

## РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Գ.Լ.ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет

Поступило 3.VI.1996

Изучен распад паров  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах ( $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $MgO$ ), оксидах-полупроводниках ( $ZnO$ ,  $CuO$ ) и платине. С помощью ЭПР показано образование радикалов  $OH$  и  $HO_2$  на изоляторах и анион-радикалов  $O_2^-$  на полупроводниках. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов (КМВР) показано, что во всех случаях в объем газа переходят радикалы  $HO_2$ .

Рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики разложения  $H_2O_2$ , гетерогенной генерации и гибели радикалов  $HO_2$ . Рассмотрен радикальный механизм распада  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах.

Рис.3, табл.3, библиографические ссылки 32.

В цепной теории Н.Н.Семенова [1] рассматривается возможность гетерогенного обрыва гомогенных цепей. Дальнейшие исследования показали, что на поверхности происходит не только гибель радикалов, но и другие превращения с участием радикалов. Это обстоятельство привело к пересмотру существующих представлений о химизме гетерогенных процессов. Начатые в семидесятых годах в Институте химической физики АН Армении исследования под руководством А.Б.Налбандяна по изучению механизмов гетерогенного превращения пероксидных соединений [2] (в том числе и пероксида водорода [3]) в этом аспекте занимают ведущее положение.

Если механизм гомогенного распада  $H_2O_2$  можно считать хорошо изученным, то относительно гетерогенного распада существующие в литературе данные противоречивы. Одни авторы считают [4,5], что на поверхности твердого контакта разложение  $H_2O_2$  протекает по механизму, где ведущее место занимают реакции радикалов  $OH$  и  $HO_2$ , другие [6,7] представляют процесс с участием ионов  $OH^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $O^-$  и  $O_2^-$ . Эти выводы авторов основаны на косвенных измерениях и нуждаются в доказательствах. Знание механизма гетерогенного распада пе-

роксида водорода приобретает особую актуальность еще и в связи с тем, что с помощью  $H_2O_2$  можно индуцировать и исследовать другие гетерогенно-гомогенные радикальные реакции при весьма низких температурах, некоторые из которых проявляют уникальные свойства [8].

В данной статье приводятся результаты комплексного исследования механизма гетерогенного распада паров  $H_2O_2$  на уровне молекулярных продуктов и промежуточных активных частиц.

### 1. Закономерности разложения $H_2O_2$

Эксперименты по гетерогенному распаду паров пероксида водорода осуществлялись в стеклянных реакторах на вакуумно-проточных установках [9-11]. Использовались различные по природе и активности твердые контакты, включая сравнительно пассивные стекла, оксиды-изоляторы ( $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $MgO$ ), оксиды-полупроводники ( $ZnO$ ,  $CuO$ ) и платина. Стекла (молибденовое, пирексовое и кварцевое) использовались в виде трубок ( $d=0,6$  см), платина - в виде сетки и пластинки толщиной 0,01 см, а оксиды - в виде таблеток, спрессованных из порошков. Твердые вещества были марки "х.ч.", а источником паров  $H_2O_2$  служил концентрированный до 98% жидкий водород марки "ос.ч."

В экспериментах были реализованы малые времена контакта ( $10^{-6} - 10^{-2}$  с) и низкие давления паров  $H_2O_2$  ( $P < 0,1$  кПа). Температура процесса варьировалась в пределах от комнатной до 723К. Процесс в этих условиях протекает в кинетической области [9].

Активность использованных контактов в отношении распада  $H_2O_2$  увеличивается в ряду: стекла  $< SiO_2 < \gamma-Al_2O_3 < MgO < ZnO < CuO <<$  платина. Распад пероксида на всех изученных образцах протекает по первому порядку [9,10]. Продуктами разложения являются вода и кислород. Исключение составляют те гетерогенные контакты, вещество которых вступает в непосредственную химическую реакцию с  $H_2O_2$  [8].

В ходе разложения пероксида наблюдается изменение состояния поверхности [10,11], которое ярче проявляется для оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$  при низких температурах. Кинетическая кривая разложения пероксида в этих условиях имеет автокаталитический характер (рис.1), т.е. на начальных стадиях наблюдается увеличение скорости разложения. Показано, что такое изменение связано с действием продукта реакции - воды. Малые количества воды активируют поверхность, а большие, наоборот, пассивируют ее [11]. При малых степенях заполнения молекулы воды связываются с центрами адсорбции координационной связью, а с увеличением степени заполнения - водородной связью [12]. Адсорбированная вода не покрывает поверхность равномерно и послойно, а образует кластеры толщиной 2 - 3 молекулярных диаметра [13,14]. Ядро кластеров составляют координационно-связанные молекулы воды, которые сильно протонизированы и являются активными центрами адсорбции. При больших заполнениях происходит смыкание кластеров и образуется полимолекулярная пленка воды. Судя по результатам отрицательного действия воды в области глубоких превра-

щений  $H_2O_2$  и уменьшению максимальной скорости при предварительной обработке образцов парами воды [10,11] можно полагать, что такая пленка в отношении разложения пероксида менее активна, чем изолированные кластеры. Откачка системы при температурах 350–450K приводит к удалению слабосвязанной с поверхностью воды, в результате чего разрушаются кластеры и поверхность переходит в первоначальное состояние, что и определяет обратимое изменение ее активности [11].

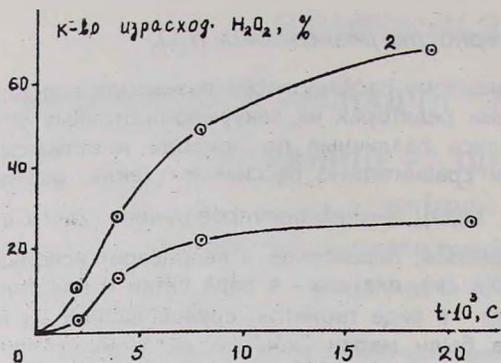


Рис.1. Кинетические кривые расходования  $H_2O_2$  на  $SiO_2(1)$  и  $\gamma-Al_2O_3(2)$  в расчете на единицу поверхности.  $T = 423K$ .

Изменение состояния поверхности под влиянием различных факторов непосредственно отражается на значении энергии активации разложения пероксида (табл.1). Например, для  $\gamma-Al_2O_3$  в области самоускорения процесса ( $t < 1 \cdot 10^{-3}$  с)  $E = 23,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а при максимальных скоростях, когда активирующее действие воды наибольшее, значение

$E$  примерно в два раза меньше и составляет 11,0 кДж·моль<sup>-1</sup>. Аналогичная картина наблюдается и для других оксидов.

Таблица 1.

Значения скорости разложения пероксида ( $W_{разл}$ ) и энергии активации ( $E$ ) на различных поверхностях при коротких и больших временах контакта ( $t$ )

T, K	$W_{разл} \cdot 10^{-17}$ , част·см <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>							
	при $t < 1 \cdot 10^{-3}$ с				при $t > 1 \cdot 10^{-3}$ с			
	стекло	$SiO_2$	$\gamma-Al_2O_3$	$MgO$	стекло	$SiO_2$	$\gamma-Al_2O_3$	$MgO$
423	0,4	1,9	5,7	2,7	0,4	11,4	20,3	11,5
473	0,6	2,6	11,1	6,9	0,6	15,8	28,8	20,3
523	0,8	3,5	18,2	17,3	0,8	19,2	39,1	34,4
573	1,0	4,3	31,6	38,4	1,0	23,0	45,4	53,2
623	1,3	5,7	46,0	57,5	1,3	28,8	53,2	76,8
$E^*$ кДж·моль <sup>-1</sup>	12,0	11,7	23,3	34,6	12,0	10,2	11,0	21,0

\* - точность измерения  $E$  здесь и дальше составляет  $\pm 0,2$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для стекол и оксидов значения энергий активации разло-

жения  $H_2O_2$  с учетом всех факторов представлены в публикациях [10,15-17].

## 2. Изучение процесса на радикальном уровне

Для решения поставленных задач относительно химизма, кинетики и механизма гетерогенного распада  $H_2O_2$ , наряду с другими физико-химическими методами анализа, широко использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Закономерности образования парамагнитных частиц на поверхности твердого тела в ходе распада на ней  $H_2O_2$  методом ЭПР изучили при комнатной температуре и при 77К. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов (КМВР) процесс изучен также в газовой фазе.

Суть метода вымораживания радикалов подробно описана в публикациях [18-20]. Специфика изучения механизма гетерогенного распада паров пероксида водорода, однако требовала осуществления ряда усовершенствований метода КМВР, среди которых наиболее важными являются:

а). разработка съемного варианта узла вымораживания радикалов, позволяющая повысить эффективность и качество проводимых исследований [10,21];

б). определение условия количественного изучения гетерогенного процесса с помощью КМВР в тех реакционных системах, где в качестве твердых контактов используются пористые и порошкообразные вещества [22];

в). выяснение возможных изменений спектральных характеристик вымороженных из газа гидропероксидных радикалов при различных условиях их стабилизации в твердой матрице (матричная среда, температура, давление в накопителе и т.д.) [23].

### 2.1. Кинетические закономерности генерации и

#### гибели радикалов $HO_2$

Благодаря указанным выше усовершенствованиям с помощью КМВР в сочетании с прибором ЭПР удалось впервые экспериментально показать, что при соприкосновении паров  $H_2O_2$  с твердыми телами в широком интервале температур (начиная от комнатной и выше) с поверхности в объем газа переходят парамагнитные частицы, которые идентифицировались как радикалы  $HO_2$  [3, 10, 15, 22-24].

Независимо от природы твердого контакта концентрация радикалов  $HO_2$  в газе растет во времени, достигая некоторого равновесного значения, которое определяется конкуренцией процессов гетерогенной генерации и их расходования (рис.2). Показано [22], что радикалы в этих условиях расходуются в основном благодаря их гетерогенной гибели. Следовательно, изменение концентрации радикалов  $HO_2$  описывается выражением:

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = W_{ген} - W_{гиб} = K_{ген}[H_2O_2] - K_{гиб}[HO_2],$$

где  $W_{ген}$ ,  $W_{гиб}$  и  $K_{ген}$ ,  $K_{гиб}$  - скорости и константы скоростей гетерогенной генерации и гибели радикалов, соответственно.

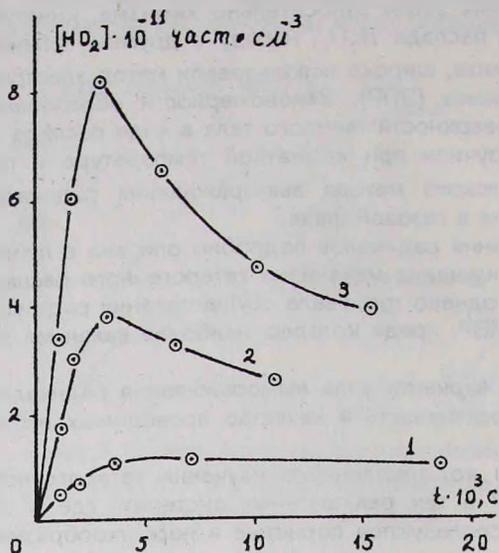


Рис.2. Кинетические кривые накопления радикалов  $HO_2$  в газовой фазе при распаде  $H_2O_2$  на  $SiO_2$  в расчете на единицу поверхности.  
 $T, K = 473(1), 523(2), 573(3)$ .

Используя экспериментально измеренные значения  $W_{разл}$  и  $[HO_2]$  при различных временах контакта, температурах и концентрациях  $H_2O_2$  и сопоставляя их с результатами решения вышепредставленного дифференциального уравнения в условиях переменного значения концентрации  $[H_2O_2]$  [26] (об этом подробно описано в публикациях [10,15,24,25]), определены кинетические характеристики гетерогенного распада пероксида водорода на различных твердых контактах, некоторые из которых

представлены в табл.2.

Таблица 2.

Значения констант скоростей разложения пероксида водорода ( $K_{разл}$ ), генерации ( $K_{ген}$ ) и гибели ( $K_{гиб}$ ) гидропероксидных радикалов на различных поверхностях.

T, K	$K_{разл}$ , см/с				$K_{ген} \cdot 10^4$ , см/с				$K_{гиб} \cdot 10^4$ , см/с			
	ст.	$SiO_2$	$\gamma-Al_2O_3$	MgO	ст.	$SiO_2$	$\gamma-Al_2O_3$	MgO	ст.	$SiO_2$	$\gamma-Al_2O_3$	MgO
473	0,3	13,6	24,7	17,4	0,5	2,7	1,6	2,1	30,3	18,3	42,3	20,9
523	0,5	16,5	33,5	29,5	1,5	13,3	10,7	10,3	44,9	19,8	51,7	32,8
573	0,6	19,8	39,0	45,7	6,0	29,0	27,7	41,4	52,3	20,4	57,6	47,9
623	0,8	24,7	45,7	65,9	12,6	43,4	82,0	11,3	54,8	27,5	68,6	78,3
$E$	12,0	10,2	11,0	21,0	52,9	51,9	70,0	74,4	7,7	8,2	6,4	20,9

$$\mu = \frac{W_{ген}}{W_{разл}} = \frac{K_{ген}}{K_{разл}}$$

Безразмерный параметр  $\mu$  - радикальный выход реакции распада  $H_2O_2$ . Его значение значительно меньше единицы. Так, при разложении  $H_2O_2$  на  $SiO_2$  при 473K  $\mu$  равняется  $1,9 \cdot 10^{-4}$ , т.е. примерно из 5000 распавшихся молекул пероксида только один радикал  $HO_2$  переходит с поверхности в объем. Повышение температуры приводит к увеличению значения  $\mu$ .

Другой, не менее важной, характеристикой процесса является вероятность гибели радикалов  $HO_2$  на поверхности ( $\gamma$ ). Зная величину  $K_{гиб}$ , по известной формуле  $\gamma = 4 \cdot K_{гиб} / U$ , где  $U$  - средняя скорость движения радикалов  $HO_2$ , можно вычислить значение  $\gamma$ . Значения  $\mu$  и  $\gamma$  для исследованных поверхностей представлены в табл.3.

Таблица 3.

Значения скорости генерации радикалов  $HO_2$  ( $W_{ген}$ ), радикального выхода ( $\mu$ ) и вероятности гибели ( $\gamma$ ) радикалов  $HO_2$  на различных поверхностях.

T, K	$W_{ген} \cdot 10^{-14}$ , част·см <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>				$\mu \cdot 10^4$				$\gamma \cdot 10^3$			
	ст.	SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ст.	SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ст.	SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
473	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	1,9	0,3	0,4	2,1	1,3	3,0	1,5
523	0,3	1,6	1,3	1,2	1,3	5,4	1,1	0,9	3,0	1,3	3,5	2,2
573	1,0	3,4	3,2	4,8	4,0	9,5	1,7	1,6	3,3	1,3	3,7	3,1
623	2,1	5,1	9,6	13,2	5,3	13,2	2,7	2,9	3,4	1,7	4,2	4,8

Представленные в табл.3 данные относительно гетерогенной гибели  $HO_2$  хорошо согласуются с результатами работ других авторов [27,28], несмотря на существенную разницу в методах получения и изучения радикалов  $HO_2$ , а также в обработке экспериментальных данных.

Таким образом, применение КМВР привело к установлению количественной взаимосвязи между закономерностями накопления радикалов в объеме газа и процессами, протекающими на поверхности твердого тела.

## 2.2. Радикалы на поверхности оксидов

Факт перехода с поверхности в объем радикалов  $HO_2$  указывает на то, что разложение  $H_2O_2$  на поверхности протекает через образование радикалов. Для получения непосредственной информации об этих частицах методом ЭПР изучено состояние поверхности в ходе распада на ней паров пероксида водорода [29]. Использовались отличающиеся по свойствам оксид-изоляторы ( $SiO_2, \gamma-Al_2O_3$ ) и оксид-полупроводник

( $ZnO$ ). Исследуемые порошки тренировались под откачкой ( $P < 0,1$  Па) в течение 1 ч. при температурах выше  $473K$ . Опыты велись в проточных условиях. После определенного времени выдержки твердого образца в среде паров  $H_2O_2$  под давлением 67Па реактор-ампула снималась из печи, помещалась в резонатор прибора ЭПР и производилось измерение при комнатной температуре или при  $77K$ .

Соприкосновение паров пероксида с  $SiO_2$  при комнатной температуре приводило к образованию на поверхности парамагнитных частиц, которые идентифицировались как радикалы  $HO_2$  [29]. Кинетика распада этих радикалов в отсутствие пероксида при различных температурах представлена на рис.3. Величина энергии активации расщепления радикалов  $HO_2$ , рассчитанная из данных рис.3, составляет примерно  $31 \text{ кДж.моль}^{-1}$ , что хорошо согласуется с литературными данными

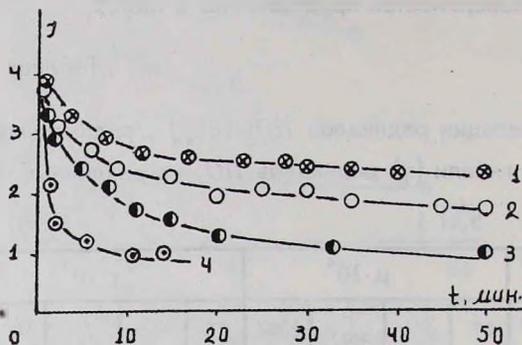


Рис.3. Кинетические кривые расщепления радикалов  $HO_2$ , адсорбированных на  $SiO_2$ .

$T, K = 333(1), 353(2), 373(3), 393(4)$ .

по рекомбинации слабосвязанных с поверхностью радикальных форм [30,31].

В аналогичных условиях разложения  $H_2O_2$  на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  регистрируется более сложный спектр. Анализ показал, что наряду с радикалами  $HO_2$  в данном случае фиксируются также радикалы  $OH$ , эффективность гибели которых значительно выше, чем у радикалов  $HO_2$ .

С помощью тяжелой воды осуществляли дейтерообмен  $HO_2$  на  $DO_2$ , сигналы ЭПР которых по своим спектральным характеристикам отличаются друг от друга. Это еще раз доказывает образование на поверхности оксидов-изоляторов радикалов  $HO_2$ .

Распад паров  $H_2O_2$  на поверхности  $ZnO$  приводит к образованию частиц, сигнал ЭПР которых аналогичен спектру анион-радикала  $O_2^-$  [32]. Так как распад пероксида на этой поверхности так же, как и в случае оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$ , сопровождается переходом в объем гидропероксидных радикалов, то в дополнение к выводам работ [6,7] нами сделано заключение о том, что на поверхности  $ZnO$  наряду с ионами образуются также радикалы  $HO_2$  [29]. Поэтому правильнее сказать, что распад пероксида на поверхности оксидов переходных металлов протекает по смешанному ионно-радикальному механизму, а не чисто ионному, как принято считать в литературе.

### 3. Вопросы механизма

Совокупность полученных данных показывает, что распад  $H_2O_2$  на различных по природе поверхностях имеет общие и отличительные особенности. Общим является то, что во всех случаях с поверхности в объем газа переходят одни и те же радикалы  $HO_2$ . Исходя из этого факта можно полагать, что независимо от природы твердого контакта хемосорбция молекул  $H_2O_2$  приводит к образованию на поверхности той или иной формы активных частиц, которые затем превращаются в радикалы  $HO_2$ .

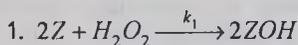
Не вдаваясь в подробности механизма образования радикалов  $HO_2$  в каждом конкретном случае, отметим лишь, что ни для каждого твердого контакта можно допустить наличие радикала  $HO_2$  на поверхности с частичным переходом в объем. Если для пассивных оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$  это не вызывает сомнения, то то же самое утверждать для более активных оксидов-полупроводников и для платины трудно, тем более, что в литературе отсутствуют такие данные.

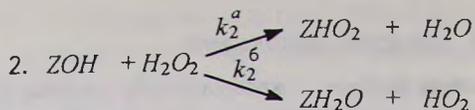
Факт наличия гетерогенной генерации радикалов для всех этих контактов с учетом вышеизложенного заставляет полагать, что образование радикалов  $HO_2$  происходит по ударному механизму, а их переход в объем осуществляется в момент образования, минуя стадию адсорбции. Подавляющая часть радикалов, конечно, и в этом случае адсорбируется на поверхности, вступая в дальнейшие реакции с другими частицами. В общем случае для всех твердых контактов процесс гетерогенной генерации радикалов  $HO_2$  можно представить по следующей схеме:



где  $A$  - адсорбированная на поверхности активная частица, образовавшаяся в результате разложения пероксида.

Распад  $H_2O_2$  на оксидах-изоляторах изучен достаточно подробно и получен богатый экспериментальный материал, что позволяет для этого случая обсудить механизм процесса более подробно. Итак, согласно измерениям ЭПР, хемосорбция молекул  $H_2O_2$  на изоляторах приводит к образованию радикалов  $OH$  и  $HO_2$  [29]. На поверхности, по-видимому, протекают различные элементарные акты с их участием, однако среди них лишь некоторые являются определяющими. Анализ показывает, что как таковыми можно рассматривать следующие:





Расчет этой схемы в стационарном режиме приводит к кинетическим уравнениям, устанавливающим связь между отдельными параметрами реакции. Так, для скоростей разложения пероксида и генерации гидропероксидных радикалов получаются выражения:

$$W_{\text{разл}} = 2K_I [\text{H}_2\text{O}_2], \quad W_{\text{ген}} = \frac{K_2^a K_I}{K_2^6} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Сопоставление полученных выражений с выведенными эмпирически формулами показывает, что коэффициенты пропорциональности в этих выражениях связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$K_{\text{разл}} = 2K_I; \quad K_{\text{ген}} = K_I \frac{K_2^a}{K_2^6}; \quad \mu = \frac{K_2^a}{2K_2^6}$$

Как следует из полученных выражений, энергия активации разложения пероксида равна  $E_1$ , а генерации гидропероксидных радикалов -  $E_{\text{ген}} = E_1 + E_2^a - E_2^6$ . Как следует из представленных в табл.2 данных,  $E_{\text{ген}}$  значительно превышает  $E_1$  (примерно от 40 до 60 кДж·моль<sup>-1</sup>).

Параметр  $\mu$ , как следует из последнего выражения, характеризуется соотношением констант скоростей актов 2а и 2б. Образовавшиеся по акту 2 радикалы  $\text{HO}_2$  либо прилипают к поверхности, либо выходят в объем. Вероятность выхода обозначим через  $\nu$ . Соответственно вероятность прилипания будет  $1-\nu$ . Константы скоростей актов 2а и 2б зависят от  $K_2$  следующим образом:

$$K_2^a = \nu K_2, \quad K_2^6 = (1-\nu)K_2$$

Следовательно, для  $\mu$  получим:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nu}{1-\nu}$$

т.е. выход радикалов  $\text{HO}_2$  определяется только отношением вероятностей отрыва и прилипания. Процессы отрыва и прилипания радикалов, в свою очередь, зависят от природы и состояния поверхности. Следовательно, выход радикалов непосредственно связан с состоянием поверхности. Сделанное заключение полностью соответствует экспериментально обнаруженным закономерностям генерации радикалов  $\text{HO}_2$  при распаде пероксида водорода на различных твердых контактах.

Не останавливаясь на других аспектах процесса, отметим, что все

наблюдаемые закономерности гетерогенного распада паров  $H_2O_2$  в рамках рассмотренного механизма получают удовлетворительное объяснение. Нет сомнений в том, что на поверхности твердого контакта, кроме указанных в схеме элементарных актов, протекают и другие, однако они не отражают основные свойства процесса.

## Ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը ֆազերի բաժանման սահմանի վրա

Գ.Լ.Գրիգորյան

Ուսումնասիրվել է  $H_2O_2$  գազօրձիների քայքայումը օքսիդ-մեկուսիչների ( $SiO_2, \gamma-Al_2O_3, MgO$ ), օքսիդ-կիսահաղորդիչների ( $ZnO, CuO$ ) եւ պլատինի վրա: ԷՊՌ մեթոդով ցույց է տրվել  $OH$  եւ  $HO_2$  ռադիկալների առաջացում մեկուսիչների եւ անիոն-ռադիկալ  $O_2^-$  առաջացում կիսահաղորդիչների վրա: Ռադիկալների ստոեցման կինետիկական եղանակով ցույց է տրվել, որ բոլոր դեպքերում զազային ծավալ են անցնում  $HO_2$  ռադիկալներ: Ուսումնասիրվել են մեկուսիչների մակերեսի վրա  $OH$  եւ  $HO_2$  ռադիկալների առաջացման եւ վախճանի, ինչպես նաեւ զազի ծավալ անցած  $HO_2$  ռադիկալների կուրսման կինետիկական օրինաչափությունները: Նաշվարկված են  $H_2O_2$ -ի քայքայման,  $HO_2$  ռադիկալների հեղեղագն առաջացման եւ վախճանի կինետիկական եւ թերմոդինամիկական բնութագրերը: Զենարկված է մեկուսիչների վրա  $H_2O_2$  քայքայման ռադիկալային մեխանիզմը:

## Radical Decomposition of Hydrogen Peroxide on the Interface

G.L. Grigorian

Decomposition of  $H_2O_2$  vapours has been studied on the oxide isolators ( $SiO_2, \gamma-Al_2O_3, MgO$ ), oxide-semiconductors ( $ZnO, CuO$ ), and platin. In conjunction with ESR method it has been shown the generation of  $OH$  and  $HO_2$  radicals on the isolators and  $O_2^-$  anion-radicals on the semiconductors. With the kinetic method of radical freezing it has been shown that, in all cases,  $HO_2$  radicals escape to the gas phase.

Kinetic regulations of generation and termination of the  $OH$  and  $HO_2$  radicals, formed in the isolator surface, and also accumulation of gas phase escaped  $HO_2$  radicals have been studied. Kinetic and thermodynamic characteristics of  $H_2O_2$  decomposition and heterogen generation and termination of  $HO_2$  radicals have been calculated.

The radical mechanism of  $H_2O_2$  decomposition on the isolators' surface has been discussed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Семенов Н.Н. - Цепные реакции. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934, 555с.
2. Налбандян А.Б., Варданян И.А. - Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, 277с.
3. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. - ДАН СССР, 1977, т.235, №2, с.381.
4. Satterfield C.N., Stein T.W. - Ind.Eng.Chem., 1957, v.49, №7, p.1173.
5. Саввин Н.Н., Мясников И.А., Гутман Э.Е., Базов В.П. - Кин. и кат., 1978, т.19, №3, с.802.

6. *Hart A.B., Mcfadyen J., Ross R.A.* - Trans.Far.Soc., 1963, v.59, №486, p.1458.
7. *Murphy B.J., Ross R.A.* - J.Chem.Soc. (A), 1968, p.2044.
8. *Григорян Г.Л.* - Гетерогенно-гомогенные радикальные реакции, индуцированные пероксидом водорода. Автореферат дисс. на соис. уч. ст. д.х.н., Киев, 1989, 44с.
9. *Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Хим.физика, 1984, т.3, №7, с.993.
10. *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1986, т.27, №6, с.1352.
11. *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1987, т.28, №5, с.1121.
12. *Кисилев В.Ф., Крылов О.В.* - Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1987, с.185.
13. *Голованова Г.Ф., Квливидзе В.И., Кисилев В.Ф.* - Связанная вода в дисперсных системах. М., МГУ, 1976, 14, с.178.
14. *Курбатов Л.Н.* - Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, с.223.
15. *Vartikyan L.A., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B.* - Oxid.Commun., 1986, v.9, №1-2, p.69.
16. *Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - ДАН СССР, 1981, т.257, №3, с.664.
17. *Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р.* - Перекись водорода. М., ИЛ, 1958, 578 с.
18. Образование и стабилизация свободных радикалов (под ред. *Басса А., Бройда Г.М.*, ИЛ, 1962, 622 с.
19. *Панфилов В.Н.* - Кин. и кат., 1964, т.5, №1, с.60.
20. *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* - Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
21. *Grigoryan G.L.* - React.Kinet.Catal.Lett., 1984, v.24, №3-4, p.301.
22. *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1985, т.26, №4, с.785.
23. *Вартикян Л.А., Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л.* - Кин. и кат., 1980, т.21, №6, с.1385.
24. *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Хим.физика, 1986, т.5, №8, с.1118.
25. *Вартикян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Арм.хим.ж., 1981, т.34, №12, с.985.
26. *Выгодский М.Я.* - Справочник по высшей математике. М., Наука, 1975, с.717.
27. *Чобанян С.А., Саркисян Э.Н.* - Хим.физика, 1983, №11, с.1533.
28. *Анцупов Е.В., Ксандопуло Г.И., Гершензон Ю.М.* - Хим.физика, 1987, т.6, №9, с.1268.
29. *Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* - Кин. и кат., 1988, т.29, №4, с.880.
30. *Казанский В.Б.* - Проблемы кинетики и катализа. М., Наука, 1968, т.12, с.36.
31. *Тавадян Л.А.* - Кин. и кат., 1983, т.24, №2, с.396.
32. *Lunsford J.U., Jayne J.P.* - J.Chem.Phys., 1966, v.44, p.1487.