

THE CONTROL OF CHEMICAL REACTIONS IN SOLID STATE

V. V. BOLDYREV

The following basic types of control of the reactivity of solids are described in this article: control of the reaction rate, control of the spatial propagation of the reaction, and control of the mechanism of the reaction.

В статье рассказывается, как в химии твердого состояния управляют химическими реакциями в твердом состоянии, когда надо изменить скорость реакции, ее развитие в объеме твердого тела, механизм процесса. Приведены примеры, показывающие как это делается в конкретных случаях.

© Болдырев В.В., 1996

УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В. В. БОЛДЫРЕВ

Новосибирский государственный университет

Проблема управления реакционной способностью твердых веществ является одной из ключевых проблем современной химии твердого тела. На реакционную способность твердых веществ влияют внешние факторы (температура, состав окружающей среды, приложенная извне механическая нагрузка) и внутренние факторы, связанные с составом твердого вещества, его структурой и наличием в кристаллах дефектов. Основные пути управления реакционной способностью твердых веществ показаны на рис. 1.

Можно выделить разные виды управления реакционной способностью. В самом простом случае можно иметь в виду изменение скорости процесса (или выхода целевого продукта), не обращая внимания на топографию процесса (то есть на то, в каком месте происходит процесс). Это самый простой и распространенный способ направленного регулирования твердофазных реакций, используемый в промышленности и лаборатории. Более сложной является задача регулирования развития реакции в пространстве. Конечная цель такого регулирования – заставить реакцию протекать в том месте



Рис. 1. Методы управления реакционной способностью твердых веществ.

твердого тела, где мы этого хотим, и осуществлять контроль за процессом по ходу его развития в пространстве. Наконец, можно поставить задачу управления не только скоростью реакции или ее развитием в пространстве, но и механизмом самой химической реакции.

Все эти вопросы чрезвычайно актуальны и важны как для теории (поскольку кинетика химических реакций в твердых фазах до сих пор еще недостаточно исследована), так и для практики в связи с чрезвычайной важностью решения вопроса о направленном регулировании химических реакций в твердой фазе в современной технике.

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Направленное регулирование скорости химических реакций обычно связано с изменением в твердом веществе числа потенциальных центров реакции. Эти центры характеризуются повышенной реакционной способностью и связаны с наличием в кристалле дефектов. Выяснению взаимосвязи между дефектами кристалла и реакционной способностью был посвящен ряд исследований. Показано, что характер влияния дефектов на скорость топохимических реакций в сильной степени зависит от механизма реакции. Так, например, реакции термического разложения можно разделить на две группы: 1) реакции, в которых разрыв связей происходит локально; 2) процессы, в которых требуется перенос заряда в решетке твердого вещества на расстояния много большие, чем межатомные. Оказалось, что на скорость реакций, относящихся к первой группе, влияют в основном дефекты, изменяющие соотношение между поверхностью и объемом кристалла или относительное число мест на поверхности, характеризующих повышенной активностью (изменение габитуса кристалла, наличие различных дефектов поверхности, дислокаций и их группировок и т.д.). Если же элементарные стадии процесса включают перенос заряда в решетке (реакция относится ко второй группе), главное влияние на скорость начинают оказывать дефекты решетки. Это относится не только к реакциям термического разложения, но и к реакциям других типов.

Обнаруженная связь между характером влияния дефектов на реакционную способность и механизмом реакции может быть использована для решения задачи направленного регулирования. Если нам известен механизм процесса, то путем подбора способа получения кристаллов и различных методов их предварительной обработки можно изменять в кристалле концентрацию именно тех дефектов, к которым данная реакция в наибольшей степени чувствительна, и тем самым осуществлять направленное регулирование.

Что может дать знание механизма при решении задачи направленного регулирования химических

реакций в твердой фазе, можно проиллюстрировать несколькими примерами.

Для интенсификации химических процессов с участием твердых веществ очень часто используется их механическая обработка. Поскольку эту операцию проводят, применяя аппаратуру, обычно предназначенную для измельчения, то и химические последствия предварительной механической обработки обычно связывают с измельчением и диспергированием твердых веществ, то есть с тривиальным изменением соотношения между поверхностью кристалла и его объемом. Однако опыт показал, что во многих случаях это не так, и что из общего количества энергии, запасаемой твердым телом и увеличивающей его реакционную способность, с увеличением поверхности связано всего несколько процентов. Остальное же приходится на накопление в кристаллах дефектов.

Поэтому главным результатом изменения реакционной способности твердых веществ вследствие механической обработки во многих случаях является не измельчение, а накопление дефектов в тех частях, которые, достигнув предельных размеров, дальше измельчиться не могут. Но, как отмечено выше, какие из этих дефектов нужны для того, чтобы изменить реакционную способность, зависит от механизма процесса. Поэтому накопление энергии в кристалле при его механической обработке не всегда сопровождается симбатным изменением его реакционной способности. Так, например, процессы растворения ионных кристаллов в полярных растворителях особенно чувствительны к линейным дефектам кристалла, так называемым дислокациям, представляющим собой неполную атомную плоскость в кристалле, и в гораздо меньшей степени чувствуют присутствие в кристаллах других дефектов, например, точечных (вакансий и междоузельных ионов). Мы изучали в Институте химии твердого тела Сибирского отделения Российской Академии наук скорость растворения фторида натрия в воде в зависимости от количества дефектов, накопленных кристаллом при механической обработке. При увеличении концентрации дефектов происходит не непрерывный рост реакционной способности, а наблюдается довольно резко выраженный максимум. Этот максимум точно соответствует тому периоду, когда накопление дислокаций в кристалле в результате механической обработки заканчивается, и его сменяет образование точечных дефектов.

Если мы хотим создать дефекты в кристалле механическим воздействием, то аппаратом, в котором будет проводиться механическая активация, должна быть не "обычная" мельница, а специальная машина, "активатор", которая позволяла бы изменять количество и скорость подведения к твердому веществу энергии, а также характер механического воздействия, определяемого соотношением между

давлением и сдвигом, чтобы получить именно те дефекты, к которым данная реакция в наибольшей степени чувствительна. Такие аппараты были созданы в Институте химии твердого тела Сибирского отделения Российской Академии наук. Их использование позволило резко интенсифицировать некоторые технологические процессы. Так, процесс получения пятиоксида ванадия из руды, занимавший ранее три последовательные шестичасовые операции спекания ванадиевой руды с содой, выщелачивания ванадата натрия с последующим превращением его в пятиокись, теперь удается проводить всего за 50 – 60 минут.

Экспериментальными исследованиями было показано, что, используя обработку в активаторе, удается перевести в растворимую в почвенных кислотах форму такие природные фосфорсодержащие соединения, как хибинские апатиты, фосфориты Каратау, апатиты Селигдарского месторождения, которые обычно становятся растворимыми только после обработки их серной или фосфорной кислотами. Повышение растворимости в этом случае связано не с тривиальным диспергированием, а с образованием в кристаллах апатита и фосфорита при их пластической деформации линейных дефектов кристалла – дислокаций.

Генерирование дефектов при механической активации можно использовать не только для разрушения твердого тела (при вскрытии руды или минерала), но и для созидания, проводя таким образом синтез органических и неорганических веществ. Метод механохимического синтеза может быть использован для малотоннажного органического синтеза. При этом удается сократить число операций при получении таких важных продуктов фармацевтической химии, как фталазол, нозепам. Кроме того, что очень важно с точки зрения экологической безопасности процесса и его экономических характеристик, можно резко сократить, а в ряде случаев и вообще избавиться от используемого в традиционных технологиях большого количества органических растворителей. Механический активатор удалось использовать для синтеза ряда интерметаллидов, сложных оксидов типа ферритов – шпинелей и перовскитов, широко используемых в промышленности. Механохимический метод позволяет получать твердые растворы металлов с аномально повышенной концентрацией смешиваемых компонентов и так называемые “наноконпозиты” – конгломераты частиц, в которых основная доля вещества приходится на межфазовую поверхность, разделяющую компоненты смеси, а также недавно обнаруженные соединения с дальним порядком, но без периодичности в структуре, так называемые икосаэдрические фазы, или квазикристаллы.

Варьируя концентрацию дефектов, можно не только увеличивать реакционную способность, но и понижать ее, когда это необходимо, например, в

случае стабилизации неорганических солей. Как это делается, покажем на примере направленного регулирования термического разложения кристаллов перхлората аммония. Работы с перхлоратом аммония были начаты нами в конце пятидесятых годов. До нас предполагалось, что перхлорат аммония при низких температурах распадается за счет переноса электрона с аниона на катион, а при высоких – за счет переноса протона с катиона на анион либо через отщепление кислорода от перхлорат-иона.

Поэтому наши исследования были начаты с выяснения механизма термического разложения на начальных стадиях процесса. Опыты с применением времяпролетной масс-спектрометрии и адиабатической калориметрии показали, что во всем интервале температур (а не только при высоких температурах, как полагали ранее) первичной стадией распада является переход протона от аммонийного иона к перхлоратному, причем стадии образования молекул аммиака и хлорной кислоты, десорбирующихся в окружающее пространство или реагирующих в поверхностном слое, обычно предшествует миграция протона по анионной подрешетке. В ходе миграции по анионной подрешетке протон может быть захвачен на дефекте, например, на дислокации, или на других ловушках – акцепторах протонов. Эта стадия, благодаря малой стабильности образующейся при этом кислоты, является началом термического разложения. Особенно эффективны в качестве ловушек хлорат-ионы. Захват протонов хлорат-ионами и последующий распад хлорноватистой кислоты сопровождаются регенерацией протонных ловушек и, таким образом, приводят к автолокализации процесса. Стадии, приводящие к локализации и автолокализации процесса, происходят прежде всего на линейных дефектах – дислокациях.

Из этих особенностей механизма вытекает и тактика управления термической стабильностью перхлората аммония, предложенная нами. Для того, чтобы перхлорат можно было долго хранить, следует: а) избегать его механической деформации, поскольку это может вызвать появление дислокаций, а это акцепторы протонов; б) при получении перхлората по возможности лучше очищать его от примеси ионов ClO_3^- ; в) допировать перхлорат, вводя в его решетку примесные ионы, являющиеся стабильными акцепторами протонов (например PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), но в отличие от хлорат-иона не разлагающиеся затем с образованием новых протонных ловушек. Эти рекомендации были затем подтверждены опытом.

Таким образом, детальное изучение механизма термического распада перхлората аммония позволило понять причины действия известных из патентной литературы добавок, стабилизирующих перхлорат аммония, и предложить новые эффективные методы его стабилизации. Установленная

нами связь между характером влияния дефектов и особенностями механизма химических реакций в твердой фазе может быть использована и для другой цели: на основании характера действия, оказываемого дефектами на ту или иную реакцию, можно получить существенную информацию, касающуюся механизма химических реакций в твердой фазе. Так был установлен механизм термического распада оксалатов и перманганатов на уровне элементарных стадий, а также получены важные сведения о механизме процессов, происходящих при механической обработке твердых веществ, действии на них ударной волны и в треках тяжелых заряженных частиц.

Несмотря на плодотворность такого подхода к решению проблемы направленного регулирования, очень скоро выяснилось, что он имеет недостатки. Успешно используемый для предсказания начальной стадии реакции метод становится неэффективным на последующих стадиях, поэтому наряду с факторами, связанными с локализацией процесса, приходится учитывать факторы, приводящие к автолокализации, то есть способности процесса регенерировать потенциальные центры реакции. Эти же факторы ответственны и за развитие реакции в пространстве.

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОСТРАНСТВЕ

Для описания развития твердофазных реакций в пространстве обычно используют теорию классических фазовых превращений, согласно которой появление зародышей новой фазы может быть рассмотрено как результат гетерофазных конфигурационных флуктуаций. При этом изменение свободной энергии образования новой фазы как результат химических превращений, происходящих в системе, может быть охарактеризовано, с одной стороны, произведением разности химических потенциалов исходного вещества и продукта реакции на число молей, с другой – работой образования новой поверхности раздела фаз. Если система достигла пересыщения, а только в таких системах и могут происходить фазовые превращения, оба члена имеют разные знаки, и поэтому изменение свободной энергии по мере роста зародыша проходит через экстремальное значение. Процесс дальнейшего роста зародышей по теории фазовых превращений рассматривается как образование двумерных зародышей на поверхности и описывается по той же схеме. В зависимости от пересыщения в системе могут происходить только рост или только образование, или то и другое вместе.

Если сопоставить основные положения теории фазовых превращений, развитой главным образом для кинетики процессов кристаллизации и конденсации, с конкретными условиями протекания химических реакций в твердой фазе, то оказывается, что простое перенесение понятий и представлений

классической теории фазовых превращений для трактовки химических процессов, происходящих в твердой фазе, не всегда корректно.

Эти трудности применения классической теории к твердофазным реакциям прежде всего связаны с тем, что твердое вещество, в котором происходит процесс, является не только инертной средой, из которой поставляется материал для образования новой фазы, но и принимает самое активное участие в элементарных стадиях процесса, как в период зародышеобразования, так и роста.

В классической теории фазовых превращений обычно предполагается, что лимитирует стадия образования новой фазы (или исчезает старая, как это постулируется при объяснении механизма травления ионных кристаллов). В случае твердофазных процессов, особенно когда между старой и новой фазами существует кристаллохимическое соответствие, или, как говорят, происходит топотаксиальный переход, эти стадии невозможно разделить. В классической теории фазовых превращений изменения состава и структуры происходят обычно одновременно, в твердофазных реакциях химическая и фазовая стадии бывают разделены как во времени, так и в пространстве. Причиной автолокализации процесса в классической теории фазовых превращений обычно считается уменьшение энергии активации зародыша при переходе от объема на поверхность; в химии твердого тела факторов, которые могут приводить к автолокализации процесса, гораздо больше.

В общем случае изменение реакционной способности вблизи того места, где началась химическая реакция в твердой фазе, можно показать следующей схемой (рис. 2). Представим, что изменение реакционной способности может быть охарактеризовано каким-то параметром ΔR (в общем случае в качестве такого параметра может быть взято относительное или абсолютное изменение константы скорости химической реакции). Отложим по оси ординат значение этого параметра, а по оси абсцисс – расстояние r от центра на поверхности или в объеме кристалла в соседние, еще не прореагировавшие, области. Зависимость ΔR от r будет характеризовать склонность процесса к автолокализации. Если в результате реакции, начавшейся на каком-то активном центре, реакционная способность не изменится, то и автолокализации процесса не произойдет. Кривая $\Delta R(r)$ просто совпадает с осью абсцисс (рис. 2а). Возьмем другой случай. Допустим, что по ходу реакции активные центры регенерируются. Тогда зависимости ΔR от r будет соответствовать кривая, результирующая действие всех перечисленных факторов. Поскольку все они, согласно принятому нами условию, приводят к увеличению скорости процесса, максимум реакционной способности будет находиться на оси ординат и постепенно уменьшаться по мере увеличения r (рис. 2б). Авто-

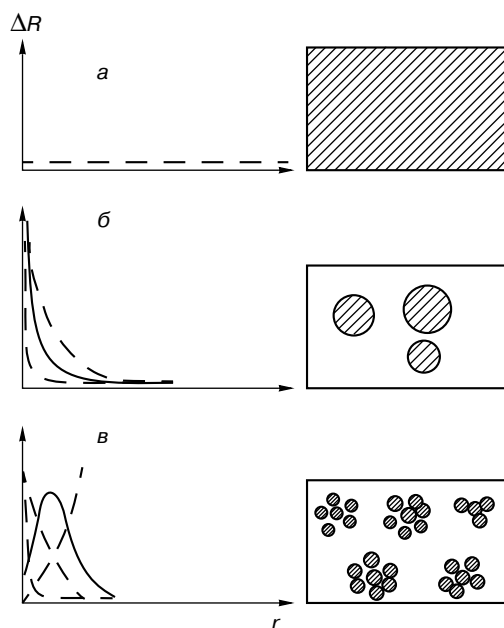


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая различные формы автолокализации.

локализация в этом случае проявится в том, что скорость роста зародыша окажется гораздо больше скорости зародышеобразования, и в качестве критерия, характеризующего степень автолокализации, может быть принято соотношение между скоростями процессов роста и образования зародышей.

Рассмотрим третью возможность. Предположим, что на границе раздела фаз между исходным веществом и продуктом реакции, как и в предыдущем случае, реакционная способность изменяется под действием нескольких факторов. Однако направление их действия различно: в то время как одни увеличивают реакционную способность, другие, наоборот, уменьшают ее. Это можно представить, если, например, на действие трех факторов из предыдущего примера, увеличивающих реакционную способность, накладывается действие четвертого фактора, тормозящего процесс (например, уменьшение концентрации межзельных ионов при термическом разложении солей серебра). Тогда максимум реакционной способности сдвинется вправо от оси ординат, а автолокализация процесса проявится не в соотношении между скоростью образования зародышей и их ростом, а в том, что новые зародыши будут образовываться преимущественно вблизи старых (рис. 2в).

Как все это реализуется в действительности, можно показать на следующем примере. При действии на кристалл бромида калия газообразного хлора образование хлорида калия происходит не сразу по всей поверхности кристалла, а начинается на некоторых особо активных его местах. Если кристалл

бромида калия расколоть пополам и образовавшиеся сколы обработать хлором, то окажется, что центры, на которых возникла реакция, образуют зеркально симметричные отражения. Это можно рассматривать как свидетельство того, что начальными центрами реакции являются одномерные дефекты — дислокации, представляющие собой неполные атомные плоскости, проходящие через весь кристалл.

Кроме локализации реакции на наиболее активных потенциальных центрах, она характеризуется еще одной существенной особенностью: реакция продолжает развиваться из начального места в соседние области кристалла, то есть наблюдается автолокализация процесса, в конечном итоге проводящая к образованию зародышей. Что же является причиной автолокализации? Естественно было ожидать, что по ходу реакции в исходном кристалле воспроизводятся, регенерируются именно те центры (или те дефекты), к которым особенно чувствительна данная реакция, то есть дислокации. Дислокации могут возникать, например, за счет напряжений на границе раздела новой и старой фаз, поскольку молекулярные объемы образующегося продукта и исходной твердой фазы различны.

Эти напряжения можно определить экспериментально. Так как бромид калия кристаллизуется в кубической системе, всякая деформация кристалла может быть обнаружена по поглощению поляризованного света. Действительно, в области, окружающей зародыш, эти упругие напряжения существуют. Однако достаточно ли этих напряжений для образования новых дислокаций в кристаллах бромида? Это можно легко проверить, поскольку величина напряжений, необходимых для образования дислокации в кристаллах бромида калия, известна и равна $G/30$, где G — модуль Юнга. Можно рассчитать напряжения, зная величину несоответствия параметров решеток на границе раздела фаз, величину модуля Юнга для KBr и модуль всестороннего сжатия для KCl , а с помощью микросонда можно предвзительно убедиться в том, что граница между исходным веществом и продуктом реакции когерентна. Результаты этих расчетов показали, что величина сдвиговых напряжений даже больше в 2 — 3 раза (от $G/11$ до $G/18$), чем нужно для образования дислокаций на границе раздела. Об этом же свидетельствуют и экспериментальные данные. При обработке скола на границе травителем, с помощью которого выявляются дислокации, было показано, что вблизи границы раздела плотность дислокаций повышается, а по мере удаления от границы раздела уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния, что согласуется с теоретическими данными.

Таким образом, стало ясно, что во многих случаях развитие химической реакции в твердом состоянии определяется не каким-то внешним воздействием, а изменениями физико-химических свойств

вещества в результате самой реакции, то есть возникает обратная связь между реакцией и реагирующим веществом. Эта обратная связь называется положительной, если в результате протекания реакции возникают условия, которые облегчают ее дальнейшее протекание (рис. 3). Если результатом реакции является возникновение условий, ее затрудняющих, обратную связь называют отрицательной.

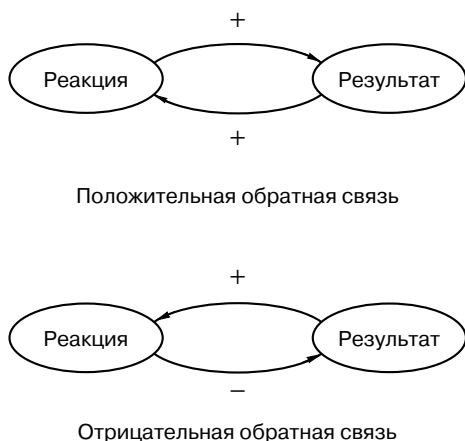


Рис. 3. Схема простейших контуров обратной связи.

Приведенные выше схемы обратной связи в реальных условиях встречаются крайне редко, поскольку обычно протекание реакции приводит не к одному, а к целому ряду результатов, влияющих на ее дальнейшее протекание. Изучение природы обратной связи — актуальная задача современной химии твердого тела, без которой нельзя представить создание научных основ управления химическими реакциями в твердой фазе на всем их протекании.

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Кроме направленного регулирования скорости реакции или развития ее в пространстве может возникнуть задача изменения ее механизма. В химии твердого тела эту задачу можно решить либо путем воздействия на стадию процесса, непосредственно связанную с разрывом химических связей, либо косвенным образом, влияя на стадию, связанную с фазовым превращением.

Примером реализации первого пути является проведение процесса разрыва связей различными способами. Так, например, неорганические соли можно разлагать, действуя на них теплом, светом, ионизирующей радиацией, или обрабатывая твердое тело механически. В каждом случае к разложению соли будет приводить свой специфический механизм, что и можно использовать для направленного регулирования механизма процесса, например, че-

редуя способы воздействия. Особенно наглядно это можно показать на примере разложения неорганических солей при их обработке в механическом активаторе. Основными физическими процессами, которые ведут при такой обработке к химическим изменениям, являются трение и излом. Трение приводит к локальным термическим очагам, что может сопровождаться термическим распадом. Процесс излома специфичен, и распад соли, сопровождающий его, не может быть сведен к тепловому механизму. Дело в том, что в хрупких веществах трещина распространяется со скоростями, близкими к скорости звука. Время жизни возбуждения на одной связи (если принять, что длина связи составляет $\sim 1 \text{ \AA}$) должно составлять $\sim 10^{-13}$ сек, что меньше частоты собственных колебаний решетки, поэтому ожидать реализации теплового механизма трудно. И действительно, ряды механической и термической устойчивости не совпадают. Состав продуктов, образующихся при раскалывании кристаллов нитратов и нитритов щелочных металлов прямо в ионном источнике масс-спектрометра, также отличается от состава продуктов термического распада. Известно, что при термическом разложении нитрата натрия всегда образуется кислород, при раскалывании же кристалла нитрата кроме кислорода выделяются азот и оксид азота. Еще больше различий между термолизом и механолизом нитрида натрия. При раскалывании его кристаллов кислород (основной и единственный продукт термического распада) вообще не образуется, а выделяются только азот и его оксиды. Учитывая это, можно, изменяя режим обработки соли в механохимическом активаторе, например, переходя от условий, в которых преобладает трение, к условиям, в которых в основном реализуется процесс излома, осуществлять направленное регулирование его механизма.

Механизм твердофазной реакции можно изменить и путем воздействия на стадию образования новой фазы, а через нее и на стадию химического превращения. Например, дегидратация пентагидрата сульфата меди может идти либо до тригидрата, либо до моногидрата. В обычных условиях на поверхности всегда присутствуют зародыши тригидрата, и распад идет с образованием этого продукта. Если же их уничтожить, например, выдерживая кристаллы в парах воды в течение нескольких суток, последующая дегидратация идет по другому пути фазообразования, и образуется моногидрат. Подобные результаты можно получить при проведении предварительного облучения, при введении добавок и т.д.

Что может дать направленное регулирование для теории и практики химии твердого тела? Это прежде всего управление скоростью инициирования процесса путем создания (или уничтожения) при получении кристаллов и их предварительной обработке определенного вида дефектов. Еще больше возможностей откроется, если будут найдены

пути регулирования развития реакции не только на начальной, но и на последующих стадиях превращения. Говоря языком химии твердого тела, это означает переход от управления стадией зародышеобразования к управлению стадией роста зародышей. Реализация направленного регулирования на таком уровне позволит совместить стадии получения материала и формовки из него изделия в один процесс. Это послужит толчком к созданию принципиально новых, более простых и экономичных по сравнению с существующими технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Boldyrev V.V., Boulens M., Delmon B.* The Control of the Reactivity of Solids. Elsevier Sci.Publ., Amsterdam, 1979.

2. *Boldyrev V.V.* Reactivity of Solids. Journ. of Thermal Analysis. 1993. V. 40. P. 1041 – 1062.

3. *Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.П.* Химия твердого тела. М.: Знание, 1982.

4. *Болдырева Е.В.* Сиб. хим. журн. 1991. В.1 С. 41.

5. *Чупахин А.П., Болдырев В.В.* Изв. Сибирского отделения АН СССР, серия хим. наук, 1982. Т. 4. В. 2 . С. 3.

* * *

Владимир Вячеславович Болдырев, доктор химических наук, профессор, академик РАН, зав. кафедрой химии твердого тела Новосибирского государственного университета, директор Института химии твердого тела СО РАН. Лауреат Государственной премии России, президент Международной Механохимической Ассоциации при Международном Союзе по общей и прикладной химии (IUPAC). Автор 8 монографий, 480 статей.