах.

С этой точки зрения также объясняется действие на разложение ПХА гетеровалентных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , вводимых в решетку кристаллов  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (17). Следуя Крегеру (18), можно показать, что разность потенциалов  $\phi_0$  между поверхностью и объемом ионного кристалла, возникающая из-за разности в энергиях образования вакансий положительных и отрицательных ионов, определяется выражением:

$$\phi_0 = 1/2e \left[ H(V_x^\cdot) - H(V_m') + kT \ln \frac{[V_x^\cdot]}{[V_m']} \right], \quad (6)$$

где  $H(V_x^\cdot)$  и  $H(V_m')$  — энталпия образования вакансий  $V_x^\cdot$  и  $V_m'$  при  $\phi_0=0$  (т. е. когда к поверхности двигаются одинаковые количества ионов  $M^+$  и  $X^-$ ). В зависимости от соотношения  $[V_x^\cdot]/[V_m']$  между вакансиями, мы имеем в области высоких температур (для ПХА  $T > 250^\circ\text{C}$  (1)), в силу наличия дефектов по Шоттки,  $[V_m'] = [V_x^\cdot]$ , потенциал  $\phi_0$  определяется разностью энталпий образования вакансии (уравнение (6)); в области низких температур разложения ПХА, когда вводятся, например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , как показал Лидьярд для  $\text{NaCl}$  (18), концентрация вакансий  $[V_m']$  больше (в зависимости от температуры и введенной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ) на 5–10 порядков и член  $kT \ln ([V_x^\cdot]/[V_m'])$  в уравнении (6) уже не равен нулю. Это приводит к возникновению на поверхности кристалла отрицательного заряда, который препятствует диффузии ионов  $\text{ClO}_4^-$ , являющихся основными окисляющими реагентами. Разложение перхлората аммония в низкотемпературной области ( $20$ – $250^\circ$ ) должно замедлиться. И паоборот, если ввести ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , то поверхность заряжается положительно ( $[V_m'] \ll [V_x^\cdot]$ ), что способствует диффузии иона  $\text{ClO}_4^-$  и, следовательно, интенсификации разложения ПХА. Подчеркнем, что это будет выполняться в области температур, когда концентрация вакансий  $[V_m']$ , возникающих от введения иона  $\text{Ca}^{2+}$ , и вакансий  $[V_x^\cdot]$ , возникающих от введения  $\text{SO}_4^{2-}$ , будет больше концентраций вакансий, возникающих из-за дефектов по Шоттки. Заряд поверхности кристалла изменяет работу выхода вещества (положительный — уменьшает; отрицательный — увеличивает), поэтому введение гетеровалентных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$  и т. д., а также обработка ПХА ударной волной с целью создания дислокаций в кристалле, являющихся обычно стоком положительных зарядов, будет способствовать увеличению скорости разложения (горения)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Интенсификация термического разложения при введении гетеровалентных отрицательных ионов наблюдалась также на карбонате кальция, окиси серебра, сульфите серебра и других веществах (19). Так, введение в решетку  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  аниона  $\text{PO}_4^{3-}$  приводит к уменьшению периода полураспада в 1,4 раза по сравнению с периодом полураспада чистого сульфита серебра, а разложение протекает без самоускорения и начинается с максимальной скоростью. Энергия активации реакции разложения сульфита серебра с добавкой ортофосфатных анионов в интервале температур  $150$ – $180^\circ$  на  $13,1$  ккал/моль меньше, чем для разложения чистого сульфита серебра. Механическая же примесь фосфата серебра к сульфиту серебра не изменяла скорости разложения и форму кинетической кривой.

С точки зрения образования ионного заряженного слоя, можно также дать возможное объяснение остановки распада ПХА при низких температурах. Дело в том, что при достижении в процессе разложения кристаллами  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  размеров порядка дебаевского слоя ( $1$ – $5$   $\mu$ ) значительно увеличивается доля молекул ПХА, идущая на образование этого слоя. Обра-

зуется устойчивая система типа заряженных коллоидных частиц в электролите, где в середине сосредоточен отрицательный заряд (ваканции  $V_m'$ ), а снаружи положительный (ионы  $NH_4^+$ ). Как было показано Галвеем и Джекобсоном (4), после потери перхлоратом аммония при разложении в весе 30%, удельная поверхность остатка была равна  $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует размеру составляющих его частиц 3  $\mu$ , а сам он представляет собой полностью перхлорат аммония. Как видим, есть хорошая корреляция между размером частиц и величиной дебаевского слоя.

Авторы приносят глубокую благодарность О. В. Крылову и Л. Я. Марголис за обсуждение работы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
22 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. K. Galway, P. W. Jacobs, *Trans. Farad. Soc.*, **55**, 1165 (1959); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A224**, 455 (1960). <sup>2</sup> F. Solimosi, E. Krix, *J. Catal.*, **1**, 468 (1962). <sup>3</sup> F. Solimosi et al., *13 Intern. Combustion*, 1971, p. 1009. <sup>4</sup> О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков, Горение и взрывы, «Наука», 1972, стр. 75. <sup>5</sup> О. П. Куробейничев и др., *Физ. горения и взрыва*, **4**, 511 (1972); **1**, 67 (1973). <sup>6</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. <sup>7</sup> О. В. Крылов, Катализ неметаллами, Л., 1967. <sup>8</sup> К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962. <sup>9</sup> В. Ф. Комаров, В. В. Болдыров и др., Кинетика и катализ, **7**, 788 (1966). <sup>10</sup> В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Покил, ДАН, **199**, 646 (1971); **205**, 400 (1972). <sup>11</sup> В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Покил, *Физ. горения и взрыва*, **2**, 236 (1972). <sup>12</sup> Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Кинетика и катализ, **7**, 55 (1966). <sup>13</sup> G. P. Owen, J. M. Thomas, J. O. Williams, *J. Chem. Soc. Farad.*, **I**, 68, 2356 (1972). <sup>14</sup> E. Lange, F. Koepig, *Handl. Exp. Phys.*, **12**, Part 2, Akad. Verl., 1933, p. 263. <sup>15</sup> А. И. Губанов, Теория вытягивающего действия полупроводников, М., 1956. <sup>16</sup> Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М., 1969. <sup>17</sup> L. N. Масюк, V. R. Pai Vernekerg, *Proc. Roy. Soc.*, **A307**, 303 (1968). <sup>18</sup> *Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Solid State Ed. Egr.*, **10**, 1970, p. 158. <sup>19</sup> Гетерогенные химические реакции, ред. М. Н. Павлюченко, Е. А. Продан, Минск, 1965.