УДК 544.452:546.56:546.47

# ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА В ВОЛНЕ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА

Ю. М. Михайлов<sup>1</sup>, В. В. Алёшин<sup>1</sup>, Л. В. Жемчугова<sup>1</sup>, В. С. Смирнов<sup>1</sup>, Д. Ю. Ковалёв<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН 142432 Черноголовка, kovalev@ism.ac.ru

Изучена возможность применения метода беспламенного горения гексогена в балластированных системах для получения композиционных материалов, содержащих частицы меди и цинка. Исходным энергетическим материалом служил гексоген, связующим — гексаметилендиизоцианат, прекурсорами — гидроксокарбонат меди и оксалат меди. В результате оптимизации условий беспламенного горения получены высокопористые композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы меди, оксида цинка или их смесей.

Ключевые слова: беспламенное горение, гексоген, прекурсор, медь, оксид цинка, наноразмерные частицы.

DOI 10.15372/FGV2022.9219

# ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые материалы, полученные в процессе беспламенного горения энергетических материалов и содержащие частицы переходных металлов, проявляют каталитическую активность в реакциях органического синтеза [1–3]. Так, высокопористые материалы, содержащие наноразмерные частицы никеля, активны в селективном гидрировании винилацетилена и паровой конверсии глицерина [1, 2], а содержащие частицы железа и кобальта — в синтезе углеводородов методом Фишера — Тропша [3].

Известно, что каталитические материалы на основе наноразмерных порошков меди и цинка широко используются при гидрировании диоксида углерода в метанол и превращении синтез-газа в диметиловый эфир [4–7]. Поскольку в процессе беспламенного горения получают высокопористые материалы, содержащие частицы других металлов или соединений [8], представляет несомненный интерес установить возможность применения горения для получения композиционных материалов, содержащих частицы меди и цинка.

Целью настоящей работы является исследование влияния внешних условий, природы и соотношения исходных компонентов на формирование композиционного материала, содержащего частицы меди, цинка или их смесей, в волне беспламенного горения гексогена в балластированных системах.

# ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве основного энерговыделяющего компонента был выбран циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX) марки «Г» в виде порошка с размерами частиц  $30 \div$ 60 мкм. Прекурсорами служили гидроксокарбонат меди (II) (Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и оксалат цинка (ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) марки «чда». Карбонат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) марки «чда», разлагающийся без образования твердых продуктов, использовался как охлаждающая балластирующая добавка. В качестве органического связующего применяли олигомер 1,6гексаметилендиизацианата (ГМДИ), содержащий 40 % NCO-групп, полученный согласно известной методике [9].

Исходные компоненты, состоящие из энергетического материала, неорганического прекурсора и органического связующего, в требу-

Работа выполнена по теме государственного задания ИПХФ РАН (номер гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9) и ИСМАН РАН (номер гос. регистрации 122032900050-6).

<sup>©</sup> Михайлов Ю. М., Алёшин В. В., Жемчугова Л. В., Смирнов В. С., Ковалёв Д. Ю., 2023.

емых соотношениях вручную смешивали в тефлоновой ступке при комнатной температуре в течение 10 мин. Из полученной смеси методом глухого прессования под давлением 30 МПа формировали пластичные цилиндрические образцы диметром 15 мм и высотой около 20 мм. Затем связующий олигомер отверждали в течение 2 ч при температуре 80 °C.

Для организации процесса беспламенного горения образец помещали в цилиндрический кварцевый реактор объемом около 310 мл с крышками из нержавеющей стали. Реактор продувался азотом при атмосферном давлении. Процесс экзотермического разложения гексогена инициировали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. После инициирования реакционная зона распространялась по образцу в беспламенном автоволновом режиме за счет тепла, выделяющегося при разложении гексогена. Выделяющиеся газовые продукты реакции фильтровались наружу через пористую массу твердых продуктов горения и уносились потоком азота. За ходом процесса наблюдали по распространению черной окраски продуктов превращения по зеленой (в случае гидроксокарбоната меди) или белой (в случае оксалата цинка) массе исходного образца.

Температуру в реакционной зоне горения измеряли запрессованной в образец хромельалюмелевой термопарой. Скорость распространения фронта беспламенного горения рассчитывали по времени горения образца известной высоты.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза проводили на дифрактометре АДП-2-0 на Сu  $K_{\alpha}$ -излучении. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнялся в пакете Jana2006 [10]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в [11]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки, сдвиг нуля и содержание фаз. Размер кристаллитов образующихся частиц Сu и ZnO рассчитывался по данным профильного анализа рефлексов методом Вильямсона — Холла. В качестве инструментального эталона применялся порошок LaB<sub>6</sub>(NIST SRM 660b).

Для изучения кинетики и особенностей фазовых превращений в реакционной зоне использовался метод времяразрешающей рентгеновской дифракции, позволяющий в режиме реального времени регистрировать изменения фазового состава. Методика и условия проведения экспериментов представлены в работе [12]. Время экспозиции одной дифрактограммы составляло 0.5 с.

Морфологию образцов изучали с помощью электронного сканирующего автоэмиссионного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

#### Восстановление $Cu(OH)_2CO_3$

В смеси RDX—Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—ГМДИ устойчивое беспламенное горение становится возможным при содержании энергетического компонента в исходной шихте не менее 30 %. При этом температура в зоне реакции достигала 450 °C, а скорость распространения фронта реакции 0.13 мм/с.

На дифрактограмме продуктов горения смеси 30 % RDX, 40 % Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 % карбоната аммония и 20 % ГДМИ присутствуют только рефлексы Cu (рис. 1). Средний размер областей когерентного рассеяния Cu составил  $D \approx 138$  нм.

Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции изучена динамика формирования частиц меди во фронте беспламенного горения. Установлено, что в течение нескольких секунд идет синхронное снижение интенсивности дифракционных линий гидроксокарбоната и увеличение интенсивности линий Cu (рис. 2). Можно заключить, что в реакционной зоне происходит прямое, без образования оксидов меди



Рис. 1. Дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта горения смеси RDX, Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и ГМДИ



Рис. 2. Динамика фазообразования и термограмма процесса горения смеси RDX,  $Cu(OH)_2CO_3$  и ГМДИ

формирование металлических частиц из гидроксокарбоната меди. Такая динамика восстановления меди схожа с ранее изученной динамикой восстановления серебра из его карбоната в процессе беспламенного горения [12].

#### Термическое разложение $ZnC_2O_4$

В системе RDX—ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—ГМДИ устойчивое беспламенное горение становится возможным при содержании энергетического компонента в исходной смеси не менее 37 %. Температура в зоне реакции достигает 380 °C, а скорость ее распространения 0.21 мм/с. Конденсированные продукты горения представляют собой серую пористую массу, сохраняющую форму и размеры исходного образца. На дифрактограмме продукта горения смеси 37 % RDX, 43 % ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 20 % ГДМИ присутствуют рефлексы только ZnO (рис. 3). Средний размер областей когерентного рассеяния ZnO составил  $\approx$ 9 нм. Металлический Zn отсутствует в продуктах реакции.

Повышение максимальной температуры в зоне горения до 750 °C за счет увеличения содержания гексогена в исходной смеси не привело к появлению металлического цинка в продуктах реакции. Следовательно, в условиях беспламенного горения цинк не восстанавливается, а происходит термическое разложение оксалата цинка.



Рис. 3. Дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта горения смеси RDX, ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ГМДИ

# Получение материала, содержащего смесь Cu—ZnO

В смеси RDX—Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>— ГМДИ устойчивое беспламенное горение становится возможным при содержании энергетического компонента в исходной шихте не менее 30 %. Температура в зоне реакции достигает 420 °C, а скорость распространения реакционного фронта 0.16 мм/с. Конденсированные продукты горения смеси 30 % RDX, 20 % Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 % ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 20 % ГМДИ представляют собой темную пористую массу, сохраняющую форму и размеры исходного образца. Морфология полученного материала свидетельствует о формировании в результате горения высокопористой структуры (рис. 4).



Рис. 4. Морфология продуктов горения смеси RDX,  $Cu(OH)_2CO_3$ ,  $ZnC_2O_4$  и ГДМИ



Рис. 5. Дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта горения смеси RDX, Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ГМДИ

По результатам рентгенофазового анализа в продукте в кристаллическом состоянии содержатся только фазы Cu и ZnO (рис. 5). Средний размер областей когерентного рассеяния Cu составил  $\approx 52$  нм, а ZnO  $\approx 13$  нм. Меньший размер кристаллитов Cu по сравнению с материалом, содержащим только Cu ( $\approx 138$  нм), по-видимому, связан с худшими условиями коагуляции частиц металла в присутствии наноразмерных частиц ZnO.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате беспламенного горения балластированной смеси, содержащей гидроксокарбонат меди  $Cu(OH)_2CO_3$ , происходит его полное восстановление с образованием пористого композиционного материала, содержащего только наноразмерные частицы Cu. Частицы Cu формируются непосредственно при восстановлении прекурсора без промежуточного образования оксидов меди.

В условиях беспламенного горения восстановление цинка из его оксалата не происходит. В результате образуются только наноразмерные частицы оксида цинка.

В процессе беспламенного горения балластированной смеси, включающей прекурсоры Cu и Zn, получен высокопористый композиционный материал, содержащий наноразмерные частицы Cu и ZnO. Синтезированный материал может быть проверен в качестве катализатора процесса синтеза метанола.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Михайлов Ю. М., Алениин В. В. Низкотемпературное волновое превращение энергетических материалов в балластированных конденсированных системах // Изв. РАН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60, № 9. — С. 1772–1779.
- 2. Михайлов Ю. М., Кустов Л. М., Алешин В. В., Тарасов А. Л., Леонова В. Н. Паровая конверсия глицерина на композиционных материалах, содержащих наночастицы никеля // Катализ в пром-сти. — 2011. — № 1. — С. 73–76. — DOI: 10.1134/S2070050411020115.
- 3. Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Жемчугова Л. В., Куликова М. В., Панин А. А., Сагитов С. А., Куркин В. И., Крылова А. Ю., Хаджиев С. Н. Синтез Фишера — Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наночастицы железа и кобальта // Химия и технология топлив и масел. — 2012. — № 4. — С. 3–8. — DOI: 10.1007/s10553-012-0366-8.
- 4. Porosoff M. D., Yan B., Chen J. G. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9, N 1. P. 62–73. DOI: 10.1039/c5ee02657a.
- Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei E., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into valueadded hydrocarbons // Catal. Sci. Technol. — 2017. — V. 7, N 20. — P. 4580–4598. — DOI: 10.1039/c7cy01403a.
- Zheng H., Narkhede N., Han L., Zhang H., Li Z. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: a DFT investigation on Zn-promoted Cu catalyst // Res. Chem. Intermed. — 2020. — V. 46. — P. 1749-1769. DOI:10.1007/s11164-019-04061-2.
- 7. Кипнис М. А., Волнина Э. А., Белостоцкий И. А., Левин И. С. Особенности синтеза метанольного компонента бифункционального катализатора получения диметилового эфира // Кинет. катал. — 2020. — Т. 61, № 1. — С. 134–143. — DOI: 10.31857/S0453881120010025.
- Mikhailov Yu. M., Aleshin V. V., Zhemchugova L. V., Bakeshko A. V., Kovalev D. Yu. Reduction of Mn, Cr, and V precursors in a wave of flameless RDX combustion // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2021. — V. 30, N 1. — P. 11–14. — DOI: 10.3103/S1061386221010088.
- Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузаев А. И., Батурин С. М. Исследование процесса полициклотримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата и анализ продуктов реакции методом ГПХ // Высокомолекуляр. соединения. А. — 1990. — Т. 32, № 6. — С. 1304–1308.

- Petřiček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // Z. Kristallogr. — 2014. — V. 229, N 5. — P. 345–352. — DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.
- 11. Jain A., Ong S. P., Hautier G., et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. — 2013. — V. 1, N 1. — 011002. — DOI: 10.1063/1.4812323.
- Mikhailov Yu. M., Aleshin V. V., Kolesnikova A. M., Kovalev D. Yu., Ponomarev V. I. Flameless combustion synthesis of Ni and Ag nanoparticles in ballasted systems: A time-resolved X-ray diffraction study // Propell., Explos., Pyrotech. — 2015. — V. 40, N 1. — P. 88–94. — DOI: 10.1002/prep.201400049.

Поступила в редакцию 24.08.2022. После доработки 06.09.2022. Принята к публикации 09.11.2022.