

КАТАЛИЗ И ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗИДОВ

Ю. А. ЗАХАРОВ, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Е. Б. ЧЕРНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Проблема направленного изменения скорости термического разложения азидов важна как с научной, так и практической точек зрения. Практическая значимость регулирования скорости разложения определяется применением азидов тяжелых металлов во взрывном деле. С другой стороны, закономерности, найденные на азиде, можно перенести и на другие объекты. С научной точки зрения также интересны связи между физическими и электрофизическими свойствами азидов и механизмом их термического разложения, а также связь электрофизических свойств катализаторов и ингибиторов с их влиянием на скорость распада.

Для регулирования скорости термического разложения, так же как и для изучения его механизма, можно применить, как известно [1], несколько методов: это методы гомофазных и гетерофазных добавок, действие излучений электрического и, возможно, магнитного поля, а также механическую обработку и т. д.

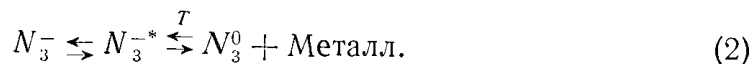
Поскольку механизм разложения представляет собой последовательность электронных и ионных стадий, то важную информацию для выяснения механизма разложения можно получить из изучения величины и типа проводимости, фотопроводимости, термоэдс, диэлектрической проницаемости, оптических и других свойств твердого соединения.

По существующим представлениям [1, 2], термическое разложение большинства неорганических азидов протекает по следующей схеме.

Термический распад начинается с разрыва или возбуждения связи между катионом и анионом, что равносильно отрыву электрона от аниона и переходу его в зону проводимости кристалла:



или возбуждению его на экситонный уровень с последующим распадом экситона:



Образовавшиеся дырки разлагаются бимолекулярно [2]



В твердом веществе идет также процесс разупорядочения в решетке, например,



Образовавшиеся ионные дефекты могут взаимодействовать с электронами, давая промежуточные или конечные продукты, например:



Возможность, направление и способы регулирования реакции распада будут зависеть от того, какие из стадий 1—5 лимитируют скорость термического разложения.

В этом направлении ранее [4] нами были поставлены опыты по влиянию гомофазных добавок на термолиз азида серебра и показано, что добавки Pb^{++} и CO_3^{--} , изменяющие концентрацию междоузельных катионов (Ag_z^{++}), не влияют на скорость термического разложения. Измерениями ионной проводимости было показано, что концентрация ионных дефектов действительно изменяется.

Далее мы изучили влияние гетерофазных примесей на термическое разложение AgN_3 . Эти данные подробно освещены в работе [6]. Здесь лишь интересно отметить, что сильными катализаторами термического разложения являются полупроводники с большой работой выхода электронов, т. е. хорошие акцепторы электронов, такие как CoO , Co_2O_3 и другие; окислы с малой работой выхода (доноры электронов) — ZnO , ThO_2 , CdO почти не влияют на термолиз (CdO несколько уменьшает скорость разложения), что хорошо согласуется со значениями контактной разности потенциалов, измеренными нами в условиях, близких к условиям опытов по термическому разложению. При разложении в присутствии катализаторов энергия активации сильно уменьшается по сравнению с чистым AgN_3 .

Подобные исследования проведены нами также с азидом свинца. В качестве гомофазных примесей мы ввели в решетку азида соосаждением ионы: Ag^+ Cu^{++} . Измерения темновой проводимости показали, что серебро увеличивает, а медь уменьшает ее. Влияние этих добавок на термическое разложение показано на рис. 1, из которого видно, что Ag^+ увеличивает, а Cu^{++} уменьшает скорость термолиза.

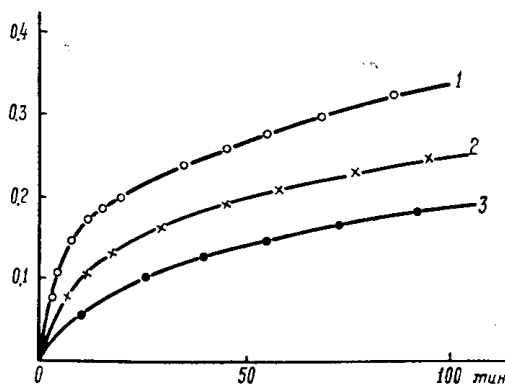


Рис. 1. Влияние добавок Ag^+ (3) и Cu^{++} (1) — 2,5 мол.% на скорость термического разложения азид свинца.

Влияние гетерофазных примесей на термический распад PbN_6 подобно влиянию их на AgN_3 . На рис. 2 показаны результаты опытов по медленному термическому разложению механических смесей CoO , Co_2O_3 , NiO , ZnO с азидом свинца. Из рисунка видно, что смеси PbN_6

с CoO и Co_2O_3 взрываются, добавление Ni_2O_3 несколько ускоряет, а ZnO замедляет термическое разложение, в то время как работа выхода электрона из окислов изменяется по ряду:

$$\varphi_{\text{Co}_2\text{O}_3} > \varphi_{\text{CoO}} > \varphi_{\text{Ni}_2\text{O}_3} > \varphi_{\text{ZnO}}.$$

В этом случае сильные катализаторы также сильно уменьшают энергию активации термоллиза. Такое же влияние оказывают добавки и на время задержки вспышки азидов свинца.

Первые данные по влиянию Ni_2O_3 , NiO , ZnO и Ag_2S на термическое разложение азидов бария, полученные нами, демонстрируются на

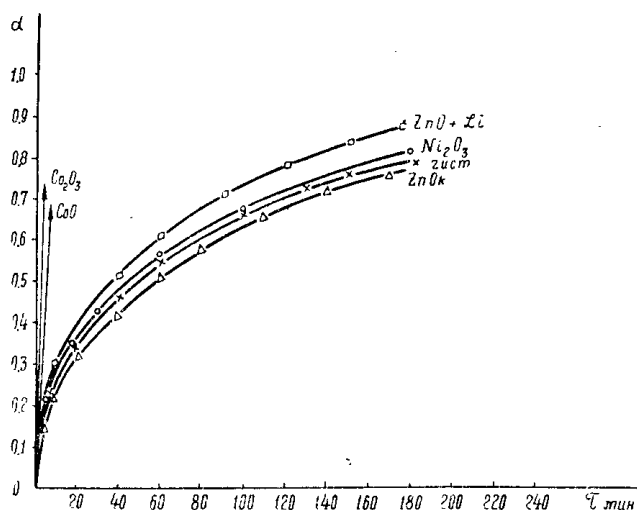


Рис. 2. Влияние гетерофазных примесей на скорость термического разложения азидов свинца; добавки взяты в количестве 10% вес.

рис. 3. Видно, что Ag_2S и ZnO незначительно изменяют скорость распада, а вещества с большой работой выхода электронов — NiO , Co_2O_3 — значительно уменьшают скорость разложения BaN_6 .

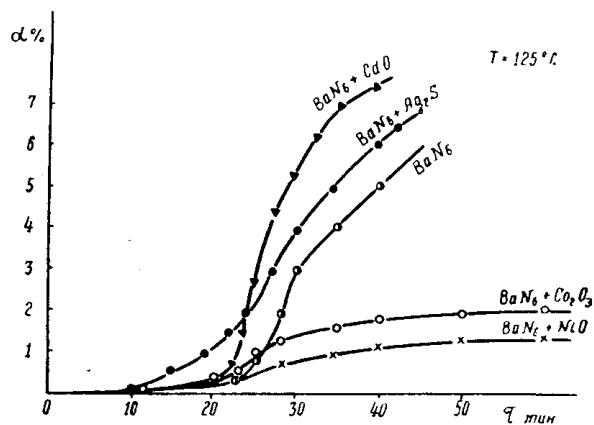


Рис. 3. Влияние гетерофазных примесей на скорость термического разложения азидов бария; добавки взяты в количестве 10% вес.

Температура вспышки азидов одновалентной меди понижается при добавлении ZnO и Ag_2S .

Все экспериментальные данные можно представить в виде таблицы.

Из таблицы видно, что имеются две группы азидов с противоположными свойствами.

Т а б л и ц а

Вещество Добавка	AgN ₃	PbN ₃	BaN ₃	CuN ₃
Me ⁺⁺	не влияет	замедл.	—	—
Me ⁺	—	ускор.	—	—
Доноры электронов	не влияют	замедл.	не влияют	ускоряют
Акцепторы электронов	ускоряют	ускоряют	замедляют	—

Обсуждение

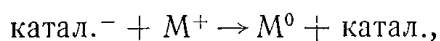
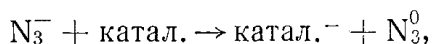
Как показано электронномикроскопическими наблюдениями [4], термическое разложение AgN₃ протекает в объеме разупорядоченных «предцентров»; этим можно объяснить невливание гомофазных добавок на термолиз азидов серебра. Указанный экспериментальный факт исключает из числа возможных лимитирующих стадий реакцию разупорядочения [4]. Если бы стадия (5) лимитировала скорость процесса, то влияние доноров и акцепторов электронов было бы противоположным наблюдаемому на опыте. Лимитировать скорость процесса, таким образом, могут стадии 1 и 3.

В ряде работ показано, что для азидов серебра выполняется соотношение Мотта [5] между оптической энергией активации возбуждения электронов и энергией активации термолиза. На основании этого был сделан вывод, что лимитирует скорость распада (стадия 1). Кинетика собственно химической стадии будет описываться при этом уравнением:

$$\frac{d[N_3]}{dt} = -K_1 [N_3^-].$$

Если согласиться с этим положением, то наблюдаемое влияние акцепторов можно объяснить лишь изменением энергии активации этой стадии, или изменением самой лимитирующей стадии.

Тогда ускорение процесса акцепторами можно объяснить появлением нового, обходного, пути стадии 1, например:



где M^+ — катион, M^0 — атом металла.

Замедление донорами можно представить себе в этом случае как увеличение концентрации электронов до такой степени, что обратная реакция стадии 1 может конкурировать с реакцией 3, однако последнее условие, по-видимому, слишком жестко.

Наши данные могут быть лучше всего объяснены, если лимитирует скорость распада (стадия 3). Тогда при увеличении концентрации электронов донорами скорость процесса должна уменьшаться из-за протекания стадии 1 справа налево, и, наоборот, акцепторы электронов будут способствовать увеличению концентрации дырок, смещая реакцию 1 вправо, и тем самым увеличивать скорость термоллиза. Собственно кинетическая стадия будет при этом описываться уравнением:

$$1/3 \cdot \frac{dN_2}{dt} = K_1 \cdot k_3 [N_3^-],$$

где K_1 — константа равновесия стадии 1, K_3 — константа скорости стадии 3 и $[N_3^-]$ — концентрация неразложившегося вещества.

Из уравнения видно, что температурная зависимость скорости термоллиза будет определяться энергиями активации реакций 1 и 3.

В литературе имеется мнение [6], что энергия активации стадии 3 мала (поскольку она протекает на поверхности) по сравнению с реакцией 1. Энергия активации этой реакции (1) равна ширине запрещенной зоны. Таким образом, энергия активации всего процесса и в этом случае равна ширине запретной зоны.

Любопытно отметить, что если бы стадия 3 была мономолекулярной, то скорость процесса была бы пропорциональна $\sqrt{K_1}$ и его энергия активации была бы равна $1/2$ ширины запретной зоны, что находится также в согласии со статистикой электронов в твердом теле, развитой в работах Мотта и Герни.

Результаты, полученные в случае PbN_6 , в основном аналогичны описанным для AgN_3 , и здесь можно привести аналогичные рассуждения относительно лимитирующей стадии. Имеются, однако, отличия во влиянии гомофазных примесей. Эти отличия могут быть связаны с тем, что в азиде свинца гораздо меньше, по сравнению с AgN_3 , концентрация акцепторов электронов (междоузельных ионов Pb_z^{++} или анионных вакансий) и изменение их концентрации ведет к изменению скорости распада.

Как видно из таблицы, BaN_6 разлагается заметно медленнее в присутствии акцепторов, т. е. эффект противоположен наблюдаемому в случае PbN_6 и AgN_3 . Этот результат можно объяснить, если считать, что скорость разложения сильно зависит от стадии 5. При этом температурная зависимость будет определяться константами равновесия стадий 4 и 1. Отчетливого ускорения термического разложения в этом случае не наблюдается возможно потому, что работа выхода электронов из BaN_6 мала, а Ag_2Su , ZnO не являются хорошими донорами электронов.

Первые результаты по вспышке CuN_3 могут быть объяснены подобным же образом, так как и в этом случае доноры электронов ускоряют распад азидов.

Из рассмотренных примеров видно, что, несмотря на общность механизма распада, методы регулирования скорости термоллиза азидов могут быть различными. Эти методы зависят от характера лимитирующей стадии.

В случае термического разложения имеет смысл говорить только о формальной лимитирующей стадии, поскольку скорость процесса будет зависеть также от констант равновесия других стадий и энергия активации распада не будет равна энергии активации лимитирующей стадии. Это открывает еще одну возможность регулирования скорости распада — изменением энергии активации равновесных стадий, константы которых входят в кинетическое уравнение процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Томск, 1963.
 2. Ф. Боуден и А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах, ИИЛ, Москва, 1962.
 3. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. В. Болдырев, Л. А. Вотина. Кинетика и катализ, 5, 5, 1964.
 4. F. P. Bowden, J. Mc. Auslan, Nature, 178, 408, 1956.
 5. М. Герни, Н. Мотт. Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ, 1949.
 6. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ (в печати) 1966.
 7. P. Gray, T. Waddington, Proc. Roy. Soc., A 241, 100, 1957.
-